

Verchromung über 2017 hinaus

Chrom(III) – Eine echte Alternative zu Chrom(VI)?

Seit der Aufnahme von Chrom(VI) in die Liste zulassungspflichtiger Stoffe nimmt das Interesse an dreiwertigen Verchromungsverfahren zu. Der folgende Beitrag beschreibt wichtige Anwendungsaspekte und das Leistungsspektrum eines sulfatbasierten Chrom(III)-Verfahrens.

Das hexavalente Chromverbindungen seit Jahren unter Beobachtung stehen und im April 2013 in den Anhang XIV der Liste zulassungspflichtiger Stoffe aufgenommen wurden, dürfte allgemein bekannt sein. Zurzeit läuft

ein Prüfverfahren bei der Europäischen Chemikalienagentur ECHA über eine weitere Verwendung oder das Verbot von hexavalentem Chrom über das Jahr 2017 hinaus mit einem ungewissen Ausgang.

Dies führt dazu, dass man sich in den letzten Jahren wieder intensiv mit der Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromsystemen beschäftigt hat. Für die dreiwertige Verchromung kommen im Wesentlichen chlorid- und sulfatbasierte Systeme zum Einsatz. Diese unterscheiden sich stark hinsichtlich der Arbeitsparameter.

Abscheidungen aus dreiwertigen Chromverbindungen sind schon seit über 150 Jahren bekannt. Es ist jedoch umstritten, wie der Abscheideprozess im Detail verläuft. Der zweistufige Mechanismus, bei dem das Cr(III) erst zum zweiwertigen und danach zum metallischen Chrom reduziert wird, scheint am wahrscheinlichsten zu sein. Dabei gilt es, mehrere Herausforderungen zu meistern, um einen qualitativ hochwertigen Chromüberzug auf dem Werkstück zu erzielen.

Zunächst muss das sehr kurzlebige Cr(II)-Ion mit geeigneten Zusatzstoffen stabilisiert werden, um die weitere Chromreduktion zu gewährleisten. Weiterhin ist darauf zu achten, dass der durch die starke Wasserstoffreduktion ansteigende pH-Wert von der Kathode möglichst effektiv gepuffert wird, um ein Ausfällen von Cr(OH)₃ zu verhindern. Als letztes sollten geeignete Anoden für das Cr(III)-Bad eingesetzt werden, sodass die Oxidation zum sechswertigen Chrom unterbunden wird. Cr(VI) stört nicht nur den Abscheideprozess, sondern sollte aus Aspekten des Umwelt- und Gesundheitsschutzes nicht im Elektrolyten enthalten sein.

Für einen sulfatbasierten Elektrolyten, wie das Saphir-2000-Verfahren von Kiesow, benötigt man eine organische

