

EU-Richtlinien und Chrom(VI) in Passivierungen für Zink und Zinklegierungen

Mathias Opper und Patricia Preikschat • SurTec Deutschland GmbH • Zwingenberg

Themen

- Chrom(VI)ersatz nur weil man es muss?
- Einführung - kathodischer Korrosionsschutz
- Inhalt der Altauto- und der Elektroschrott-Richtlinie und deren Auswirkung im Hinblick auf die Verwendung von sechswertigem Chrom
- aktuelle Situation - wieviel Chrom(VI) liegt tatsächlich vor und wie wird es analysiert?
- Technische Optionen zum Chrom(VI)ersatz
- Passivierungen auf Basis von Chrom(III)

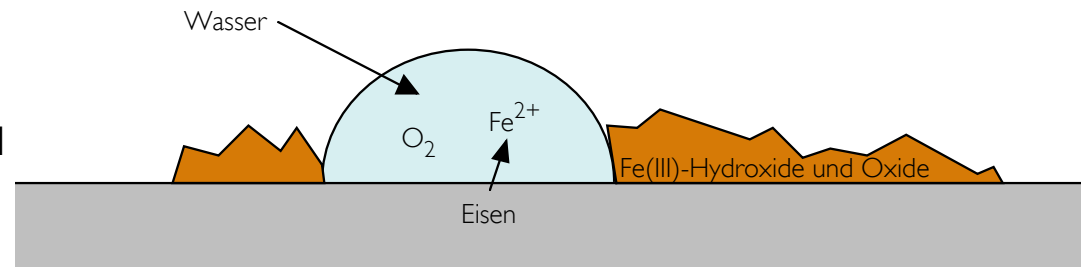


- Sechswertige Chromverbindungen sind akut giftig, sensibilisierend und krebserregend.
- Sechswertiges Chrom ist in nennenswertem Umfang in Gelb-, Schwarz- und Olivchromatierungen enthalten.
- Solche beschichteten Oberflächen (z.B. auf Schrauben) kommen in die Hände von Laien.
- Laien wissen nicht um die Beschaffenheit der Oberflächen und gehen sorglos mit den Teilen um.
- Der Umgang mit sechswertigem Chrom durch Fachleute z.B. bei der galvanischen Verchromung ist unproblematisch, weil entsprechende Sicherheitsvorkehrungen eingehalten werden und nur ungiftiges metallisches Chrom(0) an die Bevölkerung gegeben wird.
- Es kann also nicht um ein generelles Chrom(VI)verbot gehen. Chrom(VI) muss auch in Zukunft von Fachleuten gehandhabt werden dürfen. Sechswertige Chromverbindungen dürfen aber nicht mehr z.B. über Chromatierungen in die Hände von Laien gelangen.



Kathodischer Korrosionsschutz auf Stahl

- Stahl löst sich in salz- und lufthaltigem Wasser unter Sauerstoffreduktion bzw. Wasserstoffbildung auf und bildet Eisenoxid/hydroxid, das als voluminöses Korrosionsprodukt auf der Oberfläche ausfällt = **Rotrost**
- Eisenoxidschichten schützen nicht vor weiterer Korrosion – ganz im Gegensatz zum Chromoxid auf metallischem Chrom oder Aluminiumoxid auf Aluminium



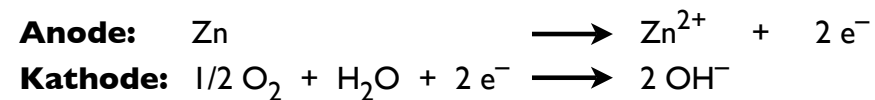
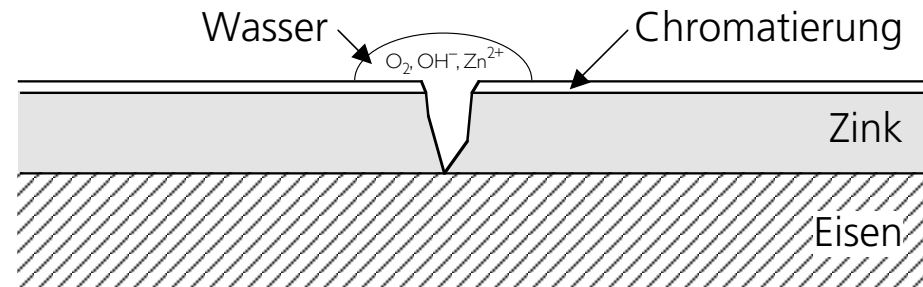
- Korrosionsschutz kann erfolgen durch:

