

## **Standzeitverlängerung von dreiwertigen Blauchromatierungen**

Rolf Jansen

März 1994

Blauchromatierungsbäder für Zink sind in ihrer Standzeit hauptsächlich durch die Anreicherung von gelöstem Eisen begrenzt. Mit steigendem Eisengehalt der Bäder werden die anfangs blauen Passivschichten zunehmend gelbstichiger. Je nach Qualitätsanforderungen liegt die obere Toleranzgrenze für Eisen zwischen 300 und 800 ppm.

Durch gezielte Bekämpfung des Eiseneintrages und seiner Folgen läßt sich die Standzeit von Blauchromatierungen um ein Vielfaches steigern. Dieser *Technische Brief* beschreibt praxiserprobte, standzeitverlängernde Maßnahmen.

## **1 Ursache für den Gelbstich**

Bei der Passivierung von Zink in dreiwertigen Blauchromatierungen kommt es zur Abscheidung einer blauen Chrom(III)-Zinkoxidschicht. Wenn das Bad gelöstes Eisen enthält, so wird braungelbes Eisen(III)-Zinkoxid mitabgeschieden, das den Gelbstich verursacht. Bei dieser Koabscheidung handelt es sich um eine Konkurrenzreaktion, d. h. für die Stärke des Gelbstichs ist weniger der absolute Eisengehalt, als vielmehr sein Verhältnis zum Chromgehalt ausschlaggebend. So führt ein gegebener Eisengehalt von z.B. 400 ppm in sehr dünn angesetzten Chromatierungsbädern schon zur massiven Gelbstichigkeit während höher konzentrierte Bäder bei gleichem Eisengehalt durchaus noch akzeptable Ergebnisse liefern.

Für eine lange Standzeit sollten dreiwertige Chromatierungsbäder nicht zu dünn angesetzt werden.

## **2 Ursachen für den Eiseneintrag**

In Gestellbädern steigt der Eisengehalt vor allem durch hineingefallene, sich auflösende Teile. Außerdem kommt Eisen durch Hohlware z.B. lange, von innen nicht deckend verzinkte Rohre ins Bad.

Trommelbäder sind allgemein weniger anfällig, da im Normalfall keine Teile aus der Trommel ins Bad fallen und hohle Kleinteile in der Trommel auch von innen deckend verzinkt werden. Bei schlechter Spülung kann es immerhin durch Verschleppung aus stark eisenhaltigen Zinkbädern zu einem schnellen Eisenanstieg kommen.

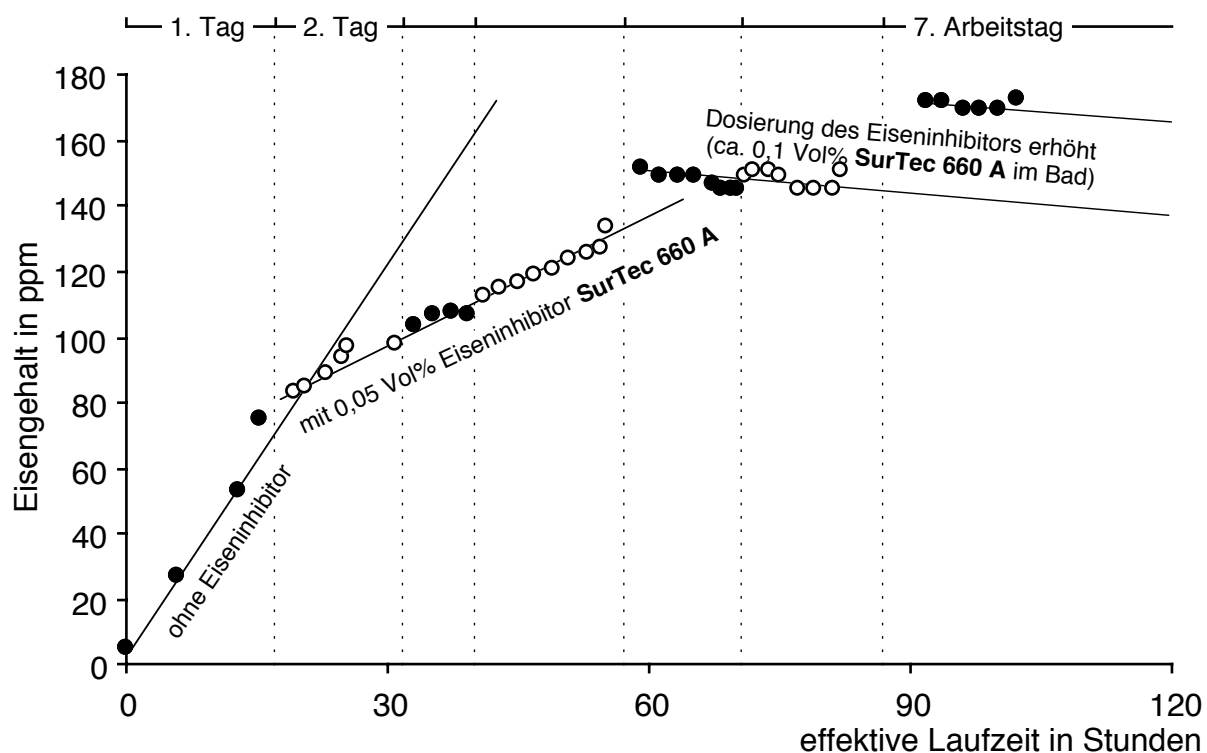
## **3 Maßnahmen gegen den Eiseneintrag und seine Folgen**

