



# **Nanobasierte Konversionsschichten**

Andreas Blumenberg  
SurTec Deutschland GmbH

# Inhalt



- Historische Entwicklung
- Einbau oder Anlagerung?
- Hypothesen zur Wirkung
- Positive Nebenwirkungen
- Praktische Aspekte
- Toxikologie
- Zusammenfassung und Ausblick

# Historische Entwicklung



- nanobasierte Konversionsschichten sind seit ca. 5 Jahren für den Einsatz auf Zink- und Zinklegierungen am Markt verfügbar
  
- grundsätzlich wird in folgende Systeme eingeteilt:
  - Dünnschichtpassivierungen –  
klassische Blaupassivierungen 20-80 nm
  - Passivierungen mit mittlerer Schichtdicke –  
sog. Hochleistungspassivierungen >100 nm
  - Dickschichtpassivierungen –  
mit Schichtdicken von ca. 200-500 nm

Alle drei Systeme sind mit Siliziumdioxid-Nanopartikeln kombinierbar.

# Historische Entwicklung



- Beispiel für nanopartikelhaltige Passivierungen:



Dünnschicht-  
passivierung



Dickschicht-  
passivierung



nanopartikelhaltige  
Passivierung



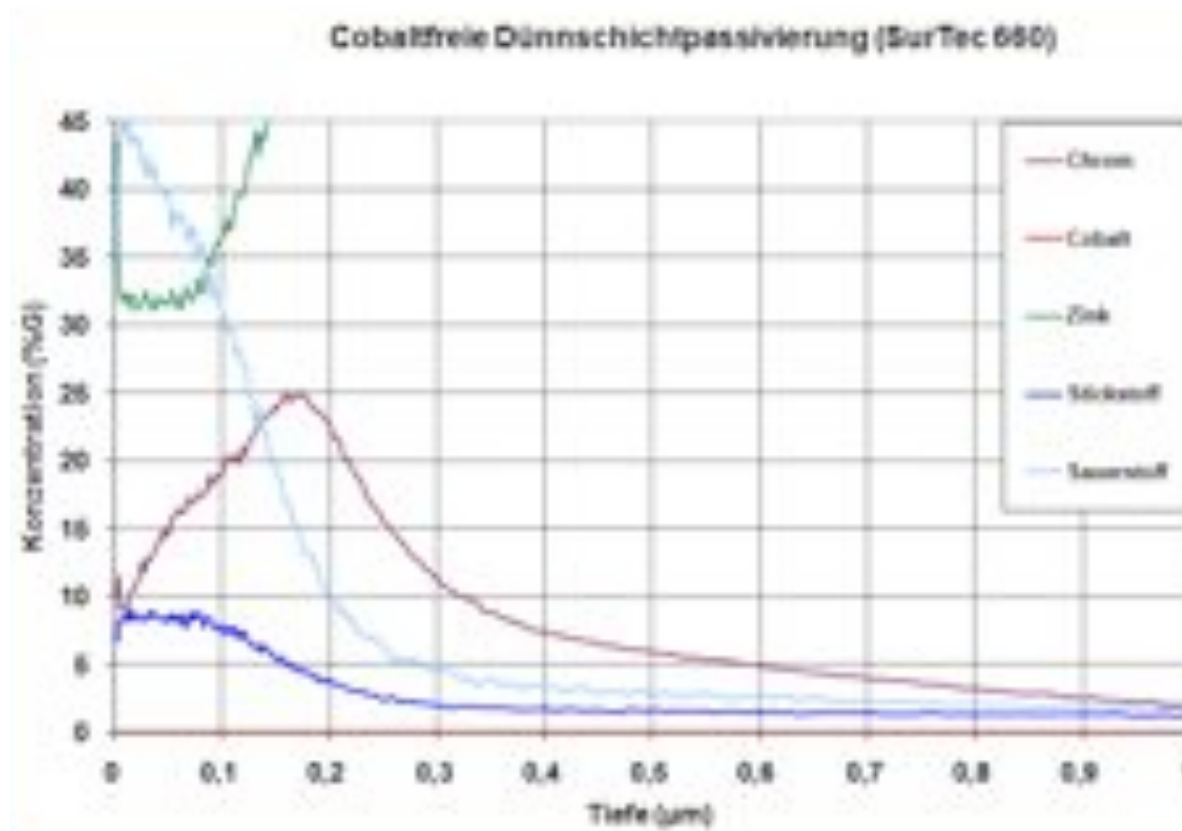
Chrom VI-haltige  
Gelbchromatierung

(Quelle: R. Venz; Galvanotechnik 96 (2005) 824)

