

Schwarze Schichten mit kathodischem Korrosionsschutz

Patricia Preikschat
und Rolf Jansen, Trebur

Im Industriedesign treten neben funktionalen und Kostenaspekten wieder verstärkt ästhetische Gesichtspunkte, Form und Aussehen der Gegenstände, in den Vordergrund. Ein guter kathodischer Korrosionsschutz bewahrt sowohl die Funktion als auch das Aussehen der Teile. Darüber hinaus steht die Forderung der Designer nach schwarzen beziehungsweise metallisch aussehenden Oberflächen im Raum, und die Teile und ihre Oberflächen sollen ungiftig und ökologisch akzeptabel sein.

Kathodischer Korrosionsschutz

Der Angriff von oxidierenden Medien bewirkt die Korrosion von Metallen. Das korrodierende Metall löst sich dabei anodisch auf. Die Korrosion kann verhindert beziehungsweise gebremst werden, wenn man das Metall vom korrosiven Medium zum Beispiel durch eine inerte Schutzschicht trennt oder indem man das Metall durch Kontakt mit einem unedleren Metall aktiv kathodisch schützt. Der kathodische Korrosionsschutz eignet sich besonders für Stahlteile. Dabei befindet sich das Eisen in elektrischem Kontakt mit einem unedleren Metall wie Zink, Zinklegierungen oder Aluminium. Das unedlere Metall lenkt den korrosiven Angriff zunächst auf sich, indem es als Opferanode fungiert, während das Stahlteil von der Korrosion weitgehend unberührt bleibt (Bild 1).

Zweckmäßigerweise wird die gesamte Oberfläche des Stahlteiles mit dem unedleren Metall beschichtet. Dies geschieht entweder galvanisch oder durch Schmelztauchverfahren wie bei der Feuerverzinkung.

Metallische Bauteile sollen häufig nicht nur gegen Korrosion geschützt werden, sondern auch schön aussehen, meistens tief-schwarz. Dafür bieten sich mehrere Schichtkombinationen an, auch solche, die ohne Chrom(VI) auskommen. Sie unterscheiden sich in ihrer Wirkung und Umweltverträglichkeit teilweise erheblich.

Zinkschichten und ihre Eigenschaften

Reines Zink ist unedler als es zum Schutz von Stahl sein müsste, das heißt, es korrodiert schneller als notwendig. Durch Legierungsbestandteile in der Zinkschicht lässt sich deren Potenzial so optimieren, dass einerseits der kathodische Schutz des Stahls noch gewährleistet ist und sich andererseits die Zinklegierungsschicht selbst langsamer opfert und deshalb auch für einen längeren Zeitraum Schutz bietet. Gängige Legierungen, die galvanisch abgeschieden werden können, sind Zink/Nickel, Zink/Eisen und Zink/Cobalt.

phatiert und lackiert. Die Art der Nachbehandlung entscheidet auch über das optische Aussehen der Teile.

Gefordert: schön schwarz

Schwarze Teile werden fast immer aus rein ästhetischen Gründen gewünscht; für funktionale und dekorative Automobileile war jahrelang Schwarz außer dem Naturton des Metalls die einzig akzeptierte Farbe. Eine technische Funktion erfüllt Schwarz in nur wenigen Fällen, so beispielsweise bei Sonnenkollektoren.

Um schwarze Bauteile mit kathodischem Korrosionsschutz zu erhalten, wird auf die Zink- oder Zinklegierungs-

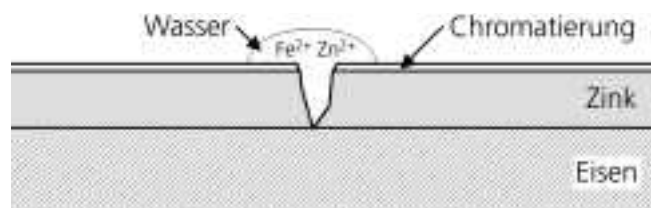
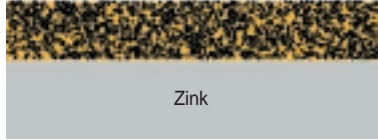


Bild 1. Funktionsweise des kathodischen Korrosionsschutzes einer Zinkschicht auf Stahl - Zink ist unedler als Eisen und stellt im galvanischen Element die Anode dar, und das Eisen verhält sich kathodisch; anodische Reaktion: $Zn/Zn^{2+}: Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$; kathodische Reaktion: $Fe/Fe^{2+}: Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$