### **3.1 Badpflege**

Durch eine gute Badpflege läßt sich der Eisenanstieg drastisch verringern. Ins Chromatierungsbad gefallene Teile müssen entfernt werden. Neben guter Spültechnik ist es wichtig, Eisenhydroxid in schwachsauren Zinkbädern gut abzufiltrieren, so daß die Verschleppung von Eisen aus dem Zinkbad reduziert wird.

### 3.2 Einsatz von Eiseninhibitor *SurTec 660 A*

In dreiwertigen Chromatierbädern, die mit *SurTec 660*, *661*, *662* oder *664* angesetzt wurden, läßt sich die korrosive Eisenauflösung an unverzinkten Stellen, sei es von Hohlware oder von hineingefallenen Teilen, durch Zugabe von 0,05-0,2 Vol% Eiseninhibitor *SurTec 660 A* wirkungsvoll unterdrücken. Das Diagramm zeigt den Eisenanstieg in einem Gestellbad mit *SurTec 660* vor und nach Zugabe von 0,05 Vol% Eiseninhibitor *SurTec 660 A*. Der Eisengehalt stieg nach der Zugabe um den Faktor 3 langsamer an!



**Diagramm:** Verlauf des Eisengehaltes in einem Gestellbad mit *SurTec 660* (dreiwertige Blaupassivierung von Zink); 5000 l Bad in der Sauerzinkanlage einer Lohngalvanik

Durch weitere Aufstockung des Inhibitors *SurTec 660 A* konnte die Eisenauflösung so weit zurückgedrängt werden, daß tagsüber durch Einbau in die Passivierungsschicht und Ausschleppung mehr Eisen verloren ging als sich neu auflöste, und der Eisengehalt sogar sank. Über Nacht stieg er dann aber wieder an, da ins Bad gefallene Teile nicht entfernt worden waren. Die Wichtigkeit einer guten Badpflege wird hieran nochmals deutlich.

Der Eiseninhibitor legt sich auf blanke Eisenstellen und verhindert dort den Säureangriff. Er wird mit den Teilen aus dem Bad gezogen und muß also nachdosiert werden. Die Nachdosierung erfolgt am besten zusammen mit dem Chrom(III)-Konzentrat, im gleichen Verhältnis wie beim Neuansatz. Wurde beispielsweise ein Bad mit 7 Vol% *SurTec 660* Chrom(III)-Konzentrat und 0,07 Vol% *SurTec 660 A* Eiseninhibitor angesetzt, so ist mit jedem Liter Konzentrat auch 10 ml Eiseninhibitor nachzudosieren.

