



Der richtige Weg

Ersatz von Chrom(VI)-haltigen Passivierungen auf verzinkten Stahlbändern

Peter Hülser, Zwingenberg

Auf dreiwertigem Chrom basierende Passivierungssysteme stellen eine Alternative zu Chrom(VI)-haltigen Chromatierungen dar. Die neuen Passivierungsschichten von SurTec sind härter, kratzbeständiger und hitzebeständiger. Bei gleicher Kontaktzeit ist ein identischer oder besserer Korrosionsschutz möglich.

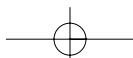
2001 hat die EU-Kommission die so genannte „End of Life Vehicles Directive“ (Altfahrerichtlinie) veröffentlicht. Diese Richtlinie verbietet ab Juli 2003 den Einsatz von Chrom(VI)-haltigen Chromatierungen in der Automobilindustrie, mit Ausnahme von Korrosionsschutzschich-

ten. Diese müssen ab Juli 2007 ebenfalls Chrom(VI)-frei sein. Auf Grund dieser Regulierung werden Automobilhersteller in Europa, Japan und den USA den Einsatz Chrom(VI)-haltiger Chromatierungen stoppen. Andere Industriezweige (Möbel, Bau, Elektro) werden folgen.

Sechswertiges Chrom ersetzen

Sechswertiges Chrom ist karzinogen, dreiwertiges und metallisches Chrom nicht. Die EU-Direktive verbietet daher nur den Einsatz von sechswertigem Chrom, jedoch nicht den von dreiwertigem oder metallischem Chrom. Die Passivierung von verzinktem Bandstahl mit Chrom(VI)-haltigen Passivierungen wird aus zwei Gründen durchgeführt: erstens, um eine signifikante Korrosionsschutzhöhen zu erzielen – dies gilt besonders für Anwendungen in der Bau- und Möbelindustrie (> 72 h Salzsprühnebeltest bis zum Beginn des Weißfrosts, DIN 50021) –, oder zweitens als temporärer Korrosionsschutz während des Transports, falls der Einsatz von Korrosionsschutzöl nicht ausreichend oder nicht möglich ist.

Das Schichtgewicht und die Schichtdicke der Passivierungen hängen stark von den Applikationsparametern ab; allgemein gilt: Je dicker die Passivierungsschicht, umso höher der Korrosions-



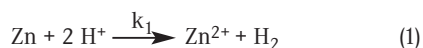
schutz. In kontinuierlichen Bandbeschichtungsanlagen werden die Gelbchromatierungen (basierend auf Chromsäure) durch Tauch-, Spritzverfahren oder ChemCoater (No-Rinse-Verfahren) mit und ohne organische Versiegelungen aufgetragen.

Alternative Ersatzsysteme müssen frei von sechswertigem Chrom sein. Die Korrosionsschutzeigenschaften und das Verhalten als Haftungsgrund für weitere Schichten müssen vergleichbar oder besser sein, das Aussehen kann verschieden sein. Auf dreiwertigem Chrom basierende Passivierungen sind seit vielen Jahren als ungiftige Systeme bekannt, sie konnten jedoch in der Vergangenheit die Korrosionsschutzanforderungen nicht erfüllen.

Die vor einigen Jahren entwickelten auf Chrom(III)basierenden Dickschichtpassivierungen können Passivierungsschichten mit gleichem oder besserem Korrosionsschutz bieten.

Dreiwertige Dickschichtpassivierungen

Sowohl bei auf sechswertigem als auch bei auf dreiwertigem Chrom basierenden Passivierungen läuft der erste Reaktionsschritt wie folgt ab:



Die saure Passivierungslösung löst das Zink an. Durch den Verbrauch von Säure steigt der pH-Wert an der Zinkoberfläche an (Bild 1).