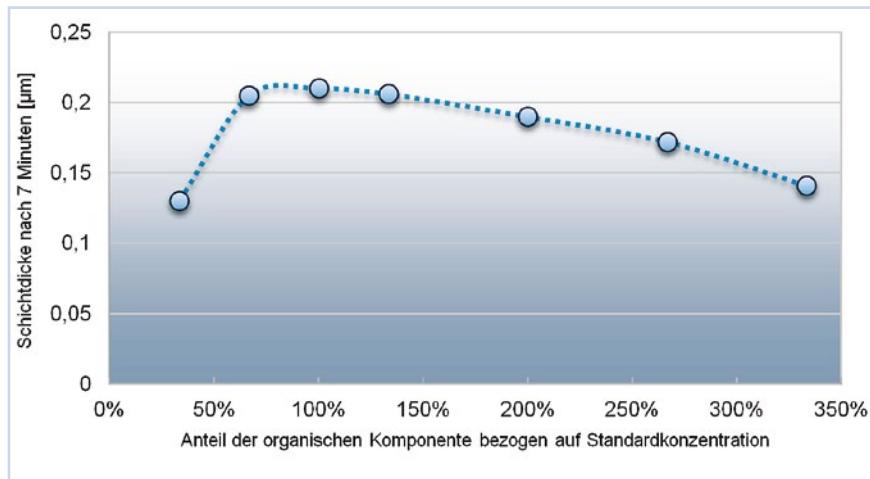


Bild 1: Schichtdicke in Abhängigkeit zur organischen Komponente

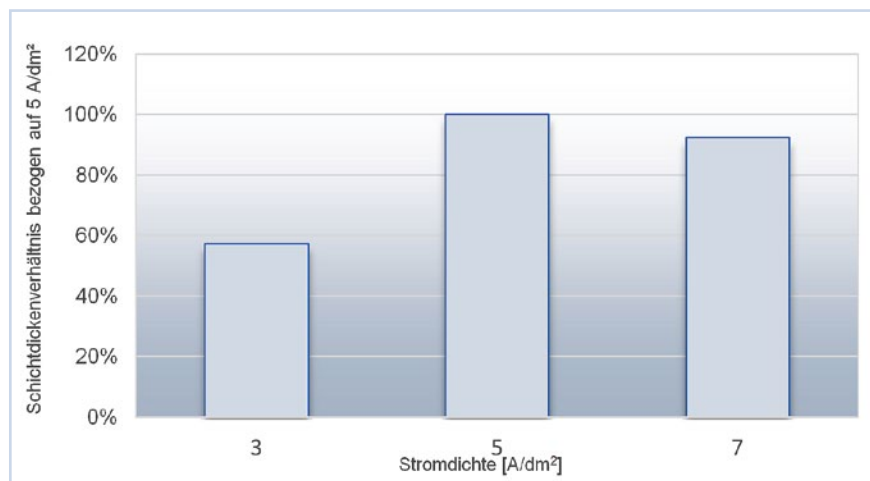


Bild 2: Schichtdicke in Abhängigkeit zur Stromdichte

Komponente, um den zweistufigen Reduktionsprozess zu unterstützen. Bild 1 zeigt den Einfluss der Organik auf das Schichtwachstum. Es ist gut zu erkennen, dass bei 100 %, also der Standardkonzentration der Organik, ein Maximum an Schichtdicke erreicht wird.

Im Elektrolyt Saphir 2000 werden sogenannte MMO-Anoden (Mix-Metall-Oxid) eingesetzt. Im Wesentlichen handelt es sich um Elektroden, die so zusammengesetzt sind, dass sie ein bestimmtes erforderliches Oxidationspotenzial aufweisen, um die anodische Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) zu unterbinden. Die Matrix der Elektroden bilden meistens Titanstreckmetalle, die unterschiedliche Oberflächenfaktoren besitzen und individuell für jede Anlage und Anwendung produzierbar sind.

Ein wesentliches Kriterium ist die Belastung durch den angelegten Strom und die Stromzuführung der Elektrode. So verringert eine zu hohe anodische Stromdichte die Lebensdauer der Elektroden. Weiterhin muss die Stromzuführung ausreichend dimensioniert sein, damit der benötigte Spannungsabfall nicht zu groß wird, da die Leitfähigkeit der sulfathaltigen trivalenten Chromelektrolyte deutlich geringer ist als die der hexavalenten Systeme.

Keine Probleme bei der Abwasserbehandlung

Der Chrom(III)-Gehalt kann von Verfahren zu Verfahren variieren. Zu hohe Chrom(III)-Gehalte führen zu einer deutlich verschlechterten Abscheidung. Das Saphir-2000-Verfahren arbeitet mit einem vergleichsweise ge-

ringen Chromgehalt und ist frei von Komplexbildnern. Somit ergeben sich keine Probleme bei der Abwasserbehandlung.

Die kathodische Stromdichte des Verfahrens liegt bei 5 A/dm² und ist für den Elektrolyten ideal. Zum einen stellt diese relativ niedrige Stromdichte sicher, dass auch sehr strukturierte Bauteile vollständig und gleichmäßig beschichtet werden und zum anderen weist der Elektrolyt bei 5 A/dm² ein Maximum des Schichtwachstums auf (Bild 2).

Wenn Fremdmetalle den Chrom(III)-Elektrolyten verunreinigen, kann dies den Abscheidungsprozess beeinträchtigen. Deshalb werden zur Eliminierung der Fremdmetalle Ionenaustauscherharze eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ei-

Der beste (Kleb-)Lesestoff!

adhäsion Das Fachmagazin für industrielle Kleb- und Dichttechnik.

Bestellen Sie 10 Ausgaben im Jahresabo inklusive Zugang zum Online-Archiv oder schnuppern Sie zuerst in zwei Gratis-Ausgaben.

Klicken Sie uns an:
www.adhaesion.com
 oder telefonieren Sie mit uns: +49 (0)6221/345-4303

Handbuch Klebtechnik

adhäsion KLEBEN & DICHTEN
 DAS FACHMAGAZIN FÜR INDUSTRIELLE KLEB- UND DICHTTECHNIK

- REAKTIVE KLEBSTOFFE: Die Hersteller von 2K-Oxidieranlagen im Vergleich
- MARKTÜBERSICHT: Die Hersteller von 2K-Oxidieranlagen im Überblick
- PHOTOINITIIERTE HÄRTUNG: Simultane Erfassung von Umsatz und Schubmodul

FE-Simulation crashbelasteter Klebungen
 Einfache Parameteridentifikation und Modellierung

adhesion ADHESIVES & SEALANTS
 A SELECTION OF ARTICLES FROM ADHESION KLEBEN & DICHTEN + NEW FEATURES

- HOT MELT MOULDING: Quality on an acceptable cost level
- TWO-COMPONENT PUR SYSTEMS: Which fillers can improve the performance?
- SWITCHABLE ADHESIVES: Debond on demand – Working with visible light



