

MERKBLATT

Passivierung von Zink-Nickel-Oberflächen



(Bild: B+T Unternehmensgruppe)

DGO

Deutsche Gesellschaft für
Galvano- und Oberflächentechnik e.V.

ZVO
Zentralverband
Oberflächentechnik e.V.

Passivierung von Zink-Nickel-Oberflächen

Das vorliegende Merkblatt basiert weitgehend auf einem Referat von Sabine Sengl und Dr. Peter Hülser. Es wurde von Mitgliedern des DGO-/ZVO-Fachausschusses Zink-Nickel aktualisiert und redigiert.

Wir danken den beteiligten Autoren und Firmen

- Sabine Sengl, Atotech Deutschland GmbH, Trebur
- Dr. Peter Hülser, Atotech Deutschland GmbH, Trebur
- Reiner Paulsen, MacDermid Enthone GmbH, Langenfeld
- Andreas Moje, Zentralverband Oberflächentechnik e.V., Hilden

Das DGO-/ZVO-Merkblatt **Passivierung von Zink-Nickel-Oberflächen** wurde mit größter Sorgfalt erstellt.

Die Veröffentlichung von Leitfäden und Merkblättern ist ein Service des Zentralverbands Oberflächentechnik e.V. (ZVO). Dabei handelt es sich um eine zusammenfassende Darstellung technischer oder rechtlicher Grundlagen, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit oder Richtigkeit erhebt. Trotz größtmöglicher Sorgfalt wird keine Haftung für den Inhalt übernommen. Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, unter Vorbehalt.

Das Copyright dieses Dokuments liegt beim Zentralverband Oberflächentechnik e.V., Hilden.

Stand: 1. September 2020



Zentralverband
Oberflächentechnik e.V.
Itterpark 4, 40724 Hilden
Postfach 10 10 63, 40710 Hilden
Tel. 02103 255610
mail@zvo.org
www.zvo.org

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Verfahrensbeschreibung	5
3. Korrosionsbeständigkeit	6
4. Ökologische und ökonomische Aspekte	9
5. Nickelanstieg beim Passivieren und mögliche Auswirkungen	10
6. Einfluss der Badparameter	12
7. Einfluss von Badverunreinigungen	13
8. Einfluss der Bad- und Warenbewegung	15
9. Zusammenfassung	16
10. Verweise	16

1. Einleitung

Zinkschichten bzw. Zinklegierungsschichten bieten kathodischen Korrosionsschutz auf Werkstoffen aus Eisen und Stahl. Um den Korrosionsschutz weiter zu verbessern, werden die frisch abgeschiedenen Metallschichten in den meisten Fällen durch Tauchen in geeignete Lösungen nachbehandelt. Dabei kommt es zu Reaktionen zwischen der metallischen Oberfläche und der Lösung, es bilden sich Konversionsschichten (Umwandlungsschichten). Erfolgt die Behandlung in Chrom(VI)-freien Lösungen, wird der Vorgang gemäß DIN EN ISO 19598 [1] als Passivieren bezeichnet. Passivierungsschichten können transparent, irisierend, schwarz oder auch blau ausgebildet werden. Die Konversionsschicht verhindert oder verzögert die Korrosion des Metallüberzugs und ist damit ein wichtiger Bestandteil im Beschichtungsprozess, um die gewünschten Korrosionsschutzeigenschaften der Oberfläche zu erreichen. Die genaue Einhaltung der Passivierungsparameter wie Konzentration, Temperatur, Zeit und pH-Wert ist dabei essenziell für die Bildung einer wirksamen Passivierungsschicht und damit für den daraus resultierenden Korrosionsschutz und die Optik der Oberfläche.

Früher weit verbreitete Chrom(VI)-haltige Chromatierungen wurden mittlerweile in vielen Bereichen durch Chrom(III)-haltige Passivierungen, die heute ebenso leistungsfähig sind, ersetzt. Zu dieser Verdrängung haben nicht zuletzt auch gesetzgeberische und Hersteller-Anforderungen bei Automotive- und Haushaltsanwendungen beigetragen, die zu einer starken Beschränkung der zulässigen Menge von Cr(VI)-Verbindungen in den Produkten führten.

