

Rolf Jansen und
Patricia Preikschat, Trebur

Optimierter Korrosionsschutz

Praxisbeispiele für das Schichtsystem Zink,
Passivierung und Nachbehandlung

Zink und Chromatierungen sind der traditionelle Korrosionsschutz für Stahl. Derzeit werden alternative Beschichtungen gesucht, die eine höhere Korrosions- und Hitzebeständigkeit bieten. Gleichzeitig gerät Chrom(VI) und damit unter anderem die Chromatierung unter Beschuß.

Das Schichtsystem aus alkalischer Verzinkung neuer Generation und Chromitierung erfüllt die drei Anforderungen und kann zur weiteren Verbesserung spezifisch nachbehandelt werden.

Optimized Corrosion Protection. Zinc and chromates are the traditional corrosion protection for steel. Currently alternative coatings are sought after, providing a higher corrosion and heat resistance. In the meantime, hexavalent chromium and consequently chromates are under attack. The layer system consisting of alkaline zinc of the new generation and Chromiting fulfills all of the three requirements and can be specifically posttreated for further improvement.

Stahl wird verzinkt, um ihn vor korrosiven Umwelteinflüssen zu schützen. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, daß es noch unedler ist als das Grundmetall und deshalb den korrosiven Angriff zunächst ausschließlich auf sich zieht: es fungiert als Opferanode. Solange eine deckende Zinkschicht vorhanden ist, bleibt das Grundmetall kathodisch vor Korrosion geschützt und die Funktionalität des Bauteils erhalten.

Je dicker die Zinkschicht, um so länger währt der Korrosionsschutz. So liegt die Beständigkeit von nicht chromatierem Zink im Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 SS bis zum Auftreten von Rotrost bei circa 15 Stunden je Mikrometer Schichtdicke. Bei der elektrolytischen Verzinkung kommt es generell zu Schichtdickenunterschieden; die Schichtdicke an Kanten und hervorstehenden Stellen ist größer als in der Teilemitte und in Vertiefungen. Naturgemäß bricht der Korrosionsschutz des Zinks an seiner dünnsten Stelle zuerst zusammen. Auch Fremdmetalle beeinflussen den Korrosionsschutz der Zinkschicht; Eisen, Nickel und Cobalt werden deshalb als Legierungsbestandteile gezielt zur Verbesserung eingesetzt.

Das Zink wird seinerseits durch die Passivierung (in der Regel eine Chromatierung) vor korrosivem Angriff geschützt. Je dicker, dichter und chemisch beständiger die Chromatschicht, um so besser ist ihre Barrierewirkung. Eine Nachbehandlung stabilisiert und verstärkt die Chromatierung beziehungsweise erzeugt eine zusätzliche Schutzschicht.

Neue Anforderungen

Seit einiger Zeit ist (nicht nur) die Automobilindustrie dabei, Zink durch andere Beschichtungen zu ersetzen oder zumindest nach praktikablen Alternativen zu suchen. Der Grund hierfür liegt in spezifischen Beschränkungen herkömmlicher Systeme (Tabelle 1). Die aktuell diskutierten Alternativen sind Zinklegierungen (Zink/Nickel, Zink/Eisen, Zink/Cobalt), die allerdings noch mit chrom(VI)-haltigen Lösungen passiviert werden, oder kombinierte Pigment/Binder-Beschichtungen, die spezielle Anlagentechnik und Einbrennverfahren erfordern und ebenfalls meist noch Chrom(VI) enthalten.

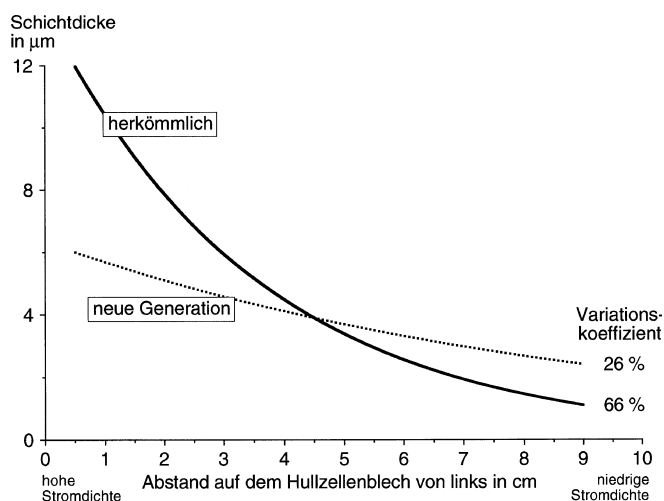


Bild 1. Schichtdickenunterschiede ausgedrückt als Variationskoeffizient bei der herkömmlichen Verzinkung im Vergleich zur neuen cyanidfreien alkalischen Verzinkung