Im Falle einer auf sechswertigem Chrom basierenden Passivierungslösung wird Cr^{6+} durch Zink und Wasserstoff (Gleichung 1) zu Cr^{3+} reduziert (Gleichung 2):

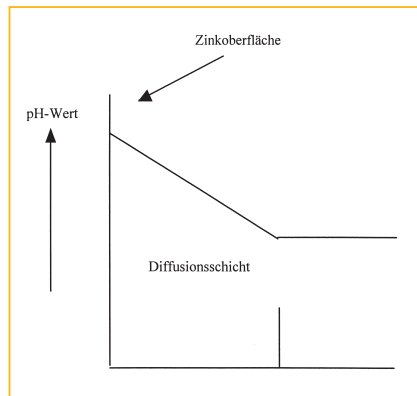
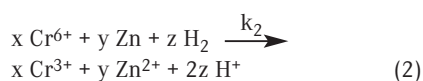


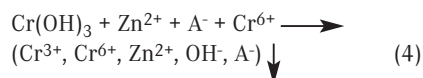
Bild 1. pH-Wert-Anstieg an der Zinkoberfläche in einer Passivierungslösung



Das Cr^{3+} -Intermediat hat zwei Reaktionsmöglichkeiten: entweder die Komplexbildung (beispielsweise Hexaaquokomplex) des dreiwertigen Chroms und Abwanderung in die Passivierungslösung oder die Ausfällung als Chromhydroxid auf Grund des pH-Anstiegs an der Zinkoberfläche wie in Bild 1 dargestellt (Gleichung 3):

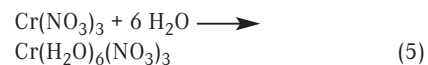


Gleichzeitig mit der Ausfällung des Chromhydroxids werden Zinkionen und die in der Lösung befindlichen Kationen und Anionen sowie das sechswertige Chrom mitgerissen und in die Schicht mit eingebaut (Gleichung 4):

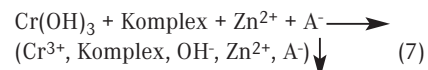
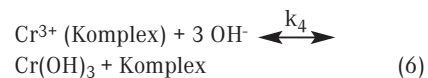


$k_1, k_3 > k_2$: Das Chrom(III)-Intermediat liegt nur in einer geringen Konzentration vor. Auch beim Chrom(VI)-haltigen Chromatierungsprozess verläuft der Reaktionsschritt zur Schichtbildung über das dreiwertige Chrom. Das Chrom(VI) wird nur beim Fällungsprozess mitgerissen und in die Schicht eingebaut.

Das Chrom(VI)/Chrom(III)-Verhältnis in der Lösung ist bei den Chrom(VI)-haltigen Chromatierungen sehr wichtig. Steigt die Chrom(III) Konzentration zu stark an, wird ein Neuanatz erforderlich. Im Gegensatz zur Chrom(VI)-haltigen Chromatierung, bei der ein dreiwertiges nicht komplexiertes Chromintermediat gebildet wird, liegt bei den auf Chrom(III) basierenden Passivierungen Chrom immer komplexiert vor, zumindest als Hexaaquokomplex (Gleichung 5):



Der Cr(III)-Komplex fällt an der Zinkoberfläche auf Grund der pH-Wert-Erhöhung (Gleichung 1, Bild 1) aus und bildet eine Passivierungsschicht wie in Gleichung 6 und 7 beschrieben:



Für die Chrom(VI)-haltigen Chromatierungen ist der reaktionsbestimmende Schritt die Bildung des Chrom(III)-Intermediates (Gleichung 2), für die Chrom(III)-haltigen Chromatierungen ist es die Reaktion des Komplexes (Gleichung 6). Dem Komplexliganden fällt eine

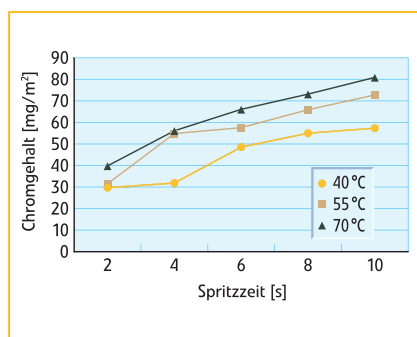


Bild 2. Schichtgewicht in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und Temperatur bei der Spritzpassivierung (keine Aktivierung vor dem Passivieren, Spülen nach dem Passivieren)

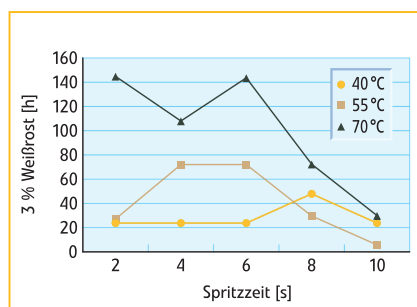


Bild 3. Korrosionsschutz (Stunden im Salzsprühschrank bis 3 Prozent Weißrost) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und Temperatur bei Spritzapplikation (keine Aktivierung vor dem Passivieren, Spülen nach dem Passivieren)