Sperrschichten Öl, Konversionsschichten, Lack, edlere metallische Schichten

“Redox-Puffer” unedlere Schichten (kathodischer Schutz), Konversionsschichten mit unterschiedlichen Oxidationsstufen, organische Korrosionsschutzmittel

Duplex-Schichten eine Kombination aus beidem

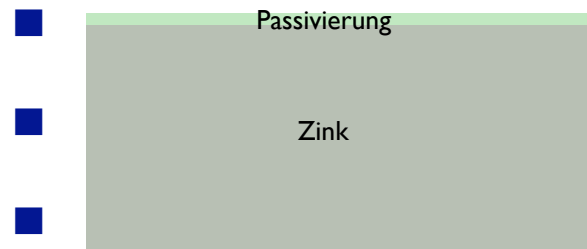
- typischerweise wird Zink zum Schutz von Stahl und anderen Eisenwerkstoffen verwendet, denn Eisen steht in der elektrochemischen Spannungsreihe positiver als Zink, d.h.
- Zink ist unedler als Eisen und stellt im galvanischen Element die Anode dar und am Stahl finden **allenfalls kathodische** Prozesse statt
- Eisen als edleres Metall ist daher so lange kathodisch geschützt, bis das Zink wegkorrodiert ist



- **Einflußgrößen:** Schichtdicke, Metallverteilung, Fremdmetalle (machen die Zinkschicht edler – Legierungen bieten daher einen höheren Korrosionsschutz)
- das Zink selbst wird durch eine Sperrschicht – traditionell eine **Chromatierung** – geschützt

Galvanische Verzinkung

- elektrolytische Abscheidung aus einer Salzlösung
- Raumtemperatur
- Strom



- Deckschicht (Chromatierung, Passivierung) bislang chrom(VI)haltig

Zinklamellenschichten

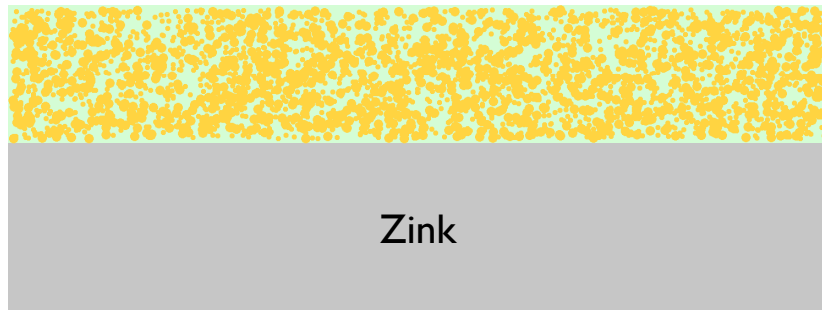
- Zink- und Aluminiumflocken in einer Dispersion
- Tauchen - Abschleudern - Auftrocknen - Einbrennen
- üblicherweise 2x-Beschichtung



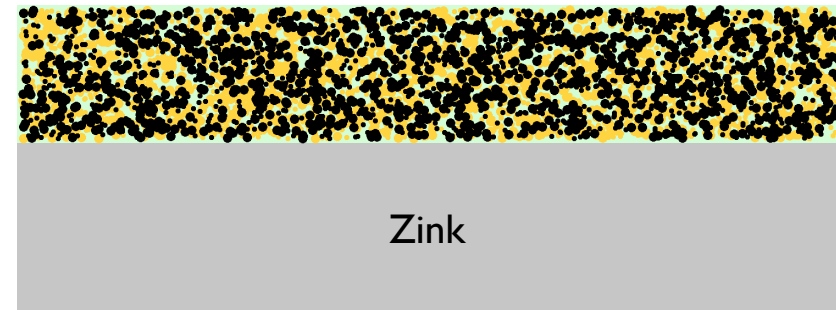
- Matrix früher z.T. Chromsäure, heute Silikate (plus Deckschicht)