Dieses Merkblatt gibt folglich einen Einblick in das Verfahren der Passivierung von Zink-Nickel-beschichteten Oberflächen auf Basis von Chrom(III)-Passivierungslösungen. Es stellt die relevanten Parameter heraus, um gute Ergebnisse zu erzielen, und beleuchtet außerdem wirtschaftliche Aspekte.

2. Verfahrensbeschreibung

Bei der Passivierung wird das frisch beschichtete Werkstück unter genau definierten Parametern in eine Passivierungslösung getaucht, die die Bildung einer sehr dünnen Konversionsschicht auf der Oberfläche auslöst. Weitere Prozessschritte sind das Spülen mit guter Spültechnik sowie das Trocknen. Heute gebräuchliche Passivierungslösungen für Zink-Nickel-Oberflächen bestehen im Wesentlichen aus Chrom(III)-Ionen sowie Kobalt-, Nitrat- und Komplexionen (Fluoride, organische Säuren etc.). Es kommt eine große Anzahl verschiedener Komplexe zum Einsatz, hierbei kann es sich im einfachsten Fall um Wassermoleküle, aber auch um Fluoridionen oder organische Säuren handeln. Der Komplexbildner hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Passivierungsschicht. Weiche Komplexe reagieren sehr schnell und führen zu einer pulvrigen, abwischbaren Schicht. Sehr harte Komplexe reagieren langsam und führen zu kompakten, aber dünnen Passivierungsschichten. Zusätzlich gibt es die Option, der Passivierungslösung kolloidale Si-Partikel ($\ll 100$ nm) zuzusetzen. Diese bauen sich in das Schichtsystem mit ein, schließen vorhandene Poren und führen zu einer Erhöhung der Barrierewirkung.

Die Bildung der Konversionsschicht lässt sich in folgenden drei Reaktionsschritten beschreiben:

1. Zu Beginn lösen die sauren Passivierungslösungen (pH-Werte liegen in der Regel zwischen 1,8 bis 2,2, aber auch Passivierungslösungen bis maximal 4,5 werden beschrieben) die Zink-Nickel-Schicht unter Wasserstoffentwicklung an. Dadurch kommt es zu einem pH-Wert-Anstieg an der Metalloberfläche.
2. Ausgelöst durch den pH-Wert-Anstieg fällt das in der Passivierungslösung befindliche Chromion als Chromhydroxid aus.
3. Parallel werden Zink- und Nickelionen sowie weitere in der Lösung befindliche Kat- und Anionen, die einen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben, auf dem Werkstück als Zink-Chrom(III)-Oxide, Nickel-Chrom(III)-Oxide usw. abgeschieden. Diese Oxide bilden beim anschließenden Trocknen Polymerstrukturen aus.