# Einbau oder Anlagerung?



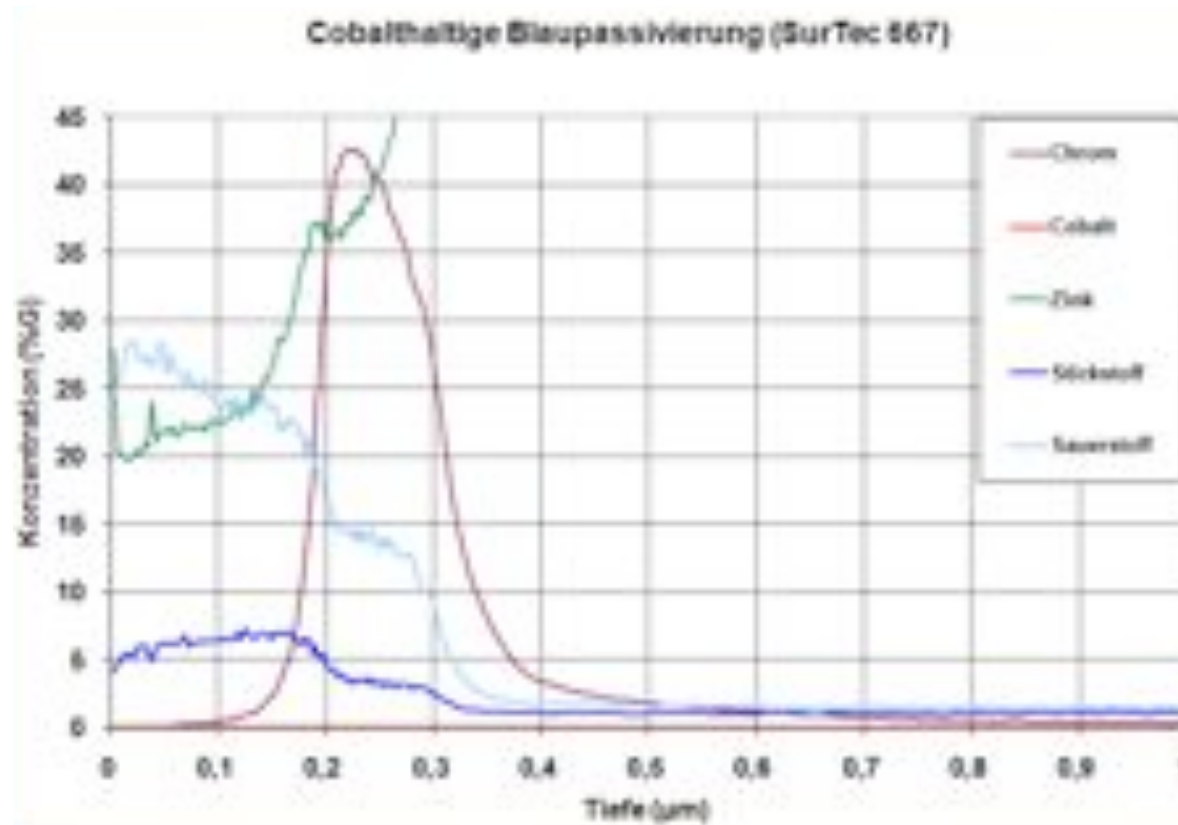
GDOES-Ergebnisse verschiedener Passivierungen



