



**Positionspapier des
Zentralverbandes Oberflächentechnik e.V. (ZVO)
zum Thema**

**KONVERSIONSSCHICHTEN UND
ERSATZ SECHSWERTIGER CHROM-
VERBINDUNGEN
IN DER DEUTSCHEN GALVANOTECHNIK**

28.10.2004 ChromVITeil2eF(Konversionsschichten)

Zentralverband Oberflächentechnik e.V.
Postfach 10 10 63, D-40710 Hilden
Itterpark 6, D-40724 Hilden
Fon (02103) 25 56 10, Fax (02103) 25 56 25
mail@zvo.org

1.	PRÄAMBEL	3
2.	ALLGEMEINES	3
2.1.	Chemische Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten basierend auf dreiwertigen Chrom-Verbindungen	3
2.2.	Chemische Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten basierend auf sechswertigen Chrom-Verbindungen	4
2.3.	Stand alternativer Konversionsschichten als Ersatz für Systeme basierend auf sechswertigen Chrom-Verbindungen	5
3.	DICKSCHICHTPASSIVIERUNG	5
4.	ARBEITS- UND UMWELTSCHUTZ BEI KONVERSIONSSCHICHTEN	6
4.1.	Allgemeines	6
4.2.	Mögliche Gesundheitsgefahren bei Einwirkung von sechswertigem Chrom	6
4.2.1.	Gefährdete Personen	6
4.2.2.	Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz	6
4.3.	Umweltschutz bei Konversionsschichten auf Basis sechswertiger Chrom-Verbindungen	7
4.3.1.	Sechswertige Chrom-Verbindungen in der Luft/Abluft	7
4.3.2.	Sechswertige Chrom-Verbindungen im Abwasser	7
5.	WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG VON PASSIVIERUNGS- UND KONVERSIONSSCHICHTEN	8
6.	ZUSAMMENFASSUNG	8

1. PRÄAMBEL

Die Galvano- und Oberflächentechnik ist eine wichtige Schlüssel- und Querschnitts-Technologie und damit einer der Motoren des technischen Fortschritts.

Innerhalb der Galvanotechnik bilden Konversionsschichten für den kathodischen Korrosionsschutz einen besonderen Schwerpunkt mit wachsender Bedeutung.

Der Forderung nach weiter verbessertem Korrosionsschutz und erhöhter Temperaturbeständigkeit, insbesondere für Teile der Fahrzeugindustrie, stehen gesetzliche Anforderungen auf Verminderung oder Verzicht von sechswertigen Chrom-Verbindungen entgegen.

Auch wenn es noch nicht genügend Langzeiterfahrungen mit den alternativen Konversionsschichten gibt, stehen für fast alle Anwendungen Systeme ohne sechswertige Chrom-Verbindungen zur Verfügung.

Dieses Positionspapier soll den derzeitigen verfahrenstechnischen Stand der Konversionsbeschichtung darstellen und zum kreativen Dialog aller Beteiligten beitragen.

2. ALLGEMEINES

Bei diesem chemischen Verfahren werden die Bauteile zur Beschichtung in eine Behandlungslösung, die entweder dreiwertige oder sechswertige Chrom-Verbindungen enthält, eingetaucht. Die Lösungen reagieren chemisch mit der Metalloberfläche und erzeugen dünne, ca. 0,05 bis 2,0 Mikrometer starke Umwandlungsschichten, die sogenannten Konversionsschichten. Diese Schichten bestehen aus Mischoxiden der Metalle der eingetauchten Bauteile und enthalten außerdem auch die eingesetzten Chrom-Verbindungen in ihrer vorliegenden Zustandsform. Konkret bedeutet dies, dass die beschichteten Bauteile dreiwertige und/oder sechswertige Chrom-Verbindungen an ihrer Oberfläche aufweisen. Die auf diesem chemischen Wege ausgebildeten chromhaltigen Oberflächen besitzen die positive Eigenschaft, das Korrosionsverhalten von Zink, Aluminium, Magnesium und deren Legierungen deutlich zu verbessern. Da die Langlebigkeit von Bauteilen in sehr starkem Maße von ihrer Korrosionsbeständigkeit abhängt, stellen die Konversionsschichten einen Teil der weit verbreiteten Korrosionsschutzverfahren dar. Sie werden aus diesem Grunde überwiegend zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit z.B. von verzinkten Bauteilen im Automobil angewendet. Ebenso verbessern sie die Haftfestigkeit von anschließend aufgetragenen Lackschichten bzw. ermöglichen diese erst.

