

Technische Information

# Chrom<sup>VI</sup> -freie Passivierung und Dickschichtpassivierung



## CHROM<sup>VI</sup>-FREIE PASSIVIERUNG UND DICKSCHICHTPASSIVIERUNG

---

### *Altautoverordnung - Forderungen zur Cr<sup>6+</sup>-Freiheit auf EG-Ebene*

Unter dem Titel „End of Life Vehicles“ sind im Europaparlament Forderungen zur Reduktion von Cr<sup>6+</sup> und anderen gefährlichen Stoffen in den Fahrzeugen beschlossen. Die endgültige Fassung vom 18. September 2000 wurde als Richtlinie 2000/53/EG am 21. Oktober 2000 durch Veröffentlichung im Amtsblatt der EG wirksam.

Wesentliche Punkte für die Oberflächenbehandlung sind gemäß Artikel 4 geändertem Anhang II vom 27. Juni 2002:

- Das Verbot von sechswertigem Chrom wird erst zum 1. Juli 2007 wirksam.
  - Die Grenze von 2 g pro Fahrzeug entfällt, ab dann gilt völlige Cr<sup>6+</sup>-Freiheit.
- 
- Die Verordnung gilt für Fahrzeuge bis 3,75 t, LKW fallen nicht unter diese Verordnung. Serienteile werden aber mit großer Wahrscheinlichkeit auch umgestellt.
  - Es bleibt offen, wie der Cr<sup>6+</sup>-Gehalt in einem realen Fahrzeug unter Praxisbedingungen ermittelt werden kann. Hierzu wurde eine Arbeitsgruppe (Automobilindustrie + Fachfirmen) gebildet.
  - Die Automobilindustrie will daher völlig auf Cr<sup>6+</sup> in galvanischen Schichten verzichten.
  - Eine Höchstkonzentration von bis zu 0,1 Gewichtsprozent an sechswertigem Chrom je homogenem Werkstoff wird toleriert, sofern der Stoff (Cr<sup>6+</sup>) nicht absichtlich hinzugefügt wurde

### *Anteile an Cr<sup>6+</sup>-Gehalt aus Chromatierungen*

- Ein Auto nach heutigem Standard enthält etwa 5-8 g sechswertiges Chrom. Davon kommen nur etwa 0,5-1,5 g aus galvanisch abgeschiedenen Oberflächen.
- Eine Blaupassivierung auf dreiwertiger Basis hat <0,01 µg Cr<sup>6+</sup>/cm<sup>2</sup>.
- Eine typische Gelbchromatierung hat derzeit etwa 4-6 µg Cr<sup>6+</sup>/cm<sup>2</sup>.
- Eine Schwarzchromatierung hat etwa 10-50 µg Cr<sup>6+</sup>/cm<sup>2</sup>.

### *Cr<sup>6+</sup>-Freiheit*

- Völlige Freiheit von Cr<sup>6+</sup> ist nicht möglich, da Chrom ein natürlich vorkommendes Element ist. Der Anteil an sechswertigem Chrom in der Natur entspricht den physikalisch-chemischen Gesetzen.
- Ein sehr kleiner Wert an Cr<sup>6+</sup> ist daher analysentechnisch immer zu ermitteln, auch wenn kein sechswertiges Chrom verwendet wird.
- Es ist wenig praktikabel, den unteren Grenzwert an der Nachweisgrenze festzulegen, da sich jede Nachweisgrenze mit dem Fortschritt der Analysetechnik laufend verschiebt und eine einfache, praxistaugliche Analyseverfahren für den Anwender nicht verfügbar ist.

## CHROM<sup>VI</sup>-FREIE PASSIVIERUNG UND DICKSCHICHTPASSIVIERUNG

- Als Cr<sup>6+</sup> - frei sollen daher alle Schichten eingestuft werden, die einen Schwellenwert von 0,1 µg Cr<sup>6+</sup>/cm<sup>2</sup> nicht überschreiten.
- Für eine qualitative Ermittlung der Chrom<sup>VI</sup>-Freiheit stehen der Tüpfeltest ZVO- 0102-QUA-02 (1,5-Diphenylcarbaid) sowie die photometrische Methode zur Verfügung.