# Einbau oder Anlagerung?



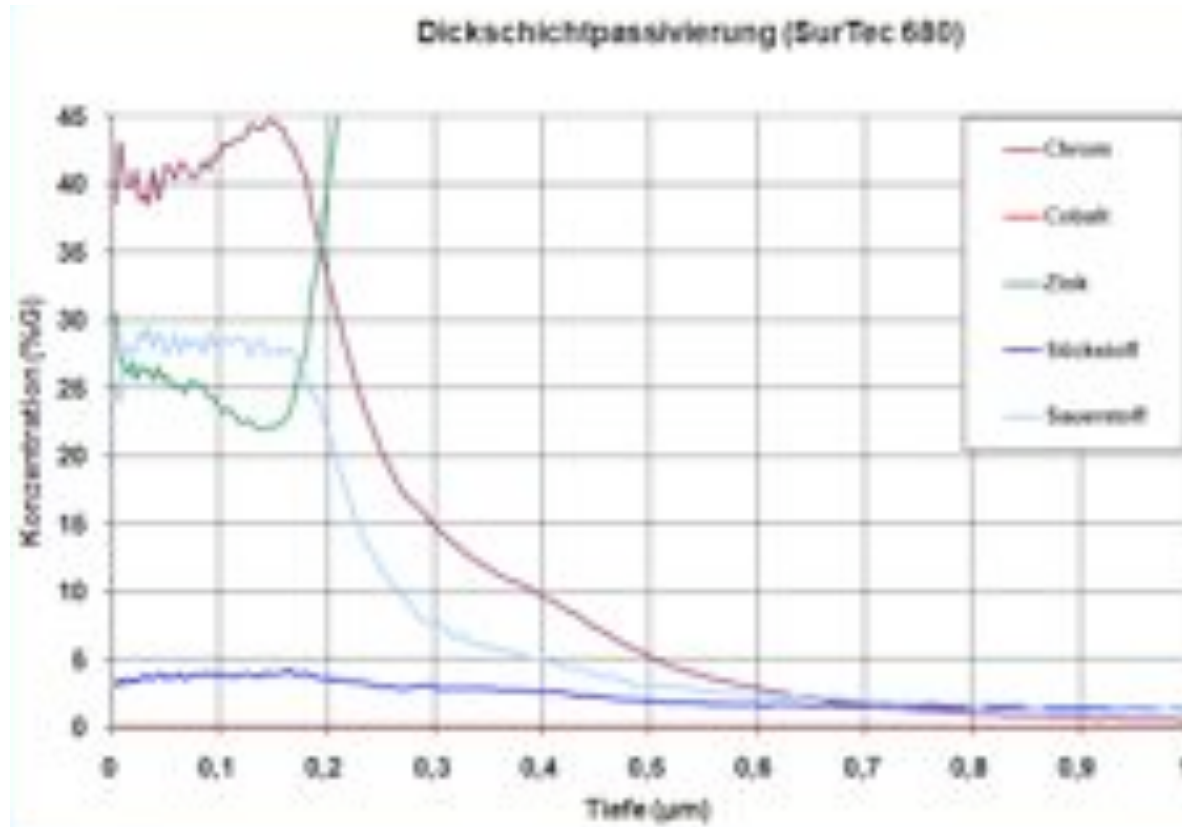
GDOES-Ergebnisse verschiedener Passivierungen