Zur besseren Handhabung gibt es *SurTec 661*: das ist das Chrom(III)-Konzentrat *SurTec 660* plus 1 % Eiseninhibitor. Bei einem Badansatz mit 5-10 Vol% ergibt sich eine Inhibitorkonzentration von 0,05-0,1 Vol%. Wird das Bad dünner angesetzt, so muß, ebenso wie bei hoher Eisenbelastung, Eiseninhibitor zusätzlich zugegeben werden. Vor dem Durchlauf von Hohlware (z. B. lange Rohre) empfiehlt sich eine einmalige Extrazugabe von Eiseninhibitor *SurTec 660 A*.

### 3.3 Maskierung des Eisengehaltes mit Citronensäure

Zur Maskierung von bereits im Passivierungsbad gelöstem Eisen kann Citronensäure verwendet werden. Citronensäure ist ein weicher Komplexbildner, der verhindert, daß das Eisen in die Passivierungsschicht eingebaut wird und dort einen Gelbstich verursacht. In *SurTec 660*-Bädern lassen sich über 800 ppm Eisen mit Citronensäure maskieren, ohne daß es zu gelbstichigen Teilen kommt. Bei einem Eisengehalt von 800 ppm ohne Citronensäure ist die Passivschicht sonst gelb, mit Blaustich.

Eine Überdosierung von Citronensäure kann die Eisenauflösung beschleunigen, deshalb müssen ca. 100 ppm Eisen unmaskiert im Bad bleiben. Zur Maskierung von 100 ppm Eisen werden pro 1000 l Bad 375 g Citronensäure benötigt (z.B. 1 l *SurTec 660 C*: das ist eine wäßrige Lösung von 375 g/l Citronensäure). Bereits dem Bad versetzte Citronensäure muß berücksichtigt werden und ist abzuziehen.

Bei einem Eisengehalt von x ppm werden zur Maskierung von (x-100) ppm je 1000 l Badvolumen  $(x-100) \cdot 0,01$  l Citronensäurelösung *SurTec 660 C* benötigt. Das Vorgehen soll an zwei Beispielen erläutert werden:

**Beispiel 1:** Der Eisengehalt betrage 150 ppm, und es ist noch keine Citronensäure im Bad. Also sind dem Bad je 1000 l  $(150 - 100) \cdot 0,01$  l = 0,5 l *SurTec 660 C* zu verabreichen. D. h. 100 ppm Eisen bleiben unmaskiert, 50 ppm Eisen werden durch Zugabe von 0,5 l *SurTec 660 C* je 1000 l Bad maskiert.

**Beispiel 2:** Bei früheren Gelegenheiten seien schon insgesamt 1,5 l *SurTec 660 C* je 1000 l Bad zugesetzt worden, und der Eisengehalt betrage nun 350 ppm. Demnach werden  $(350 - 100) \cdot 0,01 \text{ l} = 2,5 \text{ l}$  *SurTec 660 C* benötigt. Davon sind bereits 1,5 l auf 1000 l im Bad, so daß nur noch 1 l *SurTec 660 C* je 1000 l zugegeben werden darf.

Es bleibt noch darauf hinzuweisen, daß der Einsatz von Citronensäure in manchen dreiwertigen Bleichromatierungen zu merkwürdigen Ergebnissen führt. Die *SurTec GmbH* empfiehlt daher die Verwendung von Citronensäure bzw. *SurTec 660 C* zur Maskierung von Eisen nur für die eigenen dreiwertigen Bleichromatierungen: *SurTec 660*, *661* und *662*. In den Bleichromatierungen *SurTec 664* und *SurTec 667* kann Citronensäure **nicht** zum Komplexieren verwendet werden.

#### 4 Zusammenfassung

Durch eine gute Badpflege zusammen mit dem Einsatz von Eiseninhibitor *SurTec 660 A* kann die Standzeit von dreiwertigen Bleichromatierungen erheblich verlängert werden. Mit Citronensäure läßt sich in einigen Bädern bereits eingetragenes Eisen weitgehend maskieren, so daß sich dadurch nochmals eine nicht unerhebliche Standzeitverlängerung ergibt. Die Richtlinien zur Standzeitverlängerung sind:

1. Messung des Eisengehaltes per AAS oder auch halbquantitativ mit Teststäbchen, z.B. Merckoquant Eisentest.
2. Anpassung der Dosierung des Eiseninhibitors *SurTec 660 A* durch Verfolgung des Eisenanstiegs. Die Dosierung muß erhöht werden, wenn der Eisengehalt zu schnell steigt.
3. Maskierung von bereits gelöstem Eisen mit Citronensäure *SurTec 660 C*. 100 ppm Eisen müssen unmaskiert bleiben!!
4. Natürlich sind hineingefallene Teile so schnell wie möglich zu entfernen.

