

# **Chromitierung, chrom(VI)-freier Passivierungsuntergrund für Deltacoll auf Zink- und Zinklegierungen**

**P. Hülser  
SurTec GmbH  
Untergasse 47  
65468 Trebur, Deutschland**

## **1. Einleitung**

Die Chromatierung verzinkter Oberflächen ist schon seit mehreren Jahrzehnten (erste Patentanmeldung 1936 an E.J. Wilhelm) ein gängiges Korrosionsschutzverfahren.

Durch die zusätzliche Passivierung galvanisch erzeugter Zink- bzw. Zinklegierungsschichten lässt sich eine bedeutend größere Passivität der Metalloberfläche gegenüber äußeren korrosiven Einflüssen erreichen. Die genaue Korrosionsschutzwirkung ist aber immer noch nicht eindeutig geklärt. Es wird angenommen, dass die relativ dicke Schicht (bis zu mehrere hundert Nanometer) aus Chrom(III)-hydroxid eine Barrierewirkung gegen äußere korrodierend wirkende Substanzen ausübt. Außerdem bewirkt eingebautes sechswertiges Chrom einen Selbstheilungseffekt, indem es zu verletzten Stellen diffundiert und dort über Reduktionsprozesse eine Wiederherstellung der Schutzschicht bewirkt.

Aufgrund seiner stark karzinogenen Wirkung werden das Chrom(VI) und damit auch konventionell erzeugte Chromatierungen aus dem öffentlichen Leben verschwinden und durch weniger kritische Komponenten ersetzt werden.

Namhafte Automobilhersteller wie GM verbieten in ihren Spezifikationen den Einsatz von chrom(VI)-haltigen Passiverungen ab dem Jahr 2002; die "End of Life Vehicles" Direktive des Europäischen Parlaments verbietet den Einsatz bzw. reguliert die eingesetzte Menge nach dem 1. Januar 2005.

Es besteht demnach Handlungsbedarf, eine chrom(VI)-freie Passivierung als Ersatz der konventionellen Chromatierungen (hauptsächlich der Gelbchromatierung) zu finden.

In Tabelle 1. sind die heute üblichen Chromatierungsverfahren aufgelistet. Mit Ausnahme der dreiwertigen Blauchromatierung, die bei dünner Schichtdicke einen schlechten Korrosionsschutz aufweist, enthalten alle anderen Verfahren sechswertiges Chrom. Es zeigt sich, dass der Korrosionsschutz mit der Schichtdicke ansteigt.

Typ	Chrom (VI) in der Chromatschicht in mg/m <sup>2</sup>	Schichtdicke in nm	Korrosionsschutz im Salzsprühtest in h bis Erstangriff **2
Blau (dreiwertig) *1	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

\*1 sechswertige Blauchromatierungsverfahren sind veraltet und werden hier nicht berücksichtigt

\*\*2 unverletzte Chromatschichten ohne zusätzliche Hilfsmittel wie Versiegelungen, Wachse und andere

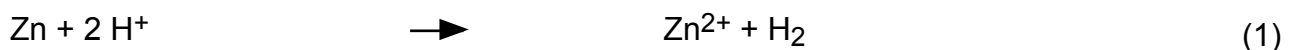
Tabelle 1. Chromatierungsverfahren für Zink nach dem Stand der Technik

## 2. Chromitierung; Chrom(VI)-freier Ersatz für eine Gelbchromatierung

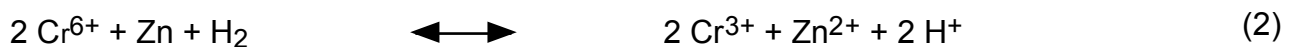
Dreiwertiges Chrom ist nicht karzinogen und es gibt keine Bestrebungen, es als Passivierung zu verbieten. Es bietet demnach eine gute Grundlage als Chrom(VI)-ersatz, zumal es gegenüber neuen Verfahren den Vorteil hat, dass es bezüglich seiner Umweltgefährdung hinreichend untersucht wurde.

Bis heute gelang es jedoch nicht, auf Basis dreiwertiger Chromatierung einen Korrosionsschutz vergleichbar mit einer Gelbchromatierung zu erzielen, was in erster Linie an den dünneren Schichten liegt.