# Einbau oder Anlagerung?



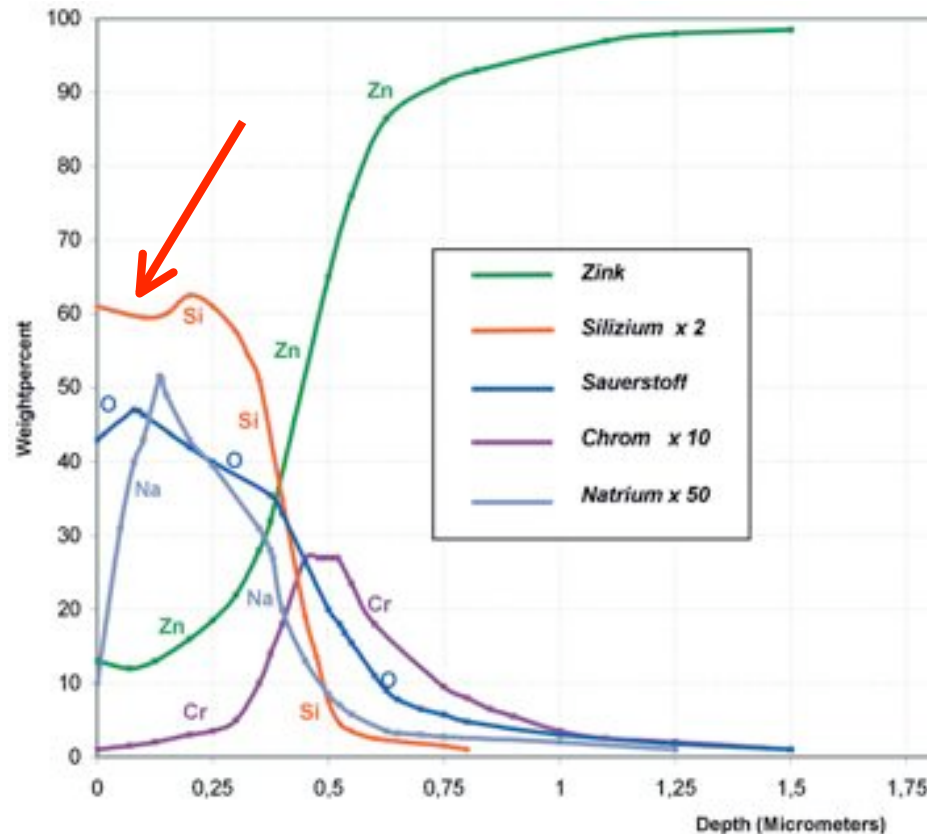
GDOES-Ergebnisse verschiedener Passivierungen



# Einbau oder Anlagerung?



GDOES-Ergebnisse verschiedener Passivierungen



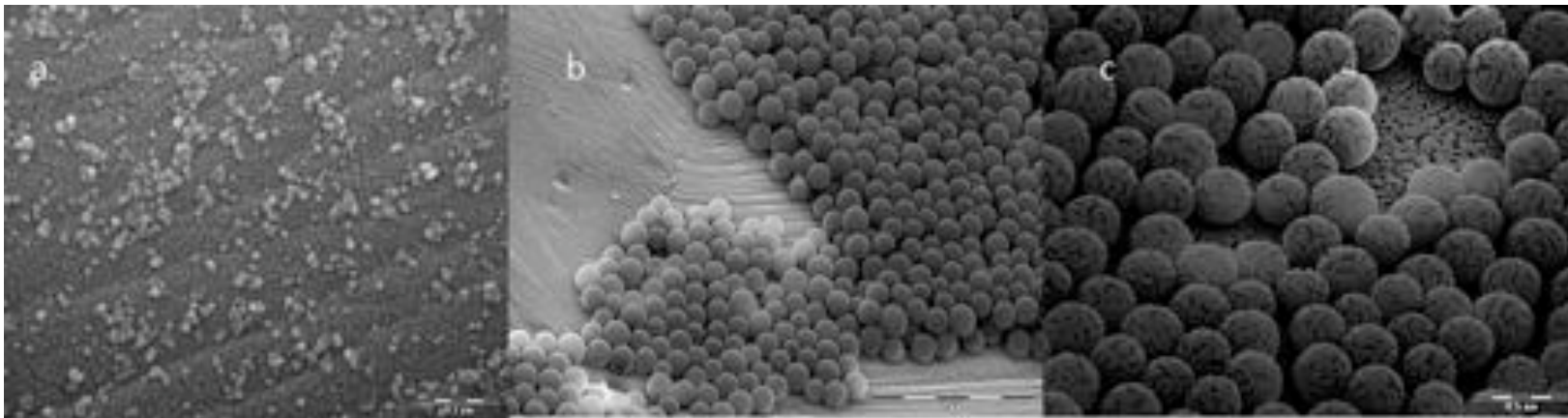
- in der äußeren Schicht ist die Si-Konzentration am höchsten
- die Silizium-Nanopartikel lagern sich oberhalb der Passivierungsschicht an
- man muß also von einer Anlagerung der SiO<sub>2</sub>-Partikel sprechen und weniger von einem Einbau

(Quelle: Prof. Dr. Ing Bertram Reinhold, Dr. Ralph Blittersdorf; Galvanotechnik (4/2007); 876-882)