Passivierungstyp	Chrom(VI) in mg/m ²	Schichtdicke in nm	Salzsprühtest bis Erstangriff in h
Gelbchromatierung	50-220	250-500	200-300
Olivchromatierung	300-500	1000-1500	400-500
Schwarzchromatierung	100-500	250-1000	150-300
<i>zum Vergleich:</i>			
dreiwertige Blauchromatierung	< 0,2	25-80	20-40

sechswertige Gelbchromatierung




sechswertige Schwarzchromatierung



- **Mechanismus:** Barrierewirkung, spezifische Wirkung von Chrom(VI)
- **Einflußgrößen:** Schichtdicke, Zusammensetzung (Chromgehalt)

Chromverbindungen

Oxidationsstufe	Beispiele für Substanzen und typische Anwendungen		
Salze	+6 Oxoanion	Chromsäure (nicht sehr stabil)	Verchromungselektrolyte und Gelbchromatierung
	+5	[extrem instabil]	–
	+4	[extrem instabil]	–
	+3 Kation	Chromnitrat, -chlorid und -sulfat Chromit: das Erz FeCr_2O_4 Chromoxid (extrem stabil)	 dreiwertige Elektrolyte und Passivierungen irdisches Vorkommen ein Pigment für die Malerei
	+2	(instabil)	–
Metall	0	metallisches Chrom	Möbel, Armaturen, Implantate, Bestandteil von Edelstählen

- die 2001 auf dem Markt befindlichen Automobile enthielten nach eigenen Hochrechnungen zwischen 3 und 12 g sechswertiges Chrom, davon stammt nur ein Teil aus Zink- oder Aluminum-Chromatierungen, sondern auch aus Primern (Lack) oder Nachbehandlung von Phosphatierungen

Chrom(VI)-Gehalte von Passivierungen

- dreiwertige Blaupassivierungen enthalten $< 0,2$ mg Chrom(VI) pro m^2
- sechswertige Gelbchromatierungen enthalten 50-220 mg Chrom(VI) pro m^2
- sechswertige Schwarz- und Olivchromatierungen enthalten 100-500 mg Chrom(VI) pro m^2

Blau

Gelb

Oliv
+
Schwarz

Neue Richtlinien

■ **EU-Altauto-Richtlinie – auf englisch: End of Life Vehicles Directive (ELV)**

steuert die **Wiederverwertung** von Fahrzeugen, Komponenten und Material (bis 3,5 t) und setzt Grenzwerte für den **Eintrag** gewisser Stoffe wie Blei, Chrom(VI), Quecksilber, PVC und andere in **Schredderanlagen**

■ **EU-Richtlinie über Elektro- und Elektronikaltgeräte (EEAG)** meist „**Elektroschrottverordnung**“ genannt

steuert die **Wiederverwertung** elektrischer und elektronischer Geräte und verbietet die **Verwendung** gewisser Gefahrstoffe (quasi die gleichen wie bei der ELV)

- **von beiden Richtlinien ist ein überwiegender Anteil verzinkter und chromatisierter Stahlteile betroffen** – deshalb ist es wichtig, auf deren Text genauer einzugehen

EU-Altauto-Richtlinie

- die Direktive 2000/53/EG wurde am 18.9.2000 beschlossen - um Gesetzeskraft zu erlangen, musste sie in jedem europäischen Land nationales Recht werden (in Deutschland seit 1.7.2002)
- die Richtlinie wurde 2000 im EU-Amtsblatt L269 veröffentlicht:
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2000/l_269/l_26920001021de00340042.pdf

× **Inhalt:** die Richtlinie regelt eigentlich das **Recycling von Teilen/Material**

→ Artikel 4 Abfallvermeidung

→ Absatz 2a:

„Die Mitgliedsstaaten stellen sicher, dass Werkstoffe und Bauteile von Fahrzeugen, die nach dem 1. Juli 2003 in Verkehr gebracht werden, kein Blei, Quecksilber, Cadmium oder **sechswertiges Chrom** enthalten, außer den in Anhang II genannten Fällen unter den dort genannten Bedingungen.“

Anhang II

- mit der Entscheidung 2002/525/EG vom 27. Juni 2002 wurde der Anhang II geändert:
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2002/l_170/l_17020020629de00810084.pdf
- Artikel I: „Der Anhang II der Richtlinie 2000/53/EG wird durch den Text des Anhangs der vorliegenden Entscheidung ersetzt.“

Anhang II, Version 2002

Von Artikel 4, Absatz 2, Buchstabe a) ausgenommene Werkstoffe und Bauteile:

Werkstoffe und Bauteile	Anwendungsbereich und Fälligkeitsdatum der Ausnahme	zu kennzeichnen entsprechend Artikel 4(2)(b)(iv)
...		

sechswertiges Chrom

17. Korrosionsschutzschichten

1. Juli 2007

18. Absorptionskühlschränke in Wohnmobilen

X

Wichtigste Inhalte des neuen Anhang II

- x die 2 g pro Fahrzeug gelten nicht mehr = **jedes** Bauteil muss chrom(VI)frei sein
- x im neuen Anhang II gibt es **interessante Anmerkungen** am Ende:

„Ein Höchstkonzentrationswert von bis zu 0,1 Gewichtsprozent Blei, sechswertigem Chrom und Quecksilber je homogenem Werkstoff und 0,01 Gewichtsprozent Cadmium je homogenem Werkstoff wird toleriert, sofern diese Stoffe nicht absichtlich hinzugefügt wurden ⁽¹⁾.“

...

“(1) ‚Absichtlich hinzugefügt‘ bedeutet, bewusst in der Zusammensetzung eines Werkstoffs oder Bauteils verwendet, in dem sein Vorhandensein im Endprodukt erwünscht ist, um eine bestimmte Eigenschaft, ein bestimmtes Aussehen oder eine bestimmte Qualität zu erzielen.“

- **EU-Richtlinie über Elektro- und Elektronikaltgeräte (EEAG)**

I. Juli 2006

- **EU-Altauto-Richtlinie**

I. Juli 2007

- bis dahin müssen alle Spezifikationen angepaßt und - je nach interner Organisationsstruktur - die Zeichnungen geändert sein
- ✗ welche Alternativen zu chrom(VI)haltigen Passivierungen gibt es?

Periodensystem der Elemente

- **Löslichkeit der Oxide**
 - hellgrün** (schwerlöslich in Wasser)
 - grün** (schwerlöslich in Säuren oder Laugen)
 - dunkelgrün** (schwerlöslich in Säuren und Laugen)

Gruppe		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periode	1	H																	He
2	2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	7	Fr	Ra	** Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
		* Lanthanide			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
		** Actinide			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	

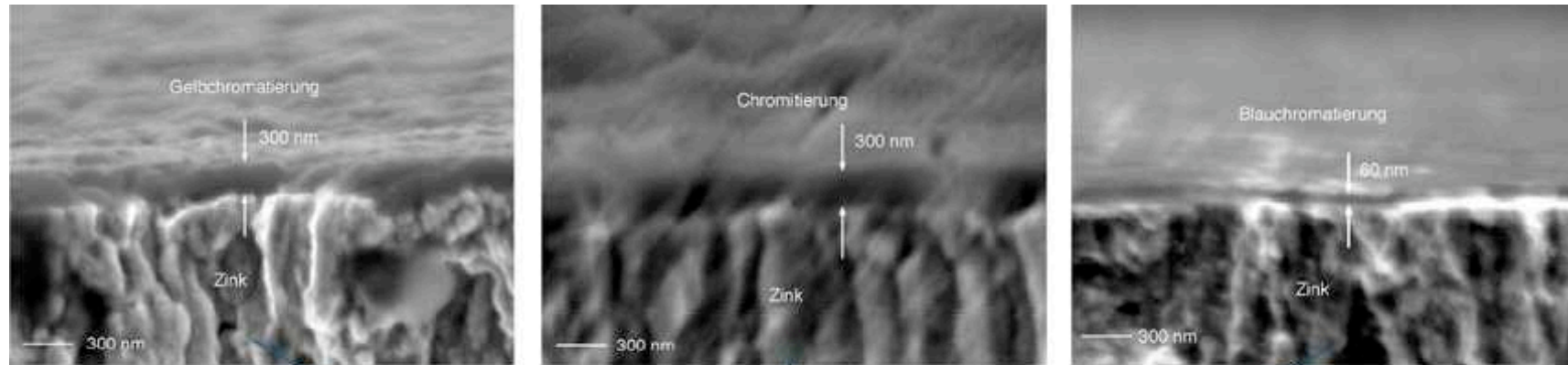
- in Frage kommen 6 Elemente, von ihnen am schwersten löslich ist **Chrom(III)**