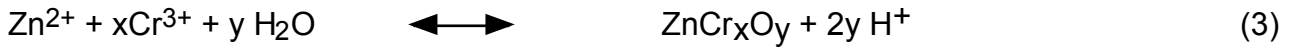
Beachtet man die Reaktionsgleichung, die zur Bildung einer Chromatierungsschicht führt, so ist der erste Schritt ein Säureangriff auf elementares Zink in der Passivierungslösung:



Der Protonenverbrauch führt zu einem Anstieg des pH-Wertes an der Oberfläche.



Dieses Cr(III)-Intermediate reagiert, bevor es einen stabilen Komplex bilden kann, aufgrund des pH-Anstieges an der Oberfläche zu einer unlöslichen Zink/Chrom-Oxidschicht.



Hierbei wird Cr(VI) mit in die Schicht eingebaut.

Bei einer dreiwertigen Chromatierung entfällt Reaktionschritt (2). Da dreiwertiges Chrom jedoch in Lösung immer in stabilen Komplexen vorliegt, verläuft Reaktion (3) deutlich langsamer als bei einer sechswertigen Passivierung. Bei der Chromitierung gelang es nun erstmals durch die Wahl geeigneter Verfahrensparameter sowie die Wahl eines geeigneten Chrom(III)-komplexes, eine Schichtdicke vergleichbar mit einer Gelbchromatierung zu erzielen (Bild 1-3).

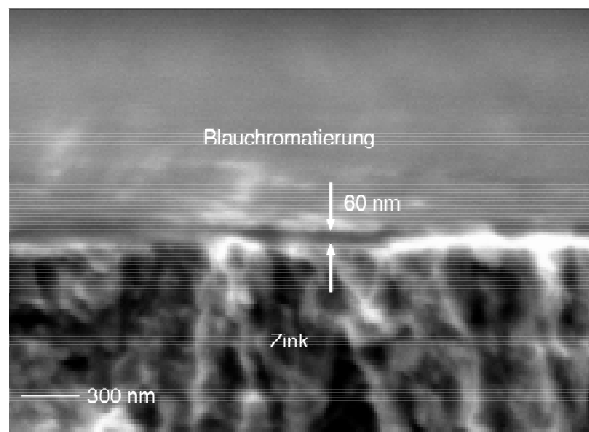


Bild 1. Bruchkante eines glanzverzinkten und dreiwertig blauchromatierten Stahlblechs bei 40.000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Blauchromatierung = 60 nm

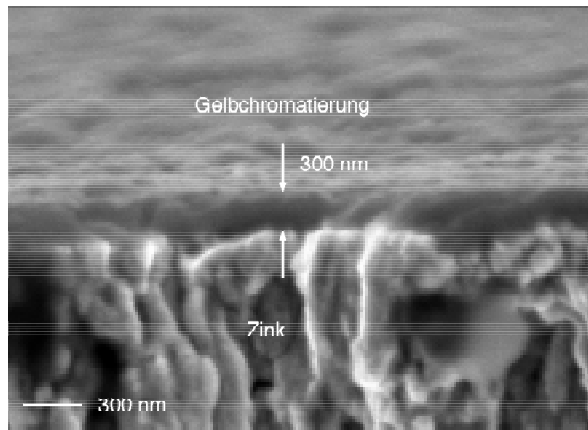


Bild 2. Bruchkante eines glanzverzinkten und sechswertig gelbchromatierten Stahlblechs bei 40.000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Gelbchromatierung = 300 nm

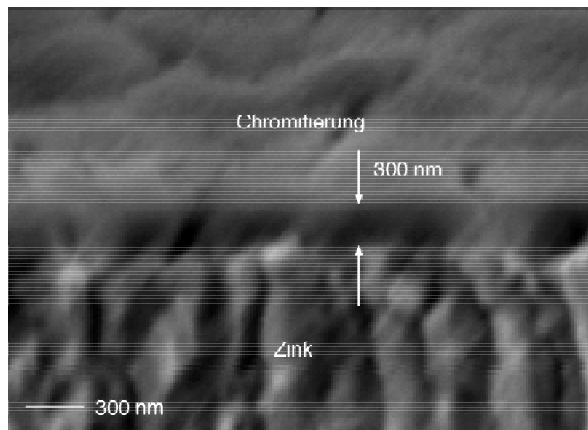


Bild 3. Bruchkante eines glanzverzinkten und chromitierten Stahlblechs bei 40.000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Chromitierung = 300 nm

Da die Chromitierung kein Chrom(VI) enthält, jedoch deutlich dicker als eine Blaupassivierung ist, erscheint sie grün (Bild 4).