# Hypothesen zur Wirkung



- Beispiel zur plastischen Vorstellung von Nanopartikeln



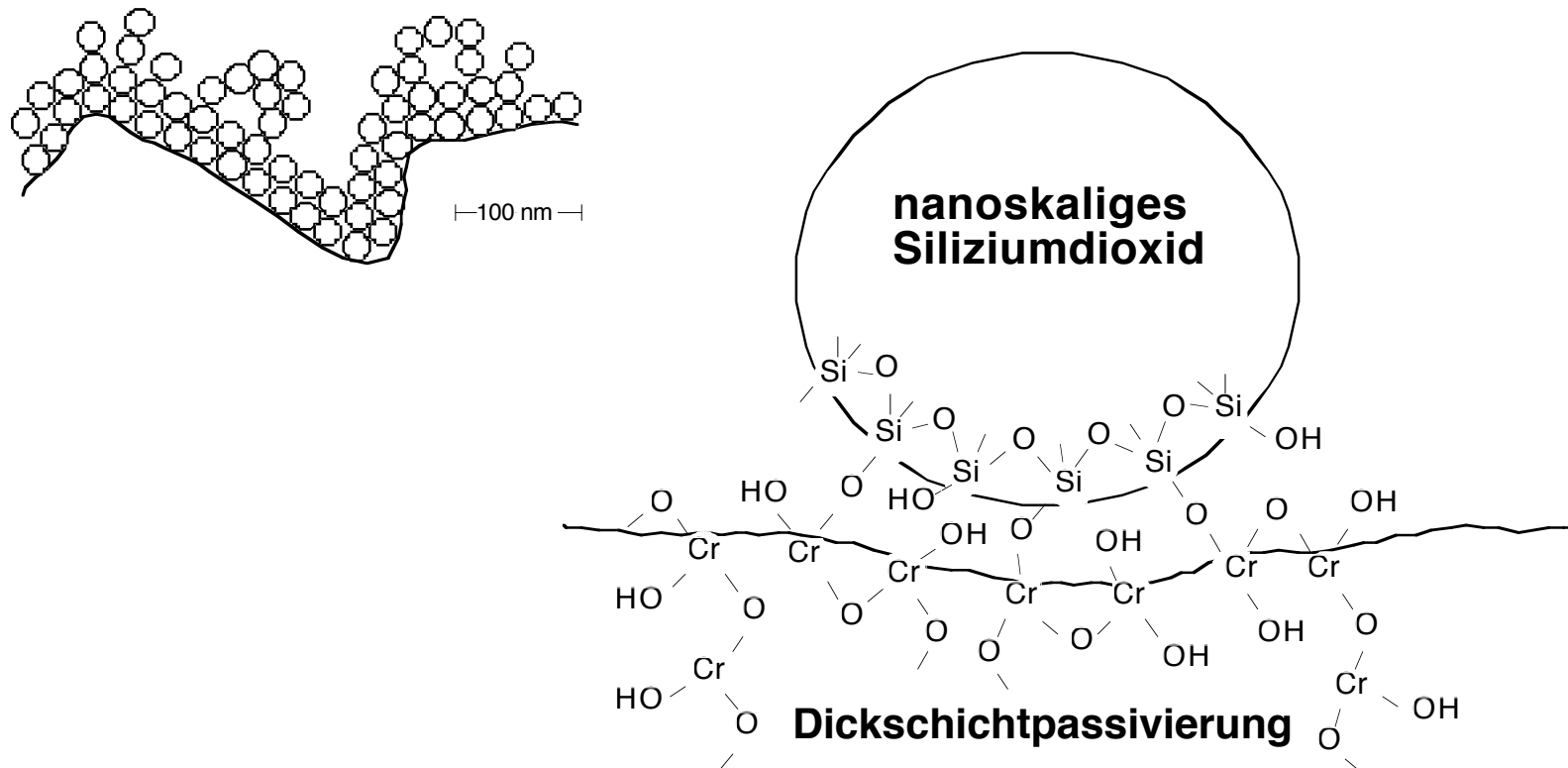
(Quelle: <http://www.uni-magdeburg.de/ivt/mvt/deutsch/forsch.html>)