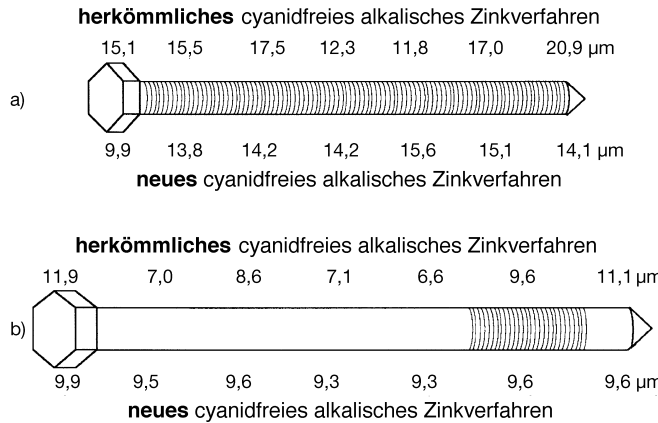


Bild 2. Schichtdickenverteilung auf Schrauben: a) Stell-schrauben M8x100 und b) Schaftschrauben M10x125

Zudem arbeitet die Europäische Union derzeit an einer Direktive für Automobile am Ende ihrer Nutzung („End of Life Vehicles“). Hiernach soll sechswertiges Chrom in europäischen Automobilen bereits ab dem 1. 1. 2002 verboten sein. Der Entwurf besagt:

- Pflicht zur Vermeidung, Wiederverwendung, stofflichen Verwertung von Müll,
- Herstellerverantwortung,
- Regelwerk für Demontage, Wiederverwendung und Recycling von Autoteilen,
- Fahrzeuge im EU-Markt müssen ab 1. 1. 2002 frei sein von Blei, Quecksilber, Cadmium, Chrom(VI) und PVC,
- letzter Nutzer sollte das Fahrzeug kostenlos und korrekt entsorgen können,
- Zerstörungszertifikate als Bestätigung.

Gefordert ist also ein chrom(VI)freies Schichtsystem mit kathodischem Schutzmechanismus, das im Salzsprühstest nach DIN 50021 SS einen Korrosionsschutz von mindestens 240 Stunden bis Erstangriff (Weißrost) und 500 Stunden bis Grundmetallkorrosion (Rotrost) aufweist. Dieser Korrosionsschutz sollte hitzebeständig sein, je nach Einsatzbereich sind 120°C (Motorraum), 150°C (Bremsen) oder sogar 210°C (Wärmebehandlung zum

Entspröden) notwendig. Gewünschte Farben sind metallisch-farblos oder schwarz.

Besserer Grundmetallschutz

Seit kurzer Zeit existieren Verzinkungsverfahren mit extrem geringen Schwankungen in der Dicke der abgeschiedenen Schicht. Während bei herkömmlichen Verfahren der Variationskoeffizient (die Abweichung der kleinsten beziehungsweise größten Dicke vom Mittelwert) zwischen 55 % und 75 % oder gar darüber liegt, so beträgt die der neuen Verzinkungsverfahren nur 20 % bis 30 %. Es handelt sich um eine neue Generation alkalischer cyanidfreier Zinkelektrolyte [1]. Für das Korrosionsschutzsystem hat dieses Verzinkungsverfahren folgende Vorteile:

- Auch ungünstige Stellen werden gedeckt und damit geschützt.
- Die Beschichtungszeit kann bei gleichem Schutz deutlich verringert werden, denn es zählt die Mindestschichtstärke.
- Zur Steigerung des Korrosionsschutzes kann die Mindestschichtstärke auch bei komplizierteren Teilen angehoben werden, ohne daß die Spitzen zu dick werden und damit Maßhaltungsprobleme entstehen.

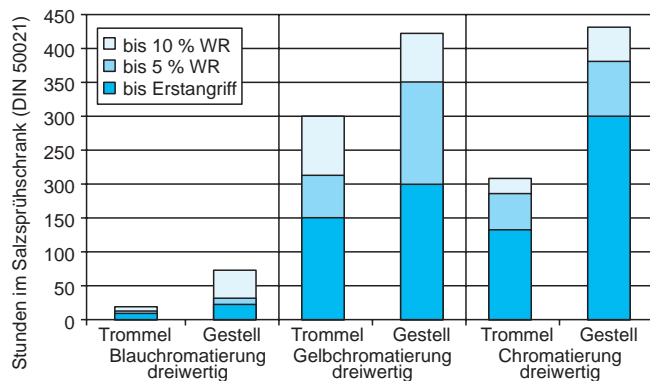


Bild 3. Korrosionsschutz im Salzsprühstest (DIN 50021 SS; gemittelte Praxiswerte)

- Die gesamte Schicht ist einheitlicher, dadurch wird auch die Passivierungsschicht gleichmäßiger ausgebildet.