Bild 4.            Gelbchromatierung            Chromitierung            Blauchromatierung

Es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine Körperfarbe, sondern um eine Interferenzfarbe, die nach Auftragen einer weiteren transparenten Passivierungsschicht (organisch) ihre Farbe fast komplett einbüßt (Bild 5).



Bild 5.            Chromitiertes (links) und mit ein mit organischer Schutzschicht (SurTec 555, rechts) versehenes Bauteil

Der Korrosionsschutz ist vergleichbar mit einer Gelbchromatierung (s. Abb. 1).

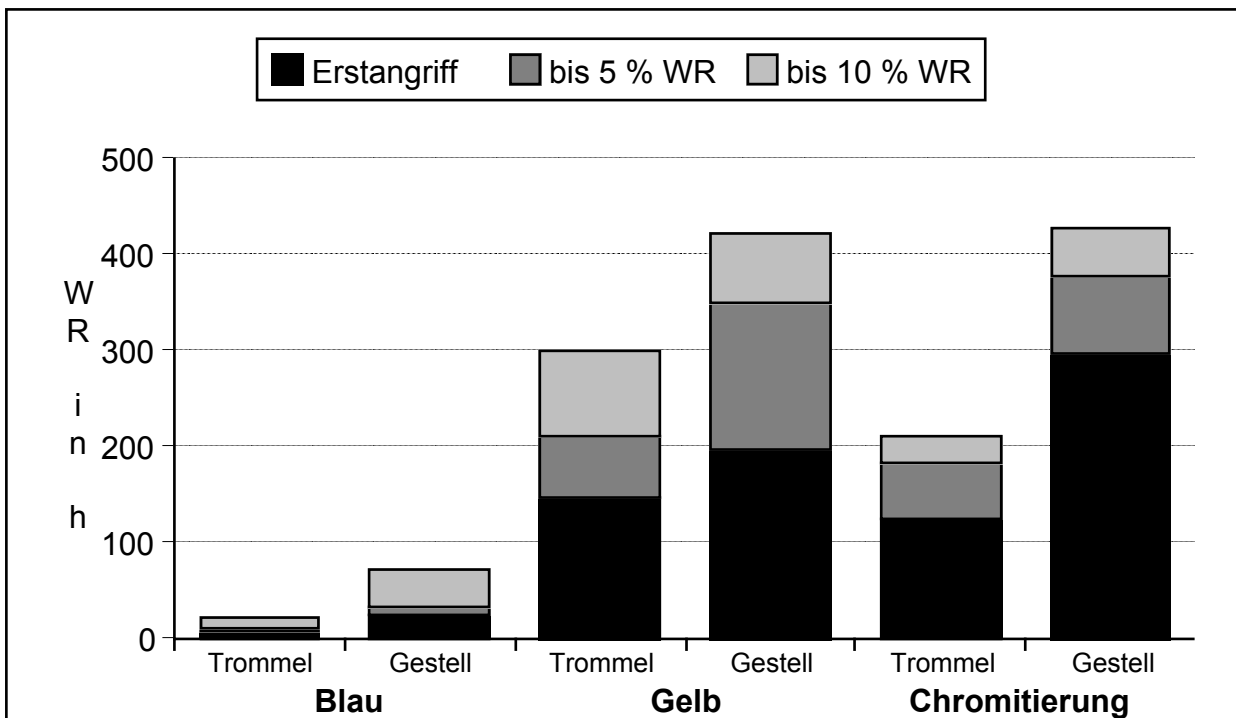


Abb. 1: Korrosionsschutz von Blau- und Gelbchromatierung im Vergleich zur Chromitierung (Neutraler Salzsprühtest)

Die Chromitierung eignet sich ohne Modifikation (ggf. leichte Veränderung der Verfahrensparameter) auch zur Passivierung von Zn/Ni (Ni 6-8, sowie 11-13 %), Zn/Fe (Fe 0,5 %), sowie Zn/Co (Co 0,5 %). Der Korrosionsschutz ist dabei zum Teil besser als auf reinem Zink (siehe Abb. 2).