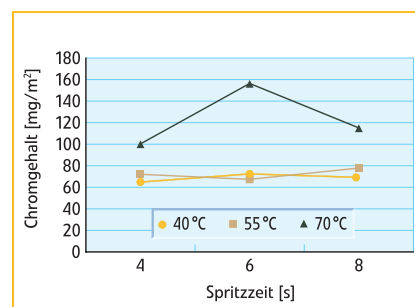


Bild 4. Schichtgewicht in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und Temperatur bei der Spritzapplikation (Aktivierung vor dem Passivieren, kein Spülen nach dem Passivieren)

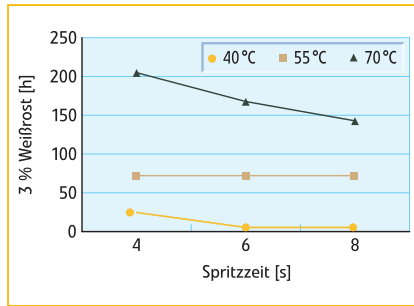


Bild 5. Korrosionsschutz in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und Temperatur bei der Spritzapplikation (Aktivierung vor dem Passivieren, kein Spülen nach dem Passivieren)

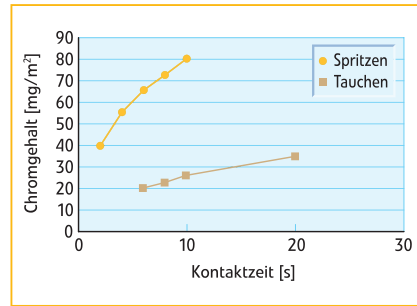


Bild 6. Schichtgewicht bei Spritz- und Tauchverfahren in Abhängigkeit von der Kontaktzeit (Temperatur 70 °C, keine Aktivierung, Spülen nach dem Passivieren)

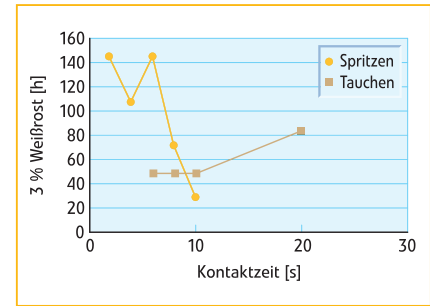


Bild 7. Korrosionsschutz bei Spritz- und Tauchverfahren in Abhängigkeit von der Kontaktzeit (Temperatur 70 °C, keine Aktivierung, Spülen nach dem Passivieren)

wichtige Rolle bei der Schichtbildung zu: Ist der Komplexligand Wasser (sehr weicher Komplex), ist die Reaktionsgeschwindigkeit (k_4 , Gleichung 6) hoch, es bildet sich eine pulvrige, schlecht haftende Passivierungsschicht.

Handelt es sich beim Komplexliganden um Fluorid (sehr starker Komplex, üblich für Dünnschichtpassivierungen, Blauchromatierungen), ist die Reaktionsgeschwindigkeit niedrig (k_4 , Gleichung 6), es bildet sich eine etwa 50 nm dünne Passivierungsschicht aus. Im Falle der Dickschichtpassivierung ist der Komplex stärker als Wasser, aber schwächer als Fluorid:

k_4 , Wasser > k_4 , Dickschichtpassivierung > k_4 , Fluorid

Das Erhöhen der Chrom(III)-Komplekonzentration und der Temperatur bewirkt eine schnellere Reaktionsgeschwin-

digkeit k_4 . Im Gegensatz zum Chrom(VI)-haltigen Chromatierungsprozess ist die Standzeit beim Chrom(III)-haltigen Chromatierungsprozess nur von Verunreinigungen wie Eisen und Kupfer abhängig.