Mit den beschriebenen Maßnahmen konnte die Standzeit von *SurTec 660* in der Praxis mindestens verdreifacht werden. Der bisherige Spitzenreiter (5000 l *SurTec 660*-Gestellbad, 2 Schichten/Tag, Dauerbetrieb, 50-60 % Hohlware) erreichte eine Standzeit von über 25 Wochen.

# SurTec 66x

## Badführung dreiwertiger Blauchromatierungen

### Neuansatz

Konzentration\*: (Sommer): \_\_\_\_\_ Vol% bei \_\_\_\_\_ °C

(Winter): \_\_\_\_\_ Vol% bei \_\_\_\_\_ °C

pH-Wert: **1,8** (einstellen mit Salpetersäure, s. Rückseite)

Tauchzeit: \_\_\_\_\_ s

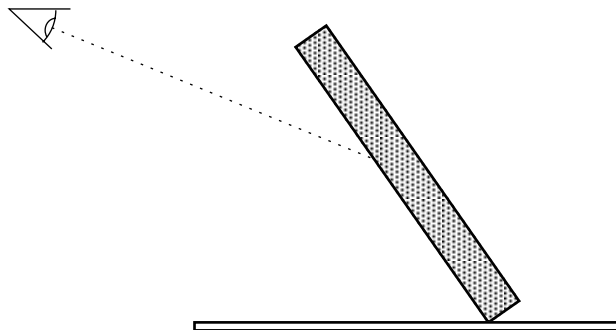
Überhebzeit: \_\_\_\_\_ s

\* Der Sollwert sinkt im laufenden Bad je 5 g/l Zink um 0,5-1 Vol%. Er sinkt je 5 °C Temperaturerhöhung bzw. steigt je 5 °C Temperaturniedrigung um 0,5-1 Vol%.

### Dosierung nach dem Aussehen der Teile

Die Irisierfarbe der Chromatschicht ist ein Maß für ihre Dicke und gibt deshalb einen ausgezeichneten Anhaltspunkt für die Einstellung der optimalen Chromatierungsbedingungen.

Hierzu stellt man das Teil schräg auf ein weißes Blatt Papier und blickt schräg von oben auf die Schicht.



Die Einstellung der Chromatierung erfolgt nach dem jeweiligen Farbeffekt anhand der Tabelle.

| Irisierfarbe          | Ursache                       | Maßnahmen   |
|-----------------------|-------------------------------|---|
| goldfarben            | Chromatschicht viel zu dünn   | Konzentration erhöhen und Tauchzeit verlängern  |
| rotstichig-goldfarben | Chromatschicht zu dünn        | Konzentration erhöhen   |
| rotstichig-blau       | Chromatschicht leicht zu dünn | Konzentration oder Tauchzeit leicht erhöhen   |
| <b>blau</b>           | <b>Chromatierung optimal</b>  | <b>keine</b>  |
| grünstichig-blau      | Chromatschicht leicht dick    | Tauchzeit leicht verringern   |
| grünstichig           | leichte Überchromatierung     | Tauchzeit verringern;<br>1. Hilfe: pH-Wert vorübergehend senken (aber nicht unter pH 1,65) und Konzentration herunterfahren evtl. Bad verdünnen |
| grünstichig-gelb      | starke Überchromatierung      | Bad verdünnen   |

**WICHTIG:** Es ist entscheidend, die Irisierfarben goldfarben und grünstichig-gelb voneinander zu unterscheiden. Bei sorgfältiger Betrachtung der Teile dürfte dies jedoch ohne große Probleme gelingen.

