

Chrom(VI)-Ersatz auf Zink

Nachbehandlungsverfahren in der Praxis

Dr. Rolf Jansen und Patricia Preikschat, SurTec GmbH, D-64673 Zwingenberg

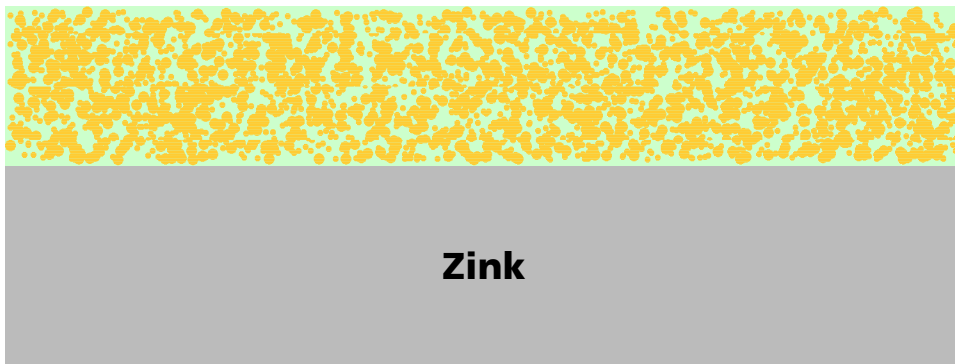
Themen:

- Wonach wird gesucht? Eigenschaften sechswertiger Passivierungen
- Kriterien für chrom(VI)-freie Alternativen
- Blicke auf das Periodensystem
- Schichten mit dreiwertigem Chrom
- Anwendung

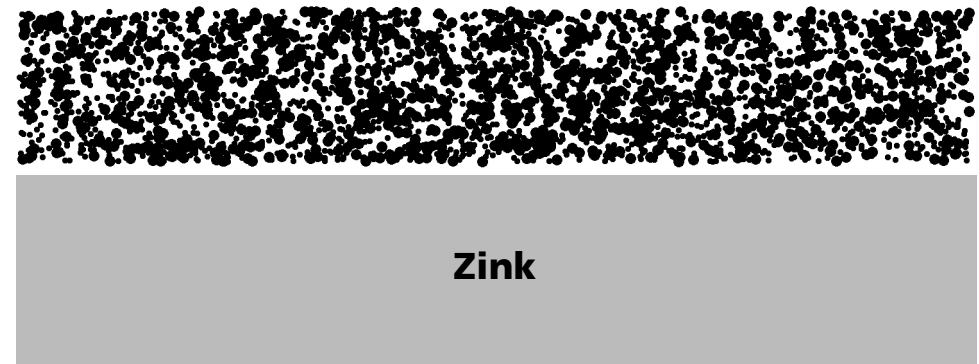
Eigenschaften sechswertiger Passivierungen