Nanoskalige Partikelsysteme aus Titan(IV)-Oxid (a) und Silica (b, c)

# Hypothesen zur Wirkung



- Bindungskräfte und bildliche Darstellung des „Selbsteffekts“



# Hypothesen zur Wirkung



- sogenannter „Selbsteffekt“
  - Passivierungen mit integrierten Nanopartikeln bilden Konversionsschichten aus, die im grenzflächennahen Bereich angelagerte  $\text{SiO}_2$ -Partikel aufweisen
  - $\text{SiO}_2$ -Partikel sind aber z.B. im Vergleich zu einer Versiegelung in keiner vernetzten Matrix gebunden  
→ dadurch migrationsfähig
  - bei Beschädigung der Oberfläche können die  $\text{SiO}_2$ -Partikel durch unterschiedliche Ladungen beschädigte Oberflächen wieder „füllen“

# **Positive Nebenwirkungen Einfluss im neutralen Salzsprühnebeltest auf die Bildung "schwarzer Punkte"**

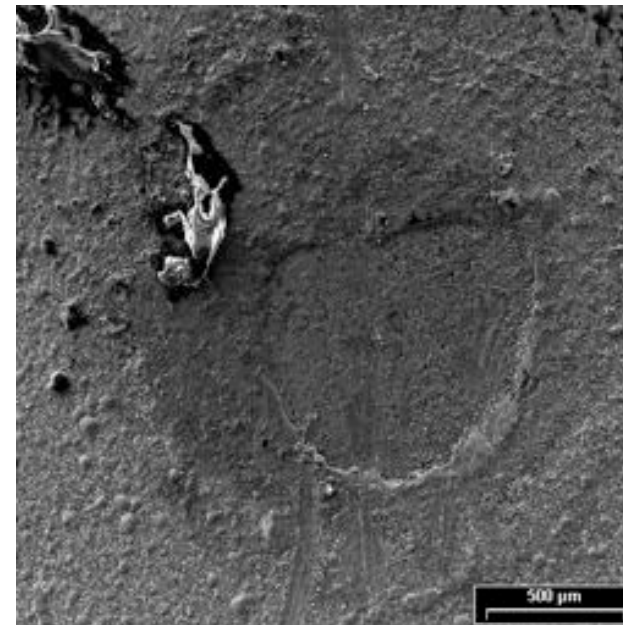


- die erzeugten nanopartikelhaltigen Konversionsschichten weisen im neutralen SST eine deutlich geringere Neigung zur Bildung von schwarzen Punkten auf → Ergebnisse aus mittlerweile sehr umfangreichen Praxiserfahrungen
- „schwarze Punkte“ sind bei der Prüfung des Korrosionsschutzes von Zink- und Zink/Eisen-Schichten im neutralem SST ein viel diskutiertes Thema

# Positive Nebenwirkungen Einfluss im neutralen Salzsprühnebeltest auf die Bildung "schwarzer Punkte"



- schwarze Punkte Nahaufnahmen:



(Quelle: R. Gensicke; Veranstaltung DGO - Hannover, 29.05.2008)

# Positive Nebenwirkungen Einfluss im neutralen Salzsprühnebeltest auf die Bildung "schwarzer Punkte"



- Was sind schwarze Punkte? Bisherige Ansätze:
  - Theorie A: Cobaltionen aus cobalthaltigen Passivierungen.  
→ schwarze Punkte tauchen auch bei  
cobaltfreien Systemen auf
  - Theorie B: Fehlstellen im Grundmaterial (Stahl) die vom  
Zink überwachsen werden, Elektrolytreste  
beinhalten können und unter Sauerstoffmangel  
unterstöchiometrische Eisen-Oxide bilden.  
(Quelle: R. Gensicke; Veranstaltung DGO - Hannover, 29.05.2008)  
→ erklärt nicht die Bildung von schwarzen Punkten auf  
Zink-Druckguss

# Positive Nebenwirkungen Einfluss im neutralen Salzsprühnebeltest auf die Bildung "schwarzer Punkte"



- Was sind schwarze Punkte? Bisherige Ansätze:
  - Theorie C: unterstöchiometrisches Zinkoxid durch mangelhafte Aktivierung oder zu lange Überhebzeiten  
(Quelle: Lionel Thiery, Frederic Raulin; Galvanotechnik 4/2007; 864-865)