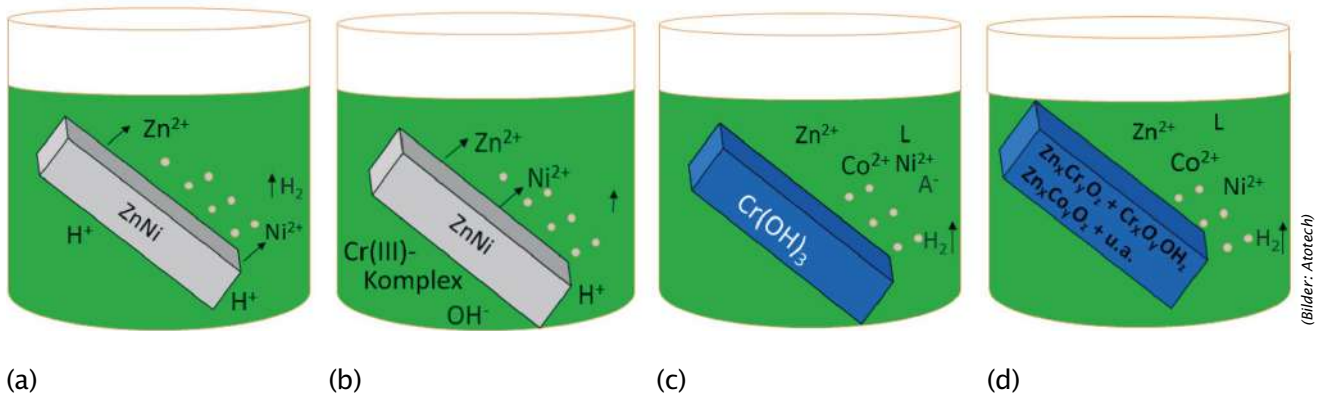


Abb. 1: Bildung der Passivierungsschicht, schematische Darstellung

- a) Säureangriff auf die Zink-Nickel-Oberfläche unter Auflösung von Zink und Nickel sowie unter Wasserstoffentwicklung
- b) Säureverbrauch an der Zink-Nickel-Oberfläche führt zu pH-Anstieg
- c) Ausfällung von Chromhydroxid
- d) parallele Abscheidung von Zink- und Nickelionen sowie weiteren in der Lösung befindlichen Kationen und Anionen

Die abgeschiedenen amorphen Passivierungsschichten haben je nach Passivierungstyp eine Schichtdicke zwischen 50 nm (transparent/bläulich, Abb. 2a) und 400 nm (irisierend oder schwarz, Abb. 2b) und eine mehr oder weniger rissige Struktur (Abb. 2c). Schwarze Schichten weisen meist raue und hochrissige Oberflächen auf, die das Licht sehr diffus reflektieren. Dies begünstigt ein möglichst irisierungsfreies Erscheinungsbild der Passivierung, was durch eine zusätzliche Versiegelung weiter verstärkt wird.

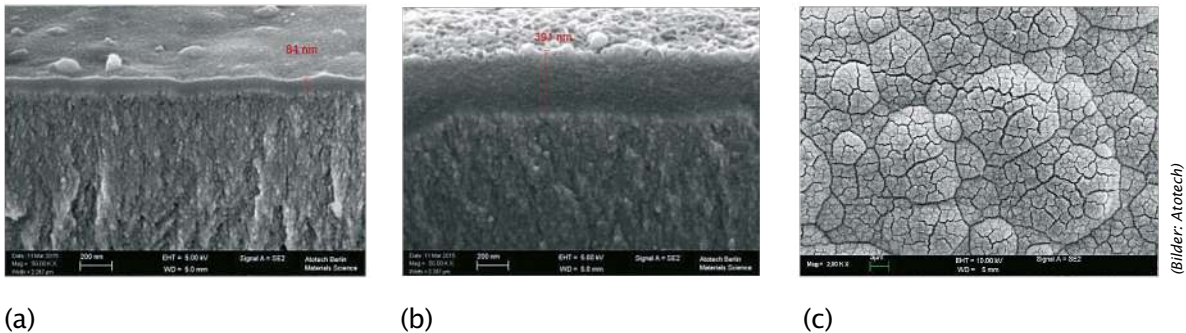


Abb. 2: Passivierungsschichtdicken und Struktur

- a) Transparent-/Blaupassivierung (Dünnschicht)
- b) irisierende Passivierung (Dickschicht)
- c) typische raue Oberfläche einer Schwarzpassivierung