### *Neue Systeme für neue Fahrzeuge*

Umsetzung der Forderungen in der Automobilindustrie (Beispiel eines Automobilherstellers)

- Für alle neu entwickelten Fahrzeuge gilt, dass grundsätzlich Cr<sup>6+</sup> - freie Oberflächen zum Einsatz kommen. Die entsprechenden TL-Normen sind gültig oder werden in Kürze fertig gestellt. Allerdings:
- Werden in einem neu konstruierten Fahrzeug vorhandene Bauteile eingesetzt, so bleiben diese Bauteile vorerst in der bisherigen Ausführung, also in der Regel Cr<sup>6+</sup> -haltig.
- Ist bei einem bestehenden Bauteil alternativ eine Cr<sup>6+</sup> -freie Oberfläche verfügbar, die technisch besser und kostengünstiger ist, so kann das Bauteil vor 2007 auf Cr<sup>6+</sup> -frei umgestellt werden.

### *Übersicht Cr<sup>6+</sup> -freier Schichten*

Zur Erzielung transparenter Cr<sup>6+</sup> -freier Schichten sind nach derzeitigem Stand drei Wege möglich:

- Blaupassivierung,
- Blaupassivierung, versiegelt mit wasserbasierten oder lösemittelbasierten Versiegelungen,
- Dickschichtpassivierung (mit / ohne Versiegelung).

Alle Systeme können sowohl auf Zink als auch auf Zinklegierungen eingesetzt werden, wobei die Farben schichttypisch variieren.

	Transparentchromatierung (Cr <sup>6+</sup> -frei)	Blauchromatierung (Cr <sup>6+</sup> -frei/-haltig)	Gelbchromatierung (Cr <sup>6+</sup> -haltig)	Oliv-chromatierung (Cr <sup>6+</sup> -haltig)	Schwarzchromatierung (Cr <sup>6+</sup> -haltig)	Dickschichtpassivierung* (Cr <sup>6+</sup> -frei)
Trommelware	8 h	8 h	72 h	72 h	24 h	⇒ 144 h ⇐
Gestellware	16 h	16 h	96 h	120 h	48 h	⇒ 240 h ⇐

## CHROM<sup>VI</sup>-FREIE PASSIVIERUNG UND DICKSCHICHTPASSIVIERUNG

---

### *Dickschichtpassivierung*

- Die Dickschichtpassivierung ist eine neue Klasse von Passivierungen mit besonders hohem Korrosionsschutz und ist von einigen Automobilfirmen als direkter Ersatz für bisher gelbchromatierte Teile vorgesehen.
- Die Dicke der Passivierungsschicht beträgt etwa 300 - 500 nm und ist damit vergleichbar der Schichtdicke einer konventionellen Gelbchromatierung.
- Die Anwendung erfolgt bei höheren Temperaturen (ca. 65 °C) mit hoher Konzentration. Zum wirtschaftlichen Betrieb ist eine Sparspülung in Kaskadentechnik erforderlich.
- Die Farbe erscheint bläulich-grünlich irisierend.
- Der Korrosionsschutz im Salzsprühtest beträgt im Idealfall bei geeigneten Teilen mehr als 144 h ohne Erstangriff bei Trommelware und über 240 h bei Gestellware.
- In der Praxis werden meist Beständigkeiten über 72 h bei Trommelware und über 144 h bei Gestellware erzielt.
- Besonders kritisch sind Teile mit scharfen Kanten, Stanzgraten oder ungleichmäßiger Oberfläche.

### *Korrosionsverhalten Cr<sup>6+</sup>-haltiger und Cr<sup>6+</sup>-freier Schichten*

- Cr<sup>6+</sup> hat selbstheilende Wirkung, d.h.: Beschädigungen in der Schicht heilen in einem gewissen Umfang wieder aus.
- Cr<sup>6+</sup>-freie Schichten zeigen kaum Selbstheilungseffekte. Daher führt jede Verletzung der Schicht zu einem Abfall der Korrosionsbeständigkeit bis zum Beginn der Weißrostbildung.
- Voraussetzung zur Erzielung hoher Schutzwerte ist daher eine schonende Behandlung der Ware. Insbesondere bei Trommelware ist eine geeignete Anlagentechnik erforderlich, wie z.B. geringe Fallhöhe der Teile und Nassentleerung.
- Es gibt eine Reihe von Teilen, bei denen die hohen Schutzwerte nicht zu erzielen sind. Problematisch sind Teile mit ungenügender Oberflächenqualität, scharfen Kanten, hohem Gewicht, Hinterschneidungen und Überlappungen sowie flache, „klebende“ Teile und Werkstücke, die sich ineinander feststecken oder verhaken.
- Die Schutzwerte sind daher nur Richtwerte.