Zusammenhang zwischen Theorie B und C, vermutlich unterstöchiometrische Oxide aus Fe und/oder Zn. Die Bildung dieser Oxide wird stark minimiert durch mögliche Migration von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in Fehlstellen aus dem Grundmaterial.  
→ Geringere Bildung von schwarzen Punkten

# Praktische Aspekte



- Analytik und Badüberwachung von nanopartikelhaltigen Passivierungen

	Methoden	Intervall
Konzentration (Chrom)	Per Titration, photometrisch, AAS oder ICP	1-2x wöchentlich
pH-Wert	pH-Meter (temperatur-kompensiert)	mehrmals täglich
Cobalt	AAS oder ICP	monatlich
Fremdmetalle: Zink und Eisen	AAS oder ICP	monatlich
Nanopartikel (Silizium)	AAS oder ICP	1-2x wöchentlich
Einbaurate Si in %	EDX-Analyse	monatlich

# Praktische Aspekte



- Standzeit und Koagulation
  - $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel sind in der Lösung im Prinzip nicht dauerhaft stabil → es kommt zur Koagulation der Partikel, dadurch unbrauchbar
  - die Stabilität der Nanopartikel ist von vielen Faktoren abhängig

# Praktische Aspekte

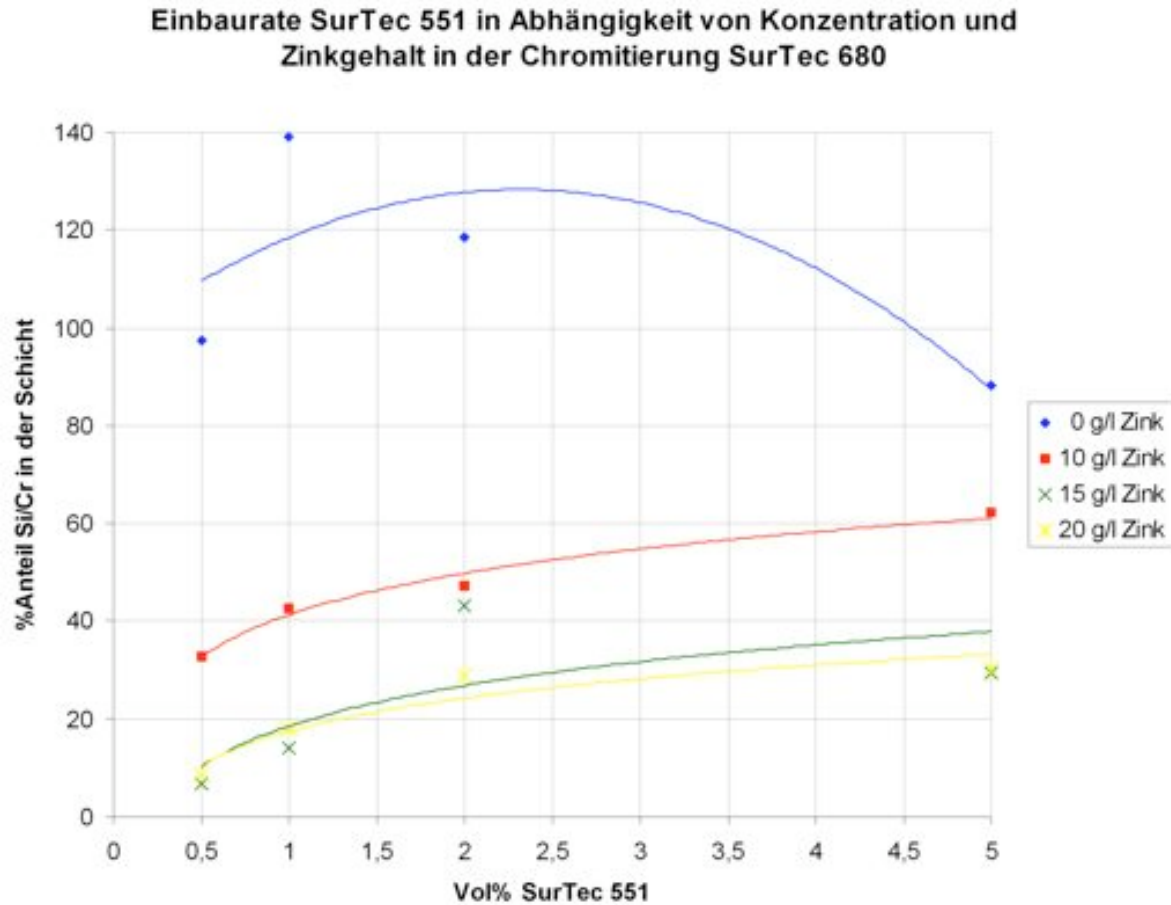


- Standzeit und Koagulation
  - folgende Faktoren beeinflussen die Koagulation:
    - primäre Einflussfaktoren:  
vorhergehendes Zinksystem,  
sauer → cyanidisch → alkalisch cyanidfrei  
Spültechnik
    - sekundäre Einflussfaktoren:  
pH-Wert, Temperatur der Lösung, diskontinuierliche Fahrweise

# Praktische Aspekte



## ■ Si-Anlagerung - Abhängigkeit vom Zinkgehalt



# Praktische Aspekte



- Anlagenausrüstung
  - gute Spültechnik nach dem Verzinken erforderlich, ideal Dreifachkaskade
  - Filtration 50-200µm
  - Dosierung optimal: 2x Dosierpumpen + automatische pH-Wert-Einstellung

# Toxikologie: Bedarf?



- von fest in Materialien eingebundenen Nanopartikeln sind laut Umweltbundesamt kaum Gefahren für Mensch und Umwelt zu erwarten
- weil die Selbstheilung jedoch auf migrationsfähigen Nanopartikeln beruht, müssen wir mehr wissen