Chrom(VI)-Ersatz und bessere Schichteigenschaften

Chromite sind die Salze des dreiwertigen Chroms. Seit kurzem gibt es dicke dreiwertige Chromatierungsschichten, die entsprechend „Chromitierung“ heißen [2 und 3]. Mit diesen Schichten, die gleich dick sind wie sechswertige Gelbchromatierungsschichten, läßt sich ein vergleichbarer Korrosionsschutz erzielen. In Bild 3 sind die Mittelwerte der im neutralen Salzsprühstest (DIN 50021 SS) erreichten Werte von unterschiedlichsten Teilen aufgeführt, die in einer Lohngalvanik beschichtet wurden. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber Gelbchromatierungen ist die gute Hitzebeständigkeit der Chromitierung. In der Trommelanlage einer Betriebsgalvanik wurden Schrauben in Chargen von 50 kg cyanidisch glanzverzinkt, chromitiert und im Anschluß über 24 Stunden bei

Tabelle 1. Vor- und Nachteile herkömmlicher Zink/Chromatschichten

Zink/Chromat(VI)-Schichten	
+	-
überschaubare Anlagentechnik	enthalten giftiges und karzinogenes Chrom(VI)
relativ preisgünstig	nicht hitzebeständig
gute Maßhaltigkeit	guter Schutz nur gelb-irisierend oder olivgrün
verschiedene Farben, u. a. schwarz, erhältlich	genügen den höchsten Ansprüchen NICHT

220°C getempert. Der Korrosionsschutz im Salzsprühstest betrug 240 Stunden bis Erstangriff. Tendenziell war der Korrosionsschutz sogar besser als auf den Schrauben ohne Wärmebehandlung, die im Mittel etwa 200 Stunden bis Erstangriff erreichten.

Schrauben M8x25 wurden im neuen cyanidfreien alkalischen Elektrolyten in der Trommel verzinkt (circa 15µm) und chromitiert. Die Chromitierungsschicht war transparent und grün-rot irisierend. Der Salzsprühstest ergab: Erstangriff nach 280h, 5 % Weißrost nach 400h, Rotrost >800h. Schrauben M8 x 25 wurden wie oben im neuen cyanidfreien alkali-

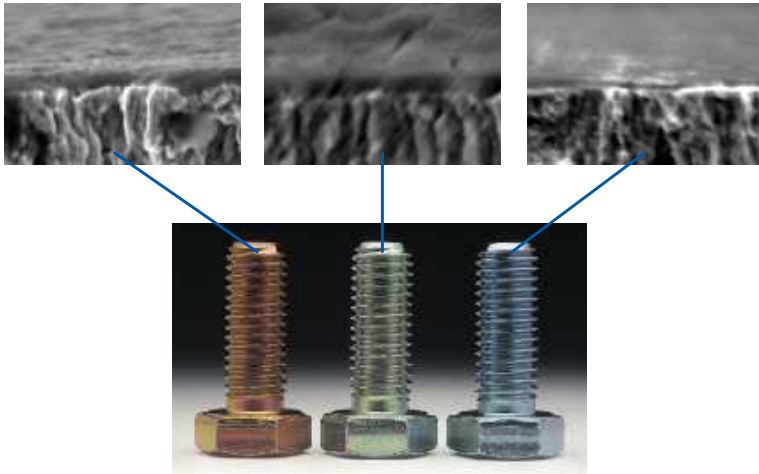


Bild 4. Sechswertige Gelb- und dreiwertige Blauchromatierung im Vergleich zur Chromitierung (Mitte); die drei hochauflösenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen unten jeweils die cyanidfreie alkalische Zinkschicht, dann – als dunklen Bereich – die Passivierungsschicht von der Seite und schließlich oben die Oberfläche mit ihrem charakteristischen Ribmuster

schen Elektrolyten in der Trommel verzinkt, chromitiert und zusätzlich in einer wäßrigen Kunststoffdispersion versiegelt. Durch eine organische Versiegelung wird nicht einfach die Schichtdicke erhöht, sondern eine zweite Schicht mit anderem Brechungsindex aufgebracht. Dadurch kommt es zur Doppelbrechung des Lichtes im Schichtsystem, und die grünliche Irisfarbe verschwindet, so daß ein metallisch-farbloses Aussehen erhalten wird. Der Salzsprühtest mit versiegelten Schrauben ergab: Erstangriff nach 380h, 5% Weißrost >600h, Rotrost >1000h.