2.1 Chemische Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten basierend auf dreiwertigen Chrom-Verbindungen

Schon seit geraumer Zeit werden zur Erzeugung von Konversionsschichten Lösungen, basierend auf dreiwertigen Chrom-Verbindungen, eingesetzt.

Diese Lösungen enthalten weiterhin Neutralsalze, die auch im Lebensmittelbereich Anwendung finden. Hier sind u.a. Natriumfluorid (Zahnpasta) und Natriumnitrat (Pökelsalz) zu nennen. Werden der Lösung zusätzliche Metall-Verbindungen zugesetzt, so vermögen diese den Korrosionsschutz nochmals zu erhöhen. Die eingesetzten dreiwertigen Chrom-Verbindungen bilden mit den Neutralsalzen Komplexe und reagieren mit der Metalloberfläche des eingetauchten Bauteils. Auf diesem Wege entstehen Konversionsschichten, die eine typische strukturelle Zusammensetzung aufweisen und auf Grund der eingesetzten chemischen Substanzen (fast) frei von sechswertigem Chrom sind. Genau genommen liegt die Konzentration an sechswertigem Chrom in diesen Konversionsschichten unterhalb der analytischen Nachweisgrenze von kleiner $0,2 \text{ mg/m}^2$.

2.2 Chemische Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten basierend auf sechswertigen Chrom-Verbindungen

Lösungen auf Basis sechswertiger Chrom-Verbindungen zur Erzeugung von korrosionsschützenden Konversionsschichten wurden schon in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts eingesetzt.

Da mit diesen Tauchlösungen sechswertige Metallchromate auf der Bauteiloberfläche erzeugt wurden, hat man sie schon sehr früh als „Chromatierungen“ bezeichnet.

Chromatierungslösungen und die damit ausgebildeten Konversionsschichten enthalten sechswertige Chrom-Verbindungen in Form von Chromsäure (H_2CrO_4), Na- und K-Chromaten oder Bichromaten (Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Sie können transparente, blaue, gelbe, olive oder schwarze Chromatierungsschichten erzeugen. Die Farbgebung ist abhängig von weiteren Salzen, wie Natriumfluorid, Natriumsulfat, Natriumphosphat etc, die in der Lösung mitverwendet werden, als auch von den gewählten sonstigen Prozessparametern der Lösung wie pH-Wert und Temperatur.

Chromatierungen haben den Vorteil, dass mit ihnen viele Farbnuancen erzeugt werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Chromatierungen, die bereits bei geringen Konzentrationen und Temperaturen ausgebildet werden, einem Selbstheilungsprozess unterliegen. Bei Verletzung der Oberfläche und Einwirkung eines Korrosionsmediums, z.B. Atmosphäre, reagiert das sechswertige Chrom in der Konversionsschicht erneut mit der Metalloberfläche und erzeugt entsprechende Schutzschichten. Nachteil der Chromatierschichten ist, dass sie bei Temperaturen ab $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht beständig sind und ihr Korrosionsschutz vermindert wird.

Die Konzentration an sechswertigen Chrom-Verbindungen in diesen Schichten beträgt etwa $1 - 150 \text{ mg/m}^2$. Die durch Abrieb (Bauteile bei Montage oder am Auto) oder bei Auslaugung durch Regenwasser etc. in die Umwelt gelangenden Konzentrationen an sechswertigem Chrom sind sehr gering, so dass eine Beeinträchtigung der Umwelt ausgeschlossen werden kann.