Chemische Eigenschaften des Ersatzstoffes

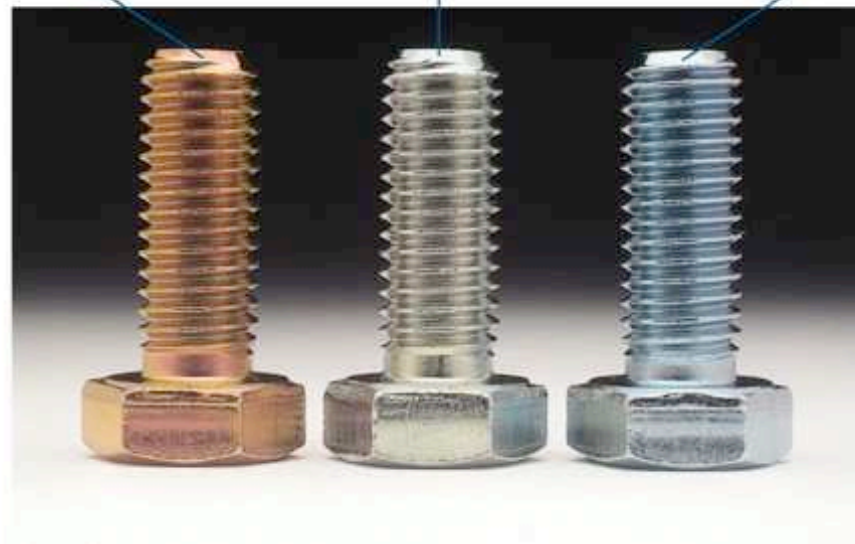
- gute Wasserlöslichkeit im Säuren
(eine Konversionsschicht erfordert stets einen ersten Beizangriff)
- Bildung von Oxiden, die in Wasser, in Säuren und in Laugen schwerlöslich sind

Allgemeine Eigenschaften

- Verfügbarkeit (Massenproduktion)
- Recyclingfähigkeit (Verträglichkeit mit der Stahlherstellung)
- Kosten (Forderung nach insgesamt niedrigen Rohstoffkosten)
- bekannte Toxizität aller möglichen Oxidationsstufen

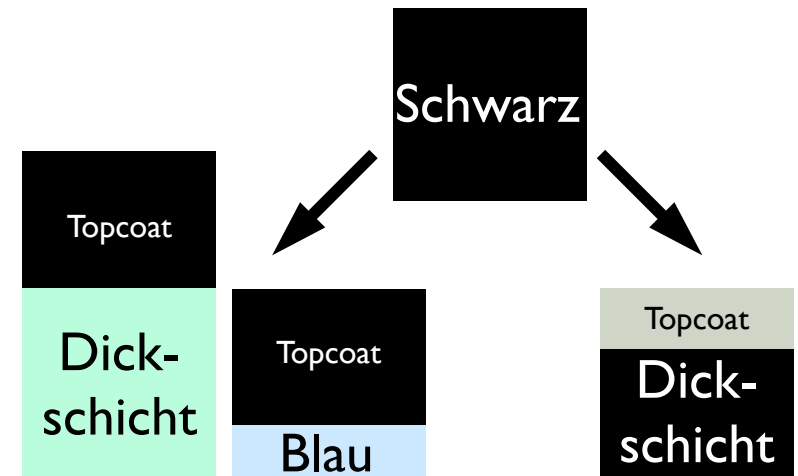
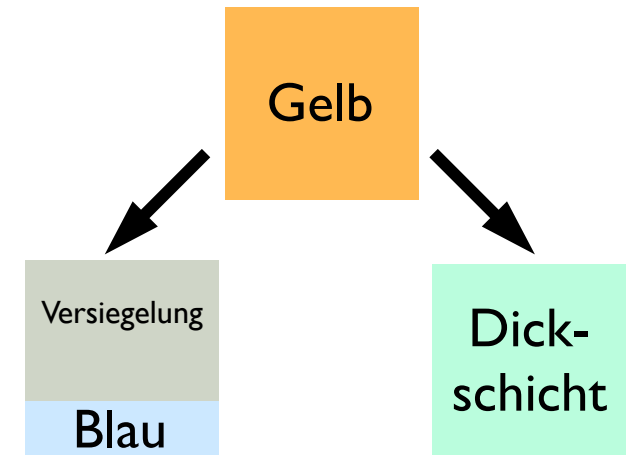