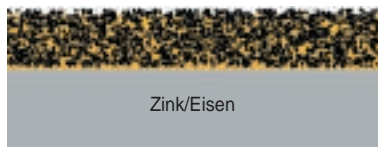
Im Vergleich zu den rotbraunen Korrosionsprodukten des Eisens sind die des Zinks weiß. Man spricht von Weißrost im Vergleich zum Rotrost beim Eisen. Der Weißrost ist optisch weniger auffällig; wenn man aber das Zink selbst mit einer inerten Schutzschicht überzieht, so lässt sich dadurch auch die Weißkorrosion sehr viel länger unterdrücken als beim blanken Zink. Fast alle galvanisch verzinkten beziehungsweise zinklegierungsbeschichteten Teile werden deshalb chromatiert oder phos-

schicht eine schwarze Abschlusschicht aufgetragen. Dies ist entweder eine Konversionsschicht (in der Regel eine Chromatierung) oder die Kombination aus einer Konversionsschicht mit einem Decklack. Eine Schwarzchromatierung besteht aus der gleichen Matrix wie eine Gelb- oder Olivchromatierung, nur dass hier zusätzlich schwarze Pigmente eingelagert sind (Bild 2). Diese Pigmente werden während des Chromatierungsvorganges in situ erzeugt und in die sich bildende Schicht mit eingebaut

1 sechswertige Schwarzchromatierung



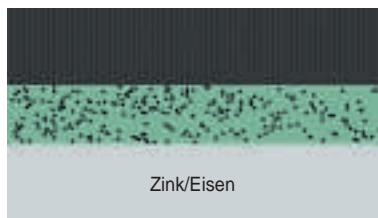
2a sechswertige Schwarzchromatierung ohne Nachtauchung



2b sechswertige Schwarzchromatierung mit chrom(VI)-haltiger Nachtauchung



4a dreiwertige Grauchromitierung und Deltacoll-Schwarz

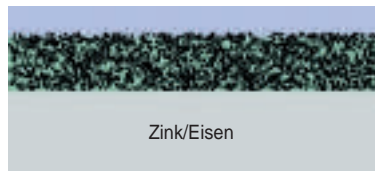


- 1 Für Zink gibt es nur sechswertige Schwarzchromatierungen. Das eingelagerte Pigment ist fein verteiltes Silber/Silberoxid.
- 2a Die sechswertige Schwarzchromatierung auf Zink/Eisen ist ohne Nachtauchung häufig stumpf. Das Schwarzpigment Eisen(II)eisen(III)oxid ist an der Oberfläche nicht eingelagert.
- 2b Erst die chrom(VI)-haltige Nachtauchung fixiert das Schwarzpigment und verleiht der Schicht ein lackähnliches Aussehen.
- 3a Auch die dreiwertige Schwarzchromatierung ist ohne Nachtauchung stumpf. Das Eisen(II)eisen(III)oxid ist an der Oberfläche nicht vollständig eingebettet.
- 3b Durch Versiegelung mit einer wässrigen Kunststoffdispersion erhält man das lackähnliche Aussehen und einen guten Korrosionsschutz.
- 4 Auf Zink/Eisen lässt sich eine dreiwertige Chromitierung mit verringertem Pigmentanteil und deshalb verbessertem Korrosionsschutz erzeugen. Die Grauchromitierung stellt einen idealen Haftgrund für schwarze Lackschichten wie Deltacoll (4a) bzw. KTL (4b) dar.

3a dreiwertige Schwarzchromatierung ohne Nachtauchung



3b dreiwertige Schwarzchromatierung in wässriger Kunststoffdispersion nachgetaucht



4b dreiwertige Grauchromitierung und KTL-Schwarz

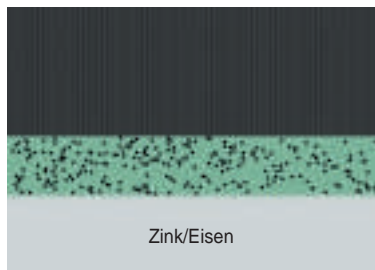


Bild 2. Schwarzchromatierungen, sechswertig – dreiwertig

(Bild 3). Bei der Schwarzchromatierung von reinem Zink entsteht dieses Pigment aus einem zusätzlichen Metall wie Silber oder Kupfer, bei Zinklegierungen bildet es sich durch geeignete Prozessführung aus den Legierungsmetallen selbst. Der Korrosionsschutz der Passivierung wird durch die eingelagerten Pigmente aus Legierungsmetallen nur wenig beeinflusst, er bleibt etwa so gut wie bei einer Gelb- oder Olivchromatierung. In Gegenwart von Silber oder Kupfer wird er jedoch verringert, deshalb ist eine Schwarzchromatierung auf Zink stets einer Oliv- und häufig sogar einer Gelbchromatierung unterlegen.

Mit Chromatierungen auf Zink und Zinklegierungen können tiefschwarze Schichten nur durch diese anorganischen Pigmente erzeugt werden; das Einfärben etwa einer Blauchromatierung mit organischen Farbstoffen, wie sie für Eloxalschichten verwendet werden, hat keinen Effekt. Dies liegt an der geringen Dicke der Abschlusschicht, denn wo bei anodisiertem Aluminium 25 µm Oxidschicht für den Farbeffekt zur Verfügung stehen, beträgt die Schichtdicke einer Blauchromatierung nur 0,02 µm bis 0,1 µm, und selbst eine sechswertige Schwarzchromatierung auf Zink ist maximal 1 µm dick. Dies ist gleichzeitig einer der limitieren-

den Faktoren, wenn es um dreiwertige schwarze Schichten geht.