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

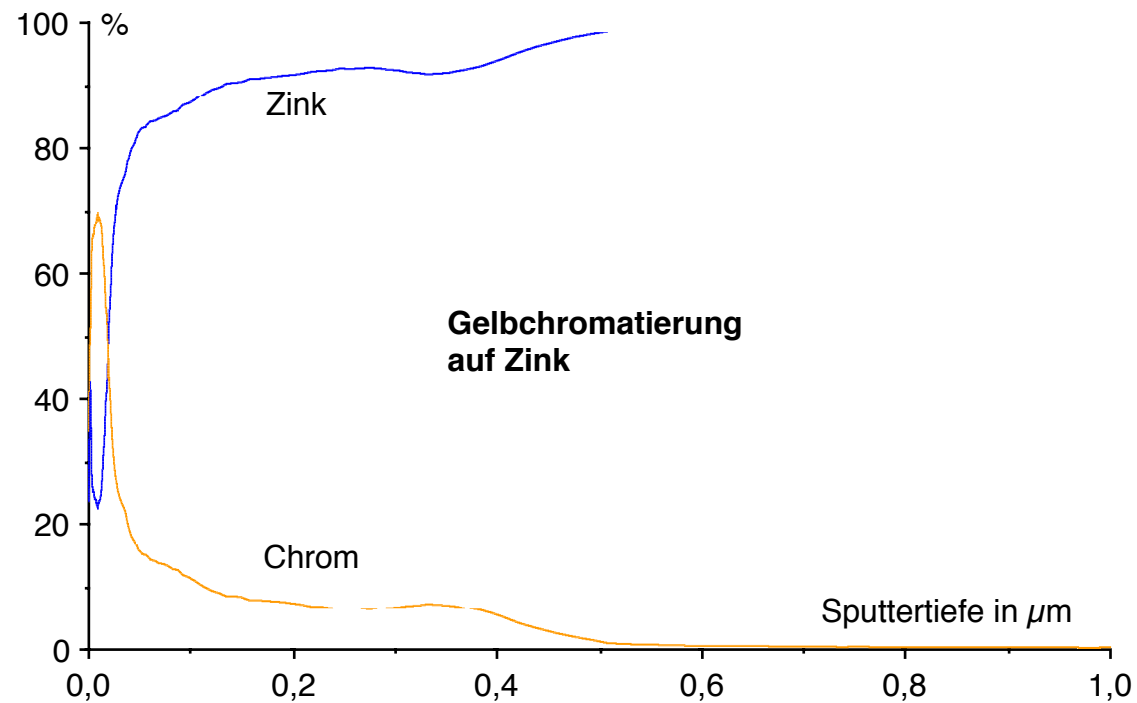
sechswertige Gelbchromatierung



sechswertige Schwarzchromatierung



Eigenschaften sechswertiger Passivierungen



Kriterien für chrom(VI)-freie Passivierung

(1:1 Alternative, nicht Systemalternative)

Chemische Eigenschaften

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

Allgemein

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

Periodensystem – unendliche Weiten?

- ▼ alle Gase, radioaktive Elemente sowie die Halogene scheiden aus

Gruppe																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periode																		
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
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		

⇒ es bleiben 70 Elemente übrig

Periodensystem – unendliche Weiten?

- ▼ Alkali- und Erdalkalimetalle, Bor, Phosphor und Selen bilden nur leicht lösliche Oxide; von Silicium gibt es keine im Sauren gut lösliche Verbindung

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

⇒ es bleiben 55 Elemente übrig

Periodensystem – unendliche Weiten?

- ▼ Löslichkeiten: Hellgrün (schwerlöslich in Wasser) - Grün (schwerlöslich in Säure oder Lauge) - Dunkelgrün (schwerlöslich in Säure und Lauge)

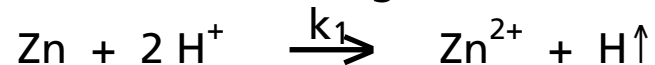
		Gruppe																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periode																			
1	H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
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)

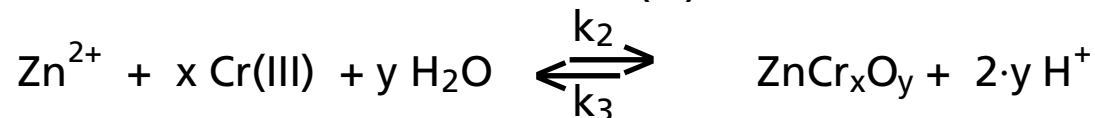
Schichten mit dreiwertigem Chrom

Die Konversionsschichtbildung in einer dreiwertigen Chromatierungslösung läßt sich anhand von zwei Reaktionsgleichungen beschreiben:

I elementares Zink geht durch Säureangriff in Lösung:



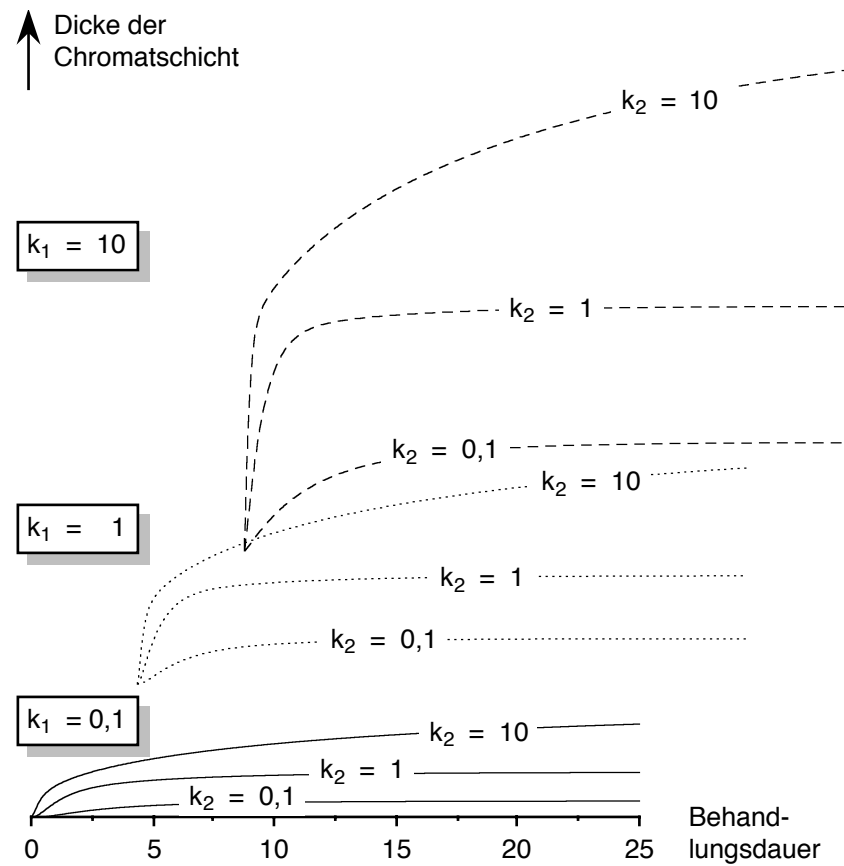
II und fällt zusammen mit Chrom(III) als Zinkchromoxid auf der Zinkoberfläche aus:

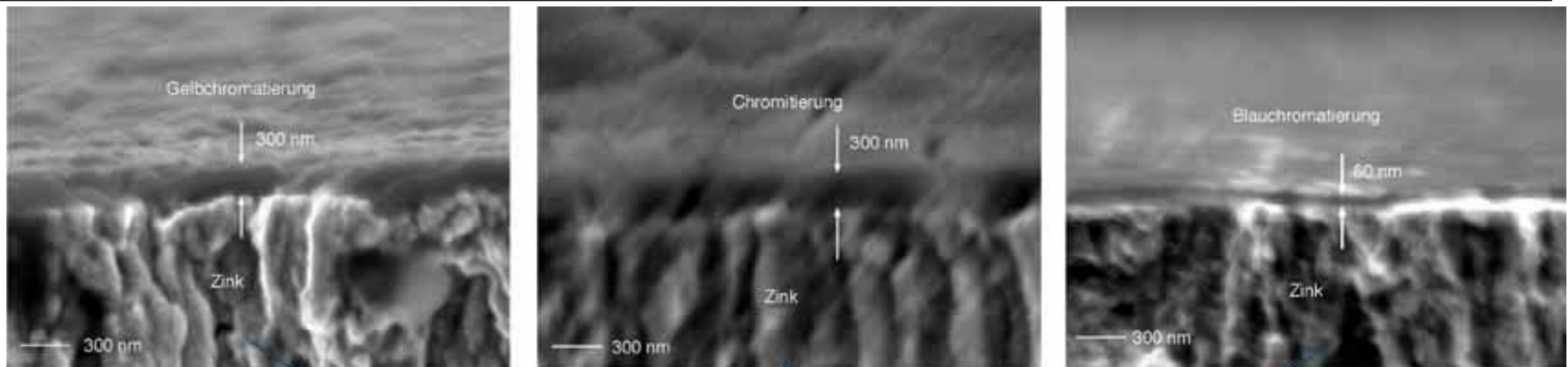


Es wurde ein kinetische Modell aufgestellt, das Differentialgleichungen für die Konzentrationsverläufe von Zn^{2+} , H^+ , Cr(III) und für das Dickenwachstum der ZnCrO -Schicht umfaßt. In den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen wurde berücksichtigt, daß Reaktion I durch die aufwachsende Passivschicht zunehmend gebremst wird.