- die englische Royal Society <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.html> empfahl 2004, die Freisetzung von Nanopartikeln zu vermeiden
- das UBA gründete 2005 einen Arbeitskreis, der sich mit den Chancen und Risiken der neuen Technologie auseinandersetzt
- Projekte wie NANORISK (<http://www.environmentaldefense.org>) und NANOCARE ([www.nanopartikel.info](http://www.nanopartikel.info)) tragen Informationen und Ergebnisse zusammen und fördern die Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden

# Toxikologie: Ergebnisse?



- Nanopartikel haben etwa die gleiche Größe wie die Eiweißmoleküle einer Zelle, sind daher membrangängig und können von der Zelle aufgenommen werden → Was geschieht dann in dieser Zelle?
  
- die Schweizer EMPA (Eidgenössische Materialprüfungsanstalt) hat u.a. menschliche Lungenzellen auf ihre Reaktion auf Nanopartikel untersucht:
  - Eisen- und Zinkoxid verändern die Lungenzellen stark
  - Tricalciumphosphat und Siliziumdioxid\* sind relativ gut verträglich
  - Titandioxid, Cer- und Zirkonoxide beeinträchtigen zumindest kurzfristig den Zellstoffwechsel
  - Agglomerate dieser Nanopartikel waren kaum reaktiv
  
- Nanoröhren jedoch bilden nadelförmige Agglomerate, die in Aussehen und Wirkung Asbestfasern gleichen

\* (siehe auch: Jimenez, A. und Wojczykowski, K.; „JOURNAL of Electrochemistry and Plating Technology 1/2008; 39-46)

# Zusammenfassung und Ausblick



- Nanopartikelhaltige Passivierungen
  - Chance zur Verbesserung der Prozesssicherheit  
z.B. bei der Beschichtung geometrische schwieriger Massenteile
  - zur Erreichung der Forderungen der Automobilindustrie auf Zink und Zink-Legierungen in der Regel nicht erforderlich
  - kann bei Einsatz auf galvanischen Zinkschichten eine günstigere Alternative für Zinklegierungen darstellen  
→ Kompromiss aus Korrosionsbeständigkeit und Kosten
  - der Einsatz von Nanopartikeln sollte unter ökologischen und ökonomischen Kriterien genauestens abgewägt werden



**Vielen Dank!**