Die Argumentation für oder gegen sechswertiges Chrom für den Bereich der Konversionsschichten hat an Bedeutung verloren, da in der Zwischenzeit entsprechende Ersatzverfahren, auf Basis dreiwertiger Chrom-Verbindungen, entwickelt wurden, die in die Praxis eingeführt und zunehmend im Markt verfügbar sind.

2.3. Stand alternativer Konversionsschichten als Ersatz für Systeme basierend auf sechswertigen Chrom-Verbindungen

Der Gesetzgeber, allen voran die Europäische Union, hat in einem spezifischen Regelwerk die Verwendung sechswertiger Chrom-Verbindungen umfassend reglementiert. So trat am 21. Oktober 2000 die Richtlinie des Europäischen Parlaments über Altfahrzeuge 2000/53/EG in Kraft. Sie wurde nach Beschluss des Bundestages und durch Zustimmung des Bundesrates am 1. Juli 2002 als Altfahrzeuggesetz in nationales Recht umgesetzt. Dieses Gesetz verbietet nach einer Übergangszeit den Einsatz sechswertiger Chrom-Verbindungen in Konversionsschichten in allen ab dem 01.07.2007 neu zugelassenen Fahrzeugen mit Ausnahme von Nutzfahrzeugen über 3,5 t und legt gleichzeitig einen Grenzwert von 0,1 Gew. % je Gramm homogenes Material pro Fahrzeug fest.

3. DICKSCHICHTPASSIVIERUNG

Die galvanotechnische Industrie entwickelt seit Mitte der neunziger Jahre alternative Konversionsschichtsysteme, frei von sechswertigen Chrom-Verbindungen. Diese Verfahren besitzen den Vorteil, dass sie auf allen üblichen Zink- und Zinklegierungsoberflächen angewendet werden können und die Korrosionsbeständigkeit von konventionellen Passivierungen, basierend auf sechswertigem Chrom, erreichen bzw. überschreiten.

Leider existieren zum heutigen Zeitpunkt keine Langzeiterfahrungen aus dem Fertigungsprozess, so dass nur bedingt Aussagen zu Prozesssicherheit und zum Korrosionsschutzverhalten gemacht werden können.

Diese Schichten besitzen eine Dicke von ca. 0,2 - 1 μm und werden als Dickschichtpassivierung (DISP) bezeichnet. Die Anforderungen für einen beherrschten Prozess, zur Erzeugung dieser Schicht, sind deutlich höher als bei den bisherigen Chromatierungen auf Basis sechswertiger Chrom-Verbindungen. Grundsätzlich müssen bei dreiwertigen Chromsalz-Passivierungen folgende Parameter in engen Toleranzen angewandt werden:

- Konzentration der Hauptbestandteile (z.B. Cr-III und Co-II)
- pH-Wert
- Temperatur
- Fremdmetallkonzentration (z.B. Eisen und Zink)
- Art und Umfang der Elektrolytkonvektion

Nachträglich auf die DISP-Schicht aufgebrauchte Versiegelungen oder TopCoats versiegeln die beschichtete Oberfläche mit einer Diffusionsbarriere und erhöhen den Korrosionsschutz dieser alternativen Systeme. Anzumerken ist, dass nachträglich aufgebrauchte Versiegelungen/TopCoats

das Korrosionsverhalten auch der konventionellen Systeme mit sechswertigen Chrom-Verbindungen erhöhen und dieser Effekt nicht allein auf die alternativen Systeme beschränkt ist.