Das Differentialgleichungssystem wurde mittels Computer numerisch gelöst und so wurden der Schichtdickenverlauf und die Konzentrationsverläufe über die Zeit erhalten.

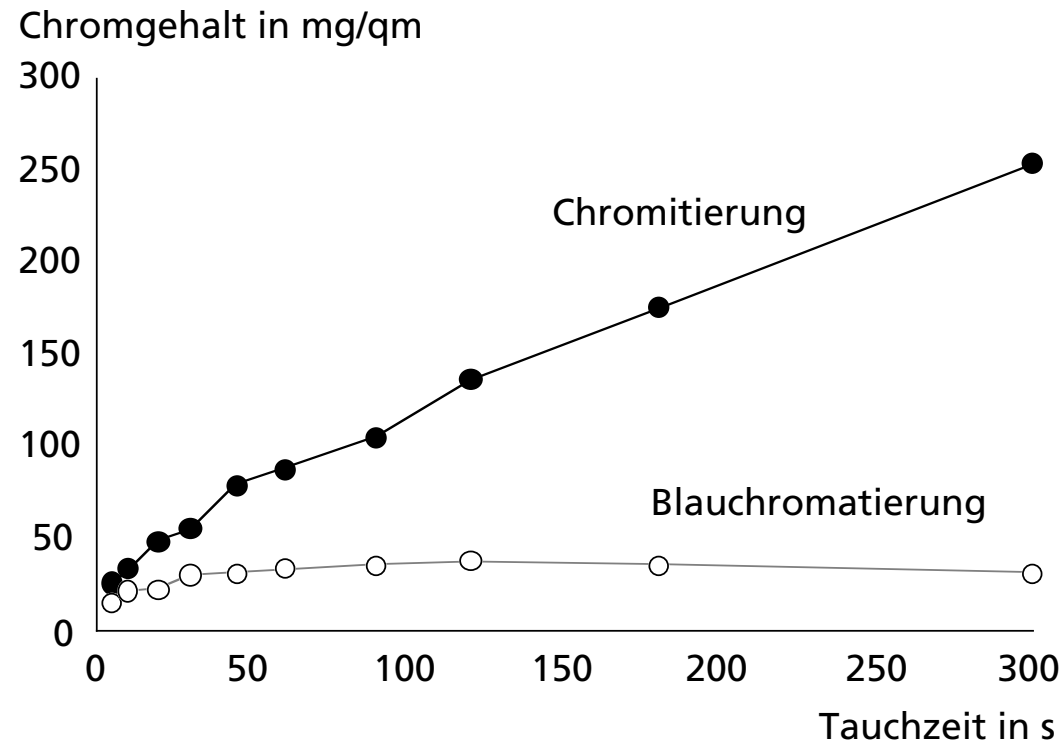
Simulierte Schichtdickenverläufe



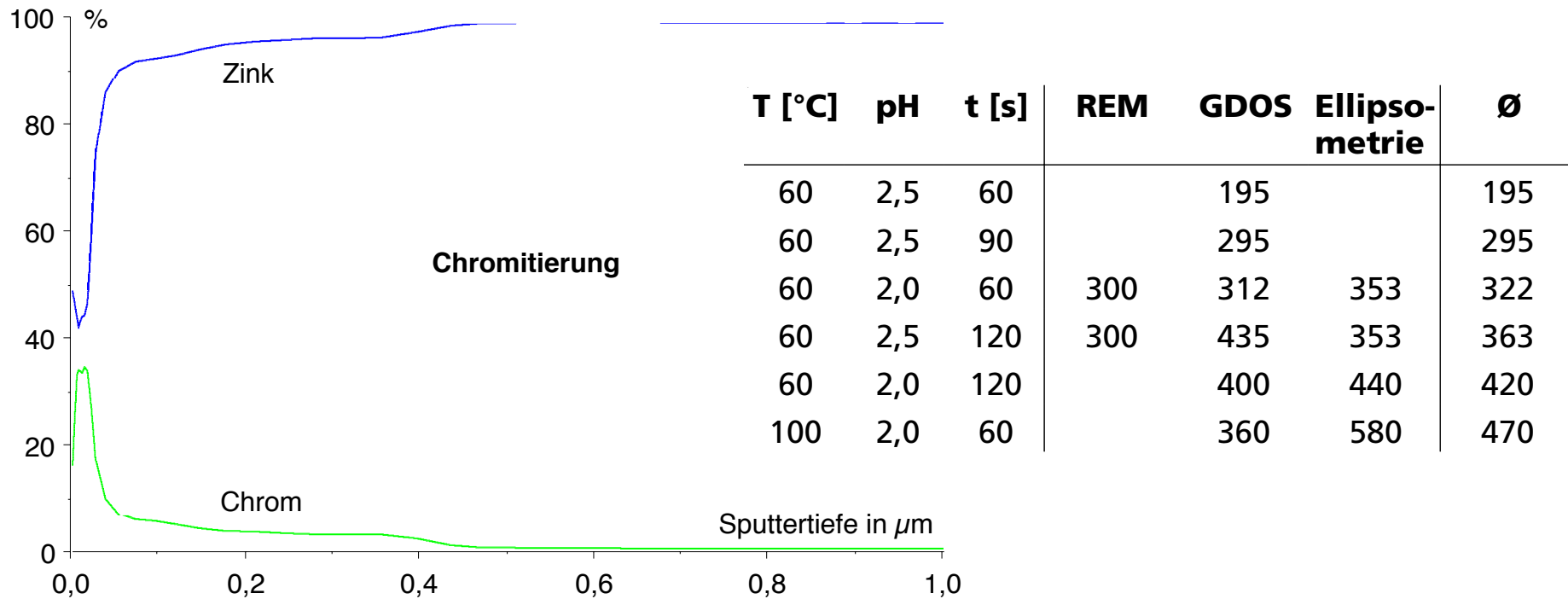


Schichten mit dreiwertigem Chrom

- ▲ die Schichtdicke wächst an mit steigender Tauchzeit

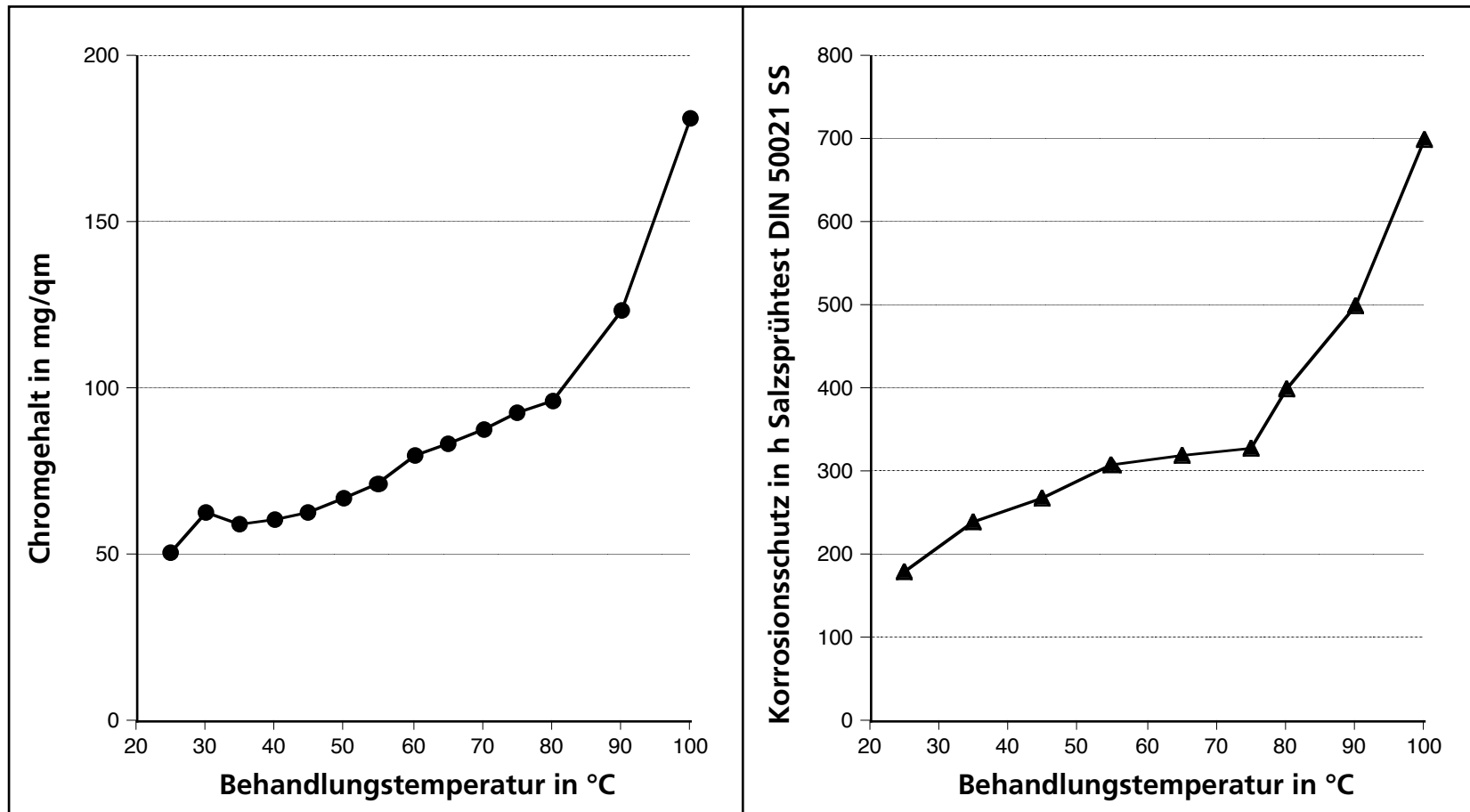


Schichten mit dreiwertigem Chrom



Schichten mit dreiwertigem Chrom