Dickschichtpassivierung



Passivierungen auf Zink und Zinklegierungen

- (Umstellung von Gelb- auf Blaupassivierung unter Verzicht auf Korrosionsschutz)
- gleichwertiger Ersatz von Gelbchromatierung durch dreiwertige Dickschichtpassivierung oder durch dreiwertige Blaupassivierung + Versiegelung
- Ersatz von Olivchromatierung durch Zinklegierungen oder Dickschichtpassivierung + Versiegelung
- erste dreiwertige schwarze Dickschichtpassivierungen auf Zink/Eisen sind im Einsatz
- transparente Passivierungen mit schwarzen Deckschichten sind ebenfalls möglich



Primer für Lacksysteme

- sind durch andere Primersysteme oder die Verwendung vorverzinkter Bleche ersetzbar

Chromatnachbehandlung von Phosphatierungen

- ist ohnehin technisch überholt

Zink/Aluminium-Lamellenbeschichtungen

- chromfreie Varianten sind auf dem Markt und wurden auch erfolgreich getestet

Chromatierungen auf Aluminium

- chromfreie Verfahren verfügbar nur für die Haftvermittlung bei nachfolgender Lackierung (ohne Lack kein guter Korrosionsschutz)
- Grünphosphatierung als Korrosionsschutz in unlackierten Systemen
- noch in diesem Jahr wird eine dreiwertige Passivierung auf den Markt kommen

Prozeßlösung

- enthält Chrom(VI) sowie Phosphorsäure und Fluoride

Konversionsschicht

- besteht im wesentlichen aus Chrom(III)phosphat und Aluminium/Chrom(III)oxiden
- transparentes, grünlich-irisierendes Aussehen

Korrosionsschutz (unlackiert)

- entspricht dem einer Gelbchromatierung auf Aluminium

Chrom(VI)-Gehalt der Schicht

- kann durch Nachbehandlung auf $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ stabilisiert werden



Analytische Bestimmung von Spuren von Chrom(VI)

- eine Arbeitsgruppe (Automobilindustrie und Fachfirmen) wurde gegründet
- ein qualitativer Test (Tüpfelprobe) und eine quantitative (photometrische) Methode wurden entwickelt, beide basieren auf ISO-Methoden
- diese Methoden wurden in einem Ringversuch mit 16 beteiligten Laboratorien validiert
- nur die photometrische ist zugelassen, DIN-Normung ist beantragt



unter der folgenden Internetadresse sind beide Methoden veröffentlicht:

<http://Chromitierung.SurTec.com> → Technische Infos → Chrom(VI)-Analyse

- ursprünglich waren die Entwürfe der **Spezifikationen für Chrom(VI)ersatz (teilweise sehr viel) strenger** als für die sechswertige Gelbchromatierung
- die Einsicht wächst, dass es die **allgemeine Einführung** dreiwertiger Passivierungen behindert wenn gleichzeitig die Forderungen stark erhöht werden:
 - übergangsweise akzeptiert BMW einige schwarze Schichten mit 240 h bis Rotrost
 - GM (USA) nimmt für Altteile dreiwertige Schichten mit den Werten der Gelbchromatierung an
- **gleichmäßige Qualität** hat heute einen höheren Stellenwert als Spitzenkorrosionsschutz an sich: der VDA publizierte bereits im Juli 2002 einen Appell an den Markt, mit den Anstrengungen nicht aufzuhören und die Prozeßsicherheit zu verbessern; die GGG (Gütegemeinschaft Galvanotechnik) wurde mit der Ausarbeitung eines Regelwerkes beauftragt
- 2002/2003 wurde in Deutschland ein breiter **Ringversuch** durchgeführt, um den Stand der Technik bei chrom(VI)freien galvanischen Schichten zu ermitteln
- die Ergebnisse dieses Ringversuches sind auf http://www.dgo-online.de/veranst/Vortragsunterlagen/Stuttgart_2003/DGO_HesseHasse_Stuttgart2003.pdf veröffentlicht

„Eine Initiative für Stabilität und Prozeßsicherheit für chrom(VI)freie Verfahren ist notwendig, und man darf nicht vergessen, dass die Werkstoffe und Bauteile der Modelle von 2007 in diesem Moment entwickelt werden!“

VDA, im Juli 2002

2. Halbzeit beginnt gerade!