# SurTec 66x

## pH-Wert-Einstellung dreiwertiger Blauchromatierungen

| Soll-pH | 1,6  | 1,7  | 1,8  | 1,9  | 2    | 2,1  | 2,2  |
|---------|--|------|------|------|------|------|------|
| Ist-pH  | benötigte Menge NaHCO <sub>3</sub> in kg je 1000 l Bad |      |      |      |      |      |      |
| 1       | 6,29   | 6,72 | 7,07 | 7,34 | 7,56 | 7,73 | 7,87 |
| 1,1     | 4,56   | 5,00 | 5,34 | 5,62 | 5,83 | 6,01 | 6,14 |
| 1,2     | 3,19   | 3,62 | 3,97 | 4,24 | 4,46 | 4,63 | 4,77 |
| 1,3     | 2,10   | 2,53 | 2,88 | 3,15 | 3,37 | 3,54 | 3,68 |
| 1,4     | 1,23   | 1,67 | 2,01 | 2,29 | 2,50 | 2,68 | 2,81 |
| 1,5     | 0,55   | 0,98 | 1,33 | 1,60 | 1,82 | 1,99 | 2,13 |
| 1,6     |  | 0,43 | 0,78 | 1,05 | 1,27 | 1,44 | 1,58 |
| 1,7     | 0,46   |      | 0,34 | 0,62 | 0,84 | 1,01 | 1,15 |
| 1,8     | 0,83   | 0,37 |      | 0,27 | 0,49 | 0,66 | 0,80 |
| 1,9     | 1,12   | 0,66 | 0,29 |      | 0,22 | 0,39 | 0,53 |
| 2       | 1,35   | 0,89 | 0,52 | 0,23 |      | 0,17 | 0,31 |
| 2,1     | 1,54   | 1,08 | 0,71 | 0,42 | 0,18 |      | 0,14 |
| 2,2     | 1,68   | 1,22 | 0,85 | 0,56 | 0,33 | 0,15 |      |
| 2,3     | 1,80   | 1,34 | 0,97 | 0,68 | 0,45 | 0,26 | 0,12 |
| 2,4     | 1,89   | 1,43 | 1,06 | 0,77 | 0,54 | 0,35 | 0,21 |
| 2,5     | 1,97   | 1,50 | 1,14 | 0,84 | 0,61 | 0,43 | 0,28 |
| 2,6     | 2,02   | 1,56 | 1,19 | 0,90 | 0,67 | 0,49 | 0,34 |
| 2,7     | 2,07   | 1,61 | 1,24 | 0,95 | 0,72 | 0,53 | 0,39 |
| 2,8     | 2,11   | 1,64 | 1,28 | 0,99 | 0,75 | 0,57 | 0,42 |
| 2,9     | 2,14   | 1,67 | 1,31 | 1,01 | 0,78 | 0,60 | 0,45 |
| 3       | 2,16   | 1,70 | 1,33 | 1,04 | 0,81 | 0,62 | 0,48 |
| 3,1     | 2,18   | 1,72 | 1,35 | 1,06 | 0,82 | 0,64 | 0,49 |
| 3,2     | 2,19   | 1,73 | 1,36 | 1,07 | 0,84 | 0,65 | 0,51 |
| 3,3     | 2,20   | 1,74 | 1,37 | 1,08 | 0,85 | 0,67 | 0,52 |
| 3,4     | 2,21   | 1,75 | 1,38 | 1,09 | 0,86 | 0,68 | 0,53 |
| 3,5     | 2,22   | 1,76 | 1,39 | 1,10 | 0,87 | 0,68 | 0,54 |
| 3,6     | 2,23   | 1,76 | 1,40 | 1,10 | 0,87 | 0,69 | 0,54 |
| 3,7     | 2,23   | 1,77 | 1,40 | 1,11 | 0,88 | 0,69 | 0,55 |
| 3,8     | 2,23   | 1,77 | 1,40 | 1,11 | 0,88 | 0,70 | 0,55 |
| 3,9     | 2,24   | 1,78 | 1,41 | 1,12 | 0,88 | 0,70 | 0,55 |
| 4       | 2,24   | 1,78 | 1,41 | 1,12 | 0,89 | 0,70 | 0,56 |

Die benötigten Mengen können in der Praxis aufgrund der Pufferwirkung von gelöstem Zink etwas höher liegen als in der Tabelle angegeben.