4. ARBEITS- UND UMWELTSCHUTZ BEI KONVERSIONSSCHICHTEN

4.1. Allgemeines

Die sechswertige Zustandsform des Chroms stellt ein Gesundheits- und ein Umweltrisiko dar. Aus diesem Grunde beziehen sich die folgenden Textpassagen ausschließlich auf diese Zustandsform und es werden nur die Konversionslösungen auf Basis sechswertiger Chrom-Verbindungen eingehend erörtert.

4.2 Mögliche Gesundheitsgefahren bei Einwirkung von sechswertigem Chrom

Bei unsachgemäßer Anwendung und der hieraus möglichen Einwirkung von sechswertigem Chrom auf den Mitarbeiter bestehen folgende Risiken:

- durch Stäube oder Aerosole können Bindehautentzündungen der Augen und beim Einatmen Schädigungen der Nasenschleimhäute auftreten
- Hautkontakt führt an Stellen mit kleiner Verletzung zu langsam verheilenden Hautekzemen
- zeitlich lange Einwirkungen von sechswertigen Chrom-Verbindungen über die Atemwege können Gewebeeränderungen bis hin zur Tumorbildung führen

Zum Schutz der Mitarbeiter vor gesundheitlichen Beeinträchtigungen bestehen für sechswertiges Chrom die nachstehenden Technischen Richtkonzentrationen und deren messtechnische Überwachung:

0,10E mg/m³ (einatembare Fraktion) bei der Herstellung von Verbindungen mit sechswertigem Chrom

0,05E mg/m³ (einatembare Fraktion) bei den übrigen Arbeiten

4.2.1 Gefährdete Personen

Bei Nichtbeachtung bestehender Sicherheitsvorschriften besteht beim Umgang mit sechswertigen Chrom-Verbindungen in der betrieblichen Praxis die Gefahr der Gesundheitsgefährdung, so dass die Mitarbeiter zur frühzeitigen Erkennung eventueller gesundheitlicher Beeinträchtigungen regelmäßig untersucht werden müssen.

Arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen sind bei Mitarbeitern erforderlich, die durch das mögliche Einatmen von sechswertigen Chrom-Verbindungen in Form atembare Stäube oder Aerosole, oder durch Hautkontakt gefährdet sein können.

4.2.2 Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz

Zum Schutz der Mitarbeiter ist das Unternehmen verpflichtet, durch regelmäßige Messungen am Arbeitsplatz mögliche Einwirkungen von

sechswertigen Chrom-Verbindungen zu ermitteln und hierdurch die dauerhafte Effektivität der getroffenen Schutzmaßnahmen – z.B. die Leistungsfähigkeit der Abluftabsaugungen – zu überprüfen.

Zur Durchführung der arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchungen muß der Arbeitgeber einen hierzu ermächtigten Arzt beauftragen. Diese „Ermächtigung des Arztes“ stellt sicher, dass er über die erforderlichen Fachkenntnisse sowie über die notwendige Einrichtung und Ausstattung verfügt und die Untersuchungen gemäß den Vorschriften ausführt.

4.3. Umweltschutz bei Konversionsschichten auf Basis sechswertiger Chrom-Verbindungen

4.3.1. Sechswertige Chrom-Verbindungen in der Luft/Abluft

Die Lösungen zur Ausbildung der Konversionsschichten werden chemisch, d.h. stromlos und bei Raumtemperatur betrieben. Sofern entsprechende anlagentechnische Voraussetzungen geschaffen wurden, wie z.B. eine Absaugung, entstehen durch diese Verfahrenstechnik keine gefährlichen Aerosole und eine Belastung der Luft am Arbeitsplatz ist ausgeschlossen.

4.3.2. Sechswertige Chrom-Verbindungen im Abwasser

Beim Ausheben der beschichteten Bauteile aus der Behandlungslösung werden sechswertige Chrom-Verbindungen ausgetragen und gelangen durch Abspülen ins Spülwasser. Dieses Spülwasser wird erst nach Reduktion in die dreiwertige Zustandsform und Fällung des als Chrom-III-Hydroxid abgeleitet. Zum Schutz der Umwelt existieren enge Abwassergrenzwerte. Für das sechswertige Chrom sind maximal 0,1 Milligramm pro Liter erlaubt. Mit der zur Verfügung stehenden Technik der Abwasservorbehandlung, ist dieser Grenzwert sicher einzuhalten, so dass keine Beeinträchtigung des kostbaren Rohstoffes Wasser entsteht.