- ▲ Schichtdicke und relativer Chromgehalt steigen mit steigender Temperatur



Anwendungsbedingungen

	dreiwertige Chromitierung	sechswertige Gelbchromatierung
Ansatz:	12,5 Vol% = 10 g/l Cr(III)	1 Vol% = 2 g/l Cr(VI)
pH-Wert:	1,7-2,0	1,6-1,8
Temperatur:	≥ 60 °C	Raumtemperatur
Kontaktzeit:	60 s	20 s
Heizung:	notwendig	im Winter
Absaugung:	notwendig	empfohlen
Spülen:	3stufig	2stufig
Aktivierung:		empfohlen
Bewegung:	Warenbewegung/Trommelrotation und/oder Luftbewegung	
Wanne:	(isolierte) Kunststoffwanne oder kunststoffausgekleidete Stahlwanne	

Qualitätsförderkreis Chromitierung

- ▲ qualifizierter Kreis von Lohngalvaniken (derzeit 7 Mitglieder)
 - ▲ Anwendung von Chromitierung, Schwarzchromitierung und zukünftigen Entwicklungen
 - ▲ Erfahrungsaustausch (Troubleshooting)
 - ▲ Selbstverpflichtung, enge Parameter für die Beschichtung einzuhalten
 - ▲ Entwicklung und Einhaltung gemeinsamer Standards
(Meßverfahren, Prozeßsicherheit und Reproduzierbarkeit setzen und garantieren)
- ⇒ **übergeordnetes Ziel: Kapazität in ausreichender Menge und in konstant hoher Qualität sicherzustellen**