3. Korrosionsbeständigkeit

Je nach Schichtdicke und Einbau von Metallkationen können transparente, blaue, irisierende (Anstieg der Schichtdicke) und schwarze Passivierungsschichten (schwarze Metalloxide, raue Oberfläche mit starker Lichtstreuung) abgeschieden werden. Dabei spielt für die Korrosionsbeständigkeit nicht nur die Schichtdicke, sondern auch die Rissigkeit der Schicht eine entscheidende Rolle. So können transparente/blau Passivierungsschichten (siehe Abb. 2a), obwohl sie nur eine Schichtdicke von 50 bis 100 nm aufweisen, aufgrund ihrer kompakten, nur wenige kleine Risse enthaltenden Oberfläche zu vergleichbaren Korrosionsschutzergebnissen führen, wie die deutlich dickeren irisierenden Passivierungen (250 bis 400 nm, Abb. 2b). Diese werden auch als Dickschichtpassivierungen bezeichnet. Die Mindestanforderungen an den Korrosionsschutz Chrom(VI)-frei passivierter ZnNi-Oberflächen werden in DIN EN ISO 19598 [1] definiert. Dabei wird in der Norm zwischen passivierten sowie zusätzlich versiegelten Bauteilen unterschieden. Die zusätzliche Versiegelung erhöht den Korrosionsschutz nochmals deutlich. Insbesondere bei schwarzen Passivierungen oder bei besonders hohen Anforderungen an die Beständigkeit empfiehlt sich eine zusätzliche Versiegelung. Als Prüfverfahren zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit wird typischerweise die neutrale Salzsprühnebelprüfung (NSS) nach DIN EN ISO 9227 [2] angewendet.

Tabelle 1 zeigt die Mindestanforderungen an den Korrosionsschutz verschiedener Passivierungen in Abhängigkeit der Beschichtungsanwendung (Trommel oder Gestell) sowie der geringsten lokalen ZnNi-Schichtdicke. Für diese Überzüge gilt dabei durchgängig, dass ab einer minimalen lokalen Schichtstärke von 8 µm auch nach 720 h NSS keine Grundmetallkorrosion auftritt. Die Unterschiede der Leistungsfähigkeit verschiedener Passivierungen mit und ohne und Versiegelung lassen sich dagegen an den Anforderungen für die Überzugskorrosion (Weißrostbildung) ablesen.

Art des Korrosionsschutzes Zink-Nickel-Überzug	Kurzzeichen	Beschichtungs- verfahren	Ohne Über- zugskorrosion (Weißrost)	Mindestprüfdauer NSS [h]		
				Ohne Grundmetallkorrosion (Rotrost) bei geringster lokaler Schichtstärke von 5 µm	8 µm	12 µm
transparent/bläulich passiviert	ZnNi/An/T0	Trommel	120	480	720	720
		Gestell	192	600	720	720
transparent/bläulich passiviert versiegelt	ZnNi/An/T2	Trommel	168	600	720	720
		Gestell	360	720	720	720
irisierend passiviert	ZnNi/Cn/T0	Trommel	120	480	720	720
		Gestell	192	600	720	720
irisierend passiviert versiegelt	ZnNi/Cn/T2	Trommel	168	600	720	720
		Gestell	360	720	720	720
schwarz passiviert	ZnNi/Fn/T0	Trommel	48	480	720	720
		Gestell	72	600	720	720
schwarz passiviert versiegelt	ZnNi/Fn/T2	Trommel	168	480	720	720
		Gestell	240	600	720	720

Tabelle 1: Mindestkorrosionsschutzanforderungen nach DIN EN ISO 19598 [1] an ZnNi-Oberflächen mit verschiedenen Passivierungen

Typischerweise übererfüllen ZnNi-Oberflächen mit heute üblichen Passivierungen die Anforderungen der Norm. Lediglich schwarze unversiegelte Passivierungen halten die Normanforderung nur knapp ein. Gegebenenfalls ist dazu sogar eine zusätzliche Nachtauchlösung (jedoch keine Versiegelung) notwendig. Ein Vergleich zwischen Normforderung und in der Regel zu erreichenden Prüfdauern bis zur Bildung von Überzugskorrosion im NSS zeigen Abb. 3 für Teile in der Trommelanwendung und Abb. 4 für Gestellware.