Zusammenfassung

Mit dicken dreiwertigen Passivierungsschichten auf Zink- oder Zink/Eisenschichten der neuen Generation alkalischer cyanidfreier Verfahren können – allein oder je nach Bauteil mit der angepaßten Nachbehandlung – die meisten neuen Forderungen an Korrosionsschutzsysteme erfüllt werden (Bild 4): Eine Opferschicht, die als kathodischer Korrosionsschutz des Grundmetalls dient, ist frei von toxischen, krebserregenden und allergenen Stoffen wie Chrom(VI). Metallisch-farblose Schicht-

ten können auf Zink, Zink/Eisen oder Zink/Cobalt (die helle Eigenfarbe der Chromitierung verschwindet durch Versiegelung) aufgebracht werden. Erstangriffswerte der sechswertigen Gelbchromatierung können mit dem neuen Schichtsystem erreicht und meistens übertroffen werden. Ihr Korrosionsschutz weist eine sehr gute Hitzebeständigkeit (bis >200°C) auf. Aufgrund der gleichmäßigen Metallverteilung verdoppeln sich die Werte nahezu bis Rotrost. Das Schichtsystem wird in normalen galvanischen Anlagen aufgebracht. Eine weitere Steigerung des Korrosionsschutzes ist durch Verwendung von organischen oder anorganischen Versiegelungen möglich.

Literatur

- 1 Jansen, R. und Preikschat, P.: Cyanidfreie alkalische Verzinkung. *metalloberfläche* 51 (1997) 6, S. 430–434
- 2 Hülser, P.; Jansen, R.; Möller, A. und Hahn, H.: Chromitierung. *metalloberfläche* 50 (1996) 10, S. 794–797
- 3 Jansen, R. und Preikschat, P.: Wie wirtschaftlich ist die Chromitierung? *Journal für Oberflächentechnik* 37 (1997) 3, S. 40–46

Die Autoren dieses Beitrags

Dr. Dipl.-Chem. Rolf Jansen, Jahrgang 1961, ist seit 1993 bei der SurTec GmbH in Trebur tätig und verantwortlich für den Bereich Galvanotechnik.

Dipl.-Ing. Patricia Preikschat, Jahrgang 1959, arbeitet seit 1987 auf dem Gebiet der Galvanotechnik und ist seit 1993 technische Geschäftsführerin der SurTec GmbH in Trebur. (100498)

Reinigungsverfahren mit biologischem Ölabbau

Das auf dem deutschen Markt neue wäßrige Reinigungsverfahren Blasol Bioclean von Blasberg Enthone-OMI, Solingen, arbeitet mit einer integrierten Biologie zum Abbau der eingetragenen Öle und Fette. Eine abgestimmte Tensidmischung hebt die ölartigen Stoffe ab und emulgiert sie. Dabei bauen die Mikroorganismen des Reinigers die Öle über ihren Stoffwechsel ab und halten den Ölanteil immer auf einem sehr niedrigen Niveau. Die eingesetzten Tenside sind gemäß den Forderungen des WRMG biologisch abbaubar.

Die Biologie wird durch eingeschleppte natürliche Organismen betrieben, lediglich die Lebensbedingungen werden durch die Zusätze optimiert und über den pH-Wert gesteuert. Die Zusammensetzung des Reinigers wird über eine elektronische Steuereinheit überwacht und das Milieu für die

Mikroorganismen damit immer auf optimale Werte eingestellt.

Blasol Bioclean ersetzt die traditionelle alkalische Reinigung, nicht aber die elektrolytische Reinigung. Es ist sowohl als Tauch- wie auch als Spritzreiniger einzusetzen, kann jedoch ausschließlich entfetten. Da, wo vom Tauchreiniger mehr verlangt wird (entchromatieren, entphosphatieren), kann dieses System nicht eingesetzt werden. Da die Biologie aerob abläuft, wird über eine Lufteinblasung stets ein sauerstoffgesättigtes Medium aufrecht erhalten. In arbeitsfreier Zeit kann die Lufteinblasung bis zu maximal einer Woche abgeschaltet werden, während des Betriebes bis zu 24h. In Spritzanlagen reicht die Anreicherung des Reinigers mit Luft durch das Versprühen aus. In Tauchreinigern kann eine zusätzliche Lufteinblasung das Reinigungsergebnis verbessern. Die Fest-

stoffe sinken nicht so schnell ab, so daß sie besser über die Saugleitung dem Separator zugeführt werden können.

Eine sehr geringe Salzfracht im Reiniger erübrigt den Spülvorgang zwischen Reiniger und Beize, so daß hier Spülwasser eingespart werden kann. Eingebrachter Staub, Umformabrieb, Späne sowie abgestorbene Biomasse werden mechanisch ausgetragen. Dieser Dünnschlamm ist in seiner Masse aber keinesfalls mit den Schlammengen vergleichbar, die bei der Entsorgung eines konventionellen Reinigers und seiner Spülwässer anfallen.

Deponieschlamm aus Reinigerbestandteilen und Altöl fallen nicht mehr an. Die Regenerierung des Reinigers erfolgt über eine automatische Dosierung, so daß sich der Wartungsaufwand auf wenige tägliche Prüf- und Pflegemaßnahmen beschränkt. (300397)