Chrom(VI)-freie Schichten

Dreiwertige schwarze Abschlusschichten auf Zink oder Zinklegierungen sind aus mehreren Gründen interessant. An erster Stelle steht die Forderung nach einer chrom(VI)-freien Schicht, denn bei herkömmlichen Schwarzchromatierungen ist der Gehalt an sechswertigem Chrom besonders hoch. Daneben gibt es immer wieder Probleme mit deren Farbstabilität: Die stark gelborange Farbe des Chromates ergibt zusammen mit dem Schwarzpigment oft braune oder grüne Töne. Schließlich sind dreiwertige Chromatierungen allgemein hitzebeständiger; eine Eigenschaft, die auch bei schwarzen Bauteilen immer häufiger gefordert wird (Tabelle 1).

Bislang gibt es drei Möglichkeiten, dreiwertige schwarze Schichten mit kathodischem Korrosionsschutz zu erzeugen:

- ▶ Zink + Blauchromatierung oder Chromitierung + schwarzer Decklack (zweifach aufgetragen),
- ▶ Zink/Eisen + Grau-Chromitierung + schwarzer Decklack (einfach aufgetragen),
- ▶ Zink/Eisen + Schwarzchromitierung + Versiegelung.

Die Konversionsschicht, die Blauchromatierung oder Chromitierung, dient sowohl als Haftvermittlung als auch zur Steigerung des Korrosionsschutzes. Insofern ist das Schichtsystem aus einem zweifach aufgetragenen schwarzen Decklack auf naturfarbenen chromitiertem Zink sowohl in ästhetischer als auch in korrosionstechnischer Hinsicht das beste, allerdings auch das teuerste. Am kostengünstigsten und auch am wenigsten belastend für Mensch und Umwelt, weil

Silber	$Ag^+ \rightarrow Ag^0/Ag_2O$
Eisen	$Fe^{2+} \rightarrow Fe_3O_4$
Nickel	$Ni^{2+} \rightarrow NiO(OH)/NiO$
Cobalt	$Co^{2+} \rightarrow Co_3O_4$

Bild 3. Aus verschiedenen Metallen werden durch chemische Reaktion schwarze Pigmente

	1	1a	2b	3b	4a	5	6
Opferschicht	Zink	Zink	Zink/Eisen	Zink/Eisen	Zink/Eisen	Zink/Cobalt	Zink/Nickel
Konversions-schicht	Schwarz-chromatierung	Natur-chromitierung	Schwarz-chromatierung	Schwarz-chromitierung	Grau-chromitierung	Schwarz-chromatierung	Schwarz-chromatierung
Nach-behandlung	Fixierung	2 × Decklack	Nachtauche	Versiegelung	1 × Decklack	Nachtauche	Nachtauche
chrom(VI)frei	nein	ja	nein	ja	ja	nein	nein
Korrosionsschutz im Salzsprühstest DIN 50021 SS Gestellteile ohne Wärmebehandlung							
bis Weißrost	144–288 h	-	144–480 h	144–240 h	312–360 h	144–408 h	144–360 h
Massenteile nach Wärmebehandlung von 1 Stunde bei 150 °C							
bis Weißrost	n. a.	>> 120 h	ca. 120 h	> 120 h	> 120 h	n. a.	ca. 120 h

Tabelle 1. Ausgewählte Schichtsysteme mit kathodischem Korrosionsschutz und schwarzer Abschlusschicht

hier auf lösemittelhaltige Decklacke verzichtet werden kann, ist schwarzchromiertes Zink/Eisen.

Literatur

1 Jansen, R.; Preikschat, P.: Optimierter Korrosionsschutz – Praxisbeispiele für das Schichtsystem Zink, Passivierung und Nachbehandlung, *Metalloberfläche* 3 (1998)
 2 Jansen, R.; Preikschat, P.: Wie wirtschaftlich ist die Chromitierung?, *JOT* 3 (1997)

3 Hülser, P.; Jansen, R. et al.: Chromitierung, *Metalloberfläche* 10 (1996)
 4 Ewald Dörken AG: Chrom(VI)-freie Konversionsschichten in Verbindung mit Deltacoll, *Galvanotechnik* 8 (1999)
 5 Hülser, P.: Chromitierung, chrom(VI)-freier Passivierungsuntergrund für Deltacoll auf Zink und Zinklegierungen, Tagungsband der MKS-Fachtagung in Dortmund 11 (1999)

Die Autoren dieses Beitrags

Dr. Rolf Jansen, Jahrgang 1961, studierte Chemie an der Universität-Gesamthochschule

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. Patricia Preikschat, Jahrgang 1959, studierte Chemische Technologie an der FH Fresenius in Wiesbaden. Sie arbeitet seit 1987 in der Galvanotechnik, seit 1993 ist sie technische Geschäftsführerin der SurTec GmbH in Trebur.