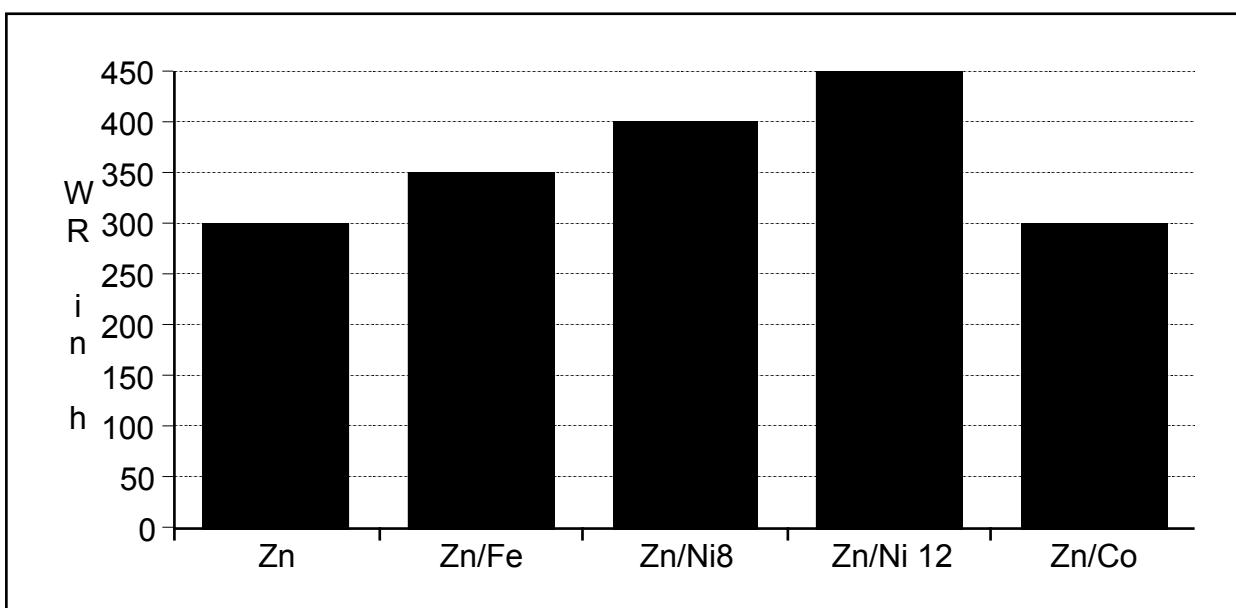


Abb. 2: Korrosionsschutz der Chromitierung bei verschiedenen Legierungen, Beginn Weissrost

Die Chromitierung ist härter und weniger wasserhaltig als eine Gelbchromatierung. Bei Wärmebehandlung (Wasserstoffversprödung) bilden sich demnach deutlich kleinere und weniger Risse als bei einer Gelbchromatierung. Das führt zu einem nur geringem Korrosionsschutzverlust nach der Wärmebehandlung im Gegensatz zu einer Gelbchromatierung, die ihren Korrosionsschutz fast komplett einbüßt (Tabelle 2).

	Gelbchromatierung		Chromitierung	
	% WR	% RR	%WR	%RR
keine Wärmebehandlung	5	0	5	0
1 h 120 °C	15	0	5	0
1 h 150 °C	50	5	5	0
1 h 200 °C	100	20	5	0
2 h 200 °C	100	30	5	0

Tabelle 2. Vergleich Weissrost (WR) und Rotrost (RR) zwischen Gelbchromatierung und Chromitierung nach 240 h Salzsprühtest und verschiedenen Wärmevorbehandlungen

### **Chromitierung in Kombination mit Deltacoll, Schwarze Schichten**

Die oben beschriebenen Eigenschaften (Korrosionsbeständigkeit, Chrom(VI)-freiheit sowie Beständigkeit bei Wärmebehandlung) machen die Chromitierung zu einem idealen Untergrund für Deltacoll. Dies ermöglicht neben einer deutlichen Korrosionsschutzausweitung auch die Herstellung der in der Automobilindustrie stark nachgefragten schwarzen Schichten mit einem sehr guten Korrosionsschutz (Abb. 3).