Bild 3: Der sulfatbasierte Chrom(III)-Elektrolyt hat sich im Praxiseinsatz hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Farbe bewährt

nen schwachsauren makroporösen Kationenaustauscher. Diese Kationenaustauscherharze liegen in der Natriumform vor und müssen durch eine Behandlung in einer verdünnten Schwefelsäure in die H⁺ Form überführt werden. Die Harze arbeiten pH-Wert-abhängig und die Aufnahme von zweiwertigen Kationen wird bei einem zu geringen pH-Wert deutlich reduziert. Darauf ist beim Betrieb des dreiwertigen Chromelektrolyten zu achten. Das Aufnehmen der Metalle vom Harz unterliegt gewissen Regeln, wobei die Affinität zur Aufnahme vom Kupfer(II) > Blei(II) > Nickel > Zink > Eisen(II) fällt.

Nachtauchlösung erhöht Korrosionsschutz

Im Anschluss kann die abgeschiedene Chromschicht noch mit einer Nachtauchlösung basierend auf Chrom(III)-Salzen behandelt werden. Diese reduziert deutlich die interkristalline Korrosion des dreiwertig abgeschiedenen Chroms. Hierbei wird eine chemische Nachtauchlösung auf Chrom(III)-Basis eingesetzt. Durch diesen Einsatz erhält man Korrosionsschutzwerte von mehr als 480 h NSS ohne Chromkorrosion. Ein zusätzlicher Einsatz eines elektrolytischen Sys-

tems, das nach der chemischen Nachbehandlung eingesetzt wird, befindet sich zurzeit in der praktischen Erprobungsphase.

Geringere Abscheidegeschwindigkeit

Obwohl die dekorative Beschichtung mit Chrom(III)-Elektrolyten mittlerweile Stand der Technik ist, gibt es einige Herausforderungen, welche die dreiwertigen Systeme mit sich bringen. Die Abscheidegeschwindigkeit ist geringer als bei herkömmlichen hexavalenten Systemen. Diese Tatsache muss bei Anlagenplanungen und beim Wechsel der Systeme in bestehenden Anlagen berücksichtigt werden.

Für die chemische Nachtauchlösung, gegebenenfalls für die Kombination von chemischer und elektrolytischer, muss in bestehenden Anlagen ausreichend Platz vorhanden sein. Hinsichtlich der Farbe ist man im Vergleich zu hexavalenten Systemen eingeschränkt. Man erreicht die vom FGK (Fachverband Galvanisierte Kunststoffe) geforderten L-Werte des LAB-Tests. Der dreiwertige Chromelektrolyt verlangt einen höheren Wartungsaufwand. Dadurch entstehen höhere Wartungs- und Personalkosten.

Im Praxiseinsatz bewährt

Bei der Emil Weiss GmbH & Co. KG in Mitwitz-Steinach, einem Lohnveredler in der Nähe von Kronach im Frankenland, der sich unter anderem im Bereich Vernickeln und Verchromen von Projektmöbeln und Ladenbauteilen spezialisiert hat, kommt der sulfatbasierte Chromelektrolyt Saphir 2000 von Kiesow zum Einsatz. Die benötigten Adsorberharze und deren Reinigungsanlagen wurden dafür ausreichend groß dimensioniert.

Nach einigen Monaten der Produktion ist man bei dem Lohnveredler von der Leistungsfähigkeit des Systems überzeugt. Unter anderem kommt der Elektrolyt dort zum Einsatz, wo die Verchromung aus hexavalenten Systemen aufgrund der Teilegeometrie an ihre Grenzen stößt. Ein Farbunterschied der beiden Chromschichten ist praktisch vernachlässigbar. Hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit ist man bei den veredelten Interieur-Teilen von dem Saphir-Verfahren überzeugt.

Nicht mehr wegzudenken

Die dreiwertige Verchromung wird zukünftig mehr und mehr Einzug in die Oberflächenveredelung halten, selbst wenn die Autorisierung von hexavalentem Chrom positiv im Sinne der Anwender verläuft. Der Einsatz für die Automobil- oder Sanitärindustrie, die die Chromschichten als technische Chromschicht betrachten, wird zurzeit skeptisch gesehen. Hier sind noch weitere Prüfungen, Ringversuche und vieles mehr nötig, um die unterschiedlichen Anforderungen an die Chromschichten weiter zu definieren und gegebenenfalls zu verbessern. Die dreiwertigen Chromverfahren werden weiterhin an Bedeutung gewinnen und zukünftig nicht mehr wegzudenken sein. ■

Kontakt:

Kiesow Dr. Brinkmann GmbH & Co.KG, Detmold,
Tel. 05231 7604-0,
www.kiesow.org