Stoffkreislaufführung

Bei der Ausbildung der Konversionsschicht wird die Behandlungslösung mit dem Metall der Bauteiloberfläche angereichert. Oberhalb bestimmter Konzentrationen dieses „Fremdmetalls“ entstehen fehlerhafte Konversionsschichten, die geringere Korrosionsschutzeigenschaften besitzen. Maßnahmen, um ausgetragene Behandlungslösung in den Prozess zurückzuführen, beschleunigen die beschriebene Anreicherung mit „Fremdmetall“. Eine Fremdmetallentfernung durch z.B. Ionenaustauschverfahren oder andere Extraktionsverfahren ist heute schon technisch durchführbar. Die Wirtschaftlichkeit richtet sich in starkem Maße nach dem Durchsatz und muss für jeden Betrieb überprüft werden.

5. Wirtschaftliche Bedeutung von Passivierungs- und Konversionsschichten

Dem Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO) liegt eine relativ genaue Umsatzstatistik aller in Deutschland für den kathodischen Korrosionsschutz verwendeten Produkte vor. Danach wurde im Jahre 2003 ein Gesamtumsatz von 45 Mio. € von der Zulieferindustrie für die deutsche Oberflächentechnik mit diesen Produkten gemeldet. Analysen bei den Firmen, die den kathodischen Korrosionsschutz auf zu schützende Bauteile aufbringen, den sog. Beschichtern, ergaben, dass die bei der Zulieferindustrie eingekauften Produkte wiederum ca. 3 – 5 % von deren Umsätze ausmachen, so dass man davon ausgehen kann, dass in Deutschland ungefähr 800 Mio. € Umsatz mit ca. 11.000 Mitarbeitern in der verarbeitenden Industrie mit kathodischem Korrosionsschutz erwirtschaftet wurde.

Etwa 42% aller derart beschichteten Teile und damit 330 Mio. € des Umsatzes finden Anwendung in der Automobilindustrie. Im Jahre 2003 haben insgesamt 5.506.629 Fahrzeuge die Produktionsstätten der deutschen Automobilindustrie verlassen, die ohne kathodischen Korrosionsschutz technisch nicht sicher und langlebig produziert werden könnten

Nach Einschätzung des VDA beträgt der Durchschnittsverkaufspreis der in Deutschland hergestellten Fahrzeuge 20.000 €. D.h. mit anderen Worten, dass die galvanotechnische Industrie allein in der Automobilindustrie einen Wert von 110 Mrd. € schützt und verkehrstechnisch sicher macht.

Wenn man davon ausgeht, dass auch in anderen Industrien ähnliche Werte durch kathodischen Korrosionsschutz geschützt werden, dann werden insgesamt Waren im Wert von 220 Mrd. € vor der Beeinträchtigung ihrer Funktionstüchtigkeit durch Korrosion, bewahrt.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Unverzichtbare Eigenschaft beschichteter Stahlteile, die in allen Bereichen von Industrie, Gewerbe und auch im Haushalt zum Einsatz kommen, ist der kathodische Korrosionsschutz, der durch Konversionsschichten erzeugt und gesichert wird. Es ist und bleibt ständige Aufgabe der galvanotechnischen Industrie, mit neuen und/oder verbesserten Beschichtungsprozessen die Funktionalität und Langlebigkeit der Produkte zu gewährleisten. Gleichzeitig werden durch Regeneration der Prozesslösungen die Standzeiten verlängert, der Energie- und Stoffeinsatz vermindert und damit die Umwelt entlastet.