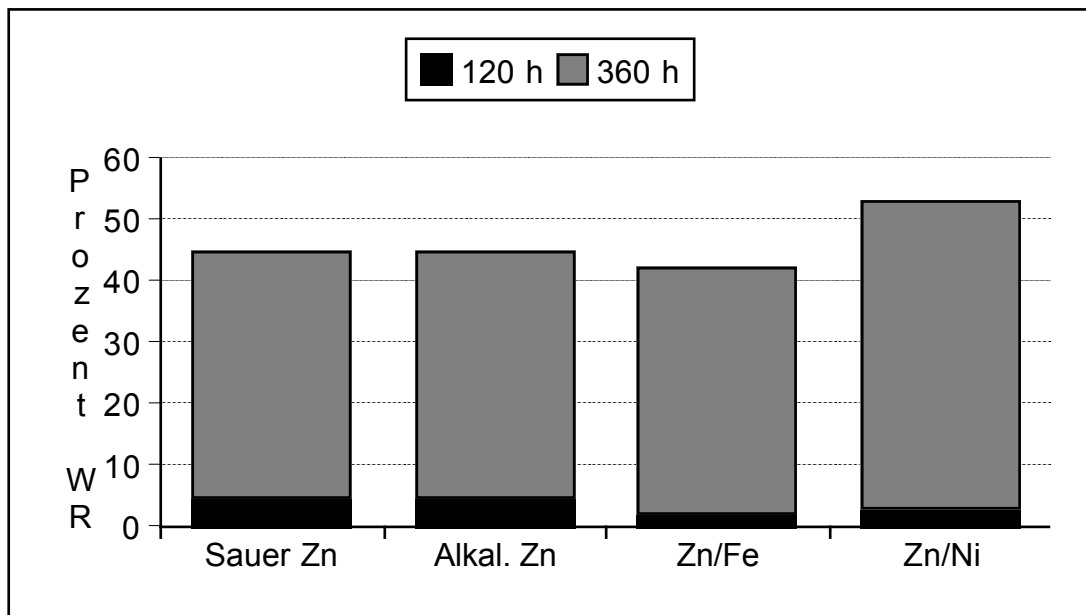


Abb 3. Korrosionsschutz von Deltacoll 80 (Schwarz) beschichteten chromitierten Zink- und Zinklegierungen unter Verwendung eines Gleitmittels.  
Temperaturbelastung vor der Prüfung: 1 h bei 150 °C

Die GME 00252 schreibt eine Weissrostbildung <10 % nach 120 h und keinen Rotrost nach 360 h Salzsprühtest vor. Das wurde in allen Fällen erreicht.

Da die Chromitierung auf Zink einen zu hellen Untergrund für eine einmalige Deltacoll Schwarzbeschichtung liefert, eignen sich hierfür Zn/Fe-Legierungen (grauer Farbton, Bild 6) am besten.



Bild 6. Zn/Fe chromitierte mit und ohne Deltacoll (Schwarz) beschichtete Schrauben

#### 4. Ausblick

Da die Chromitierung eine andere Farbgebung hat als eine Gelbchromatierung, kann sie diese in der Praxis nicht ohne weiteres ersetzen, da sonst gegen geltende Spezifizierungen verstoßen würde.

Einige Automobilfirmen haben ihre Spezifikation bereits hinsichtlich einer gelb-grünlichen chrom(VI)-freien Passivierung verändert, andere befinden sich auf dem Weg dorthin.

In Zusammenhang mit Deltacoll wird in naher Zukunft ein Praxistest bei einer Lohngalvanik mit Zn/Fe chromitierten und Deltacoll Schwarz (ebenfalls chrom(VI)-frei) beschichteten Schraube durchgeführt, die anschließend bei einem Automobilhersteller getestet werden sollen.