Korrosionsschutz-Tests

Um die Eigenschaften einer Chrom(III)-haltigen Dickschichtpassivierung für die Coilbeschichtung zu testen, wurden verzinkte Stahlbleche (10 μm saurer Sulfatelektrolyt) mit den Dimensionen 21 x 15 cm² im Spritz- und Tauchverfahren passiviert. Die Passivierungslösung enthielt 12,5 Volumenprozent „SurTec 680“, die Temperatur betrug 40, 55 und 70 °C, der Prozess lief 2, 4, 6, 8 und 10 s, und der pH-Wert lag zwischen 1,6 und 1,9.

Die verzinkten Stahlbleche wurden entfettet, mit VE-Wasser gespült, im Spritz- beziehungsweise Tauchverfahren

passiviert, mit VE-Wasser erneut gespült (optional), mit einer organischen Versiegelung versehen (optional), abgepresst und getrocknet. Mit einem Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 wurden die Korrosionsschutzeigenschaften ermittelt.

Eine längere Kontaktzeit und eine höhere Temperatur der Passivierungslösung führen zu einer dickeren Passivierungsschicht bei der Spritzapplikation (Bild 2). Der Korrosionsschutz steigt mit der Temperatur (Bild 3). Bei 70 °C und einer Kontaktzeit von 2 bis 6 s wird ein hoher Korrosionsschutz (3 Prozent Weißrost) nach 120 bis 140 h erreicht. Bei 55 °C und einer Kontaktzeit von 4 bis 6 s treten im Salzsprühnebeltest 3 Prozent Weißrost erst nach 72 h auf. Bei 40 °C wird nur ein temporärer Korrosionsschutz erreicht (nach 24 h bis 3 Prozent Weißrost).

Das Schichtgewicht bei 55 bis 70 °C ist mit dem einer Gelbchromatierung mit



einem Korrosionsschutz >48 h vergleichbar. Für einen temporären Korrosionsschutz (Weißrost nach 24 h) ist das Schichtgewicht eines sechswertigen Chromatierungsprozesses geringer (5 bis 10 mg/m²) und mit der dreiwertigen Passivierung bei 40 °C vergleichbar.

Wie in Bild 2 dargestellt, erhöht sich das Schichtgewicht mit zunehmender Kontaktzeit. Der Korrosionsschutz hingegen fällt nach dem Erreichen eines Maximums wieder ab (Bild 3). Dies liegt an der steigenden Anzahl von Rissen bei dickeren Schichten.

Auf Grund einer längeren Reaktionszeit ohne Spülung (nur Abpresswalzen) ist das Schichtgewicht bei gleicher Beschichtungszeit höher (Bilder 2 und 4). Das höhere Schichtgewicht führt, außer bei 40 °C, zu einem leicht besseren Korrosionsschutz (Bild 5 im Vergleich zu Bild 3).

Auf Grund der geringeren Diffusionsschichtdicke, die durch stärkere Turbulenzen verursacht wird, führt die Spritzapplikation im Vergleich zu einer Tauchapplikation zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Das bewirkt bei kürzerer Kontaktzeit ein größeres Schichtgewicht sowie einen besseren Korrosionsschutz (Bilder 6 und 7).

Wenn nach der Passivierung kein Spülen erfolgt, erreicht man ein höheres Schichtgewicht und einen besseren Korrosionsschutz im Salzsprühnebeltest (Bilder 4 und 5).

Die Chrom(III)-haltige Passivierung benötigt im Gegensatz zu der Chrom(VI)-haltigen Passivierung Liganden, um das Chrom(III) zu komplexieren. Wenn nach der Passivierung keine Spülung erfolgt, trocknen die Liganden an der Oberfläche an und führen zu einer beschleunigten Korrosion während des Stack-Tests.

Beim Stack-Test umfasst ein Zyklus jeweils 6 h bei 20 °C und 90 Prozent relativer Luftfeuchtigkeit, 6 h bei 35 °C und 90 Prozent Luftfeuchtigkeit, 6 h bei 35 °C und 40 Prozent Luftfeuchtigkeit sowie 6 h bei 20 °C und 40 Prozent relativer Luftfeuchtigkeit. Der Test ist nach 100 Zyklen abgeschlossen.

Alle Bleche ohne dem Spülen nach der Passivierung zeigten nach 100 Zyklen Weißrost und Schwarzfärbung. Teile, die gespült wurden und eine Beschichtungstemperatur von 70 und 55 °C aufwiesen, zeigen keine Korrosion und keine Schwarzfärbung. Mit steigendem Schichtgewicht erscheint die sechswertige

Passivierung auf Grund der gelben Farbe des sechswertigen Chroms gelb (transparent-gelb). Bei der dreiwertigen Passivierung kann man mit steigender Schichtdicke ein Irisieren von Blau über Rot nach Grün beobachten. Nach dem Auftragen einer farblosen, organischen Versiegelung verschwindet die Irisierung, eine matt silberne Zinkfarbe erscheint. Außerdem lässt sich der Korrosionsschutz mit dieser organischen Versiegelung deutlich steigern.

Praxistest

Auf Grund der viel versprechenden Laborergebnisse wurde ein Versuch in einer Bandbeschichtungsanlage durchgeführt. Das verzinkte Band (vertikale Zellen) wurde nach dem Spülen einer Oberflächenkonditionierung und einer Zinkphosphatierung, gefolgt von einem erneuten Spülschritt, nicht wie gewöhnlich mit einer Chrom(VI)-haltigen Chromatierung nachbehandelt, sondern durch eine Dickschichtpassivierung mit 12,5 Volumenprozent SurTec 680 ersetzt. Nach dem Spritzen mit einer Kontaktzeit von 4 bis 5 s folgt das Abpressen, das Spülen, das Trocknen, die Anti-Fingerprint-Versiegelung und das erneute Trocknen.

Im Vergleich zu der konventionellen Chrom(VI)-haltigen Chromatierung wurde der Korrosionsschutz von 30 auf 76 h bis zu Beginn des Weißrosts im Salzsprühnebeltest gesteigert. Das Ergebnis ist eine leicht bläulich-gelbliche Oberfläche. Die Oberfläche ist heller als zuvor. Das Haftverhalten des Anti-Fingerprints blieb unverändert.

Durch den geringeren pH-Wert der Chrom(III)-haltigen Passivierung (pH 1,8) im Vergleich zu dem Chrom(VI)-haltigen Prozess (pH 4) war eine gründliche Spülung nötig, um zu verhindern, dass Passivierungslösung in die Antifingerprintlösung gerät und dort zu einer Koagulation führt.

Fazit

Die auf Chrom(III) basierende Dickschichtpassivierung führt im Vergleich zu den konventionellen Chrom(VI)-haltigen Chromatierungen bei gleicher Kontaktzeit zum identischen beziehungsweise einem höheren Korrosionsschutz. Über die Variation der Beschichtungsparameter (Kontaktzeit, Temperatur und Konzen-

tration) kann das Schichtgewicht und damit der Korrosionsschutz je nach Kundenwunsch eingestellt werden.

In Verbindung mit einer organischen Versiegelung wird die ursprüngliche Zinkfarbe erhalten und eine deutliche Steigerung des Korrosionsschutzes erreicht. Das Spülen nach der Passivierung ist notwendig, um ein Auftrocknen der Passivierungslösung zu vermeiden. Das würde ansonsten den Korrosionsschutz im Stack-Test reduzieren.

Zukünftig soll der Gehalt an auftrocknenden Salzen deutlich verringert werden, so dass die Nachbehandlung ohne Spülen erfolgen kann. Im Gegensatz zu der Chrom(VI)-haltigen Chromatierung kann das Spülwasser der Passivierung wieder zugeführt werden und minimiert damit die Ausschleppverluste. Da das Chrom(VI)/Chrom(III)-Verhältnis für einen auf Chrom(III) basierenden Passivierungsprozess nicht wichtig ist, hat die Passivierung eine deutlich längere Standzeit im Vergleich zu den Chrom(VI)-haltigen Chromatierungen.

Der Autor dieses Beitrags

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

Literatur

- 1 Peter Hülser, Rolf Jansen, Andreas Möller, Horst Hahn: Chromitierung – Ein neues, ungiftiges Verfahren zur Zinkpassivierung, Metalloberfläche 10 (1996), S. 794-797
- 2 Peter Hülser: Chromiting, chromium(VI)-free Passivation Basecoat for Deltacoil on Zinc and Zinc Alloys, International MKS-specialist conference, 4.-5. Nov. 1999

Kontakt

SurTec Deutschland GmbH
64673 Zwingenberg
Tel. 0 62 51 / 17 17 00
Fax 0 62 51 / 17 18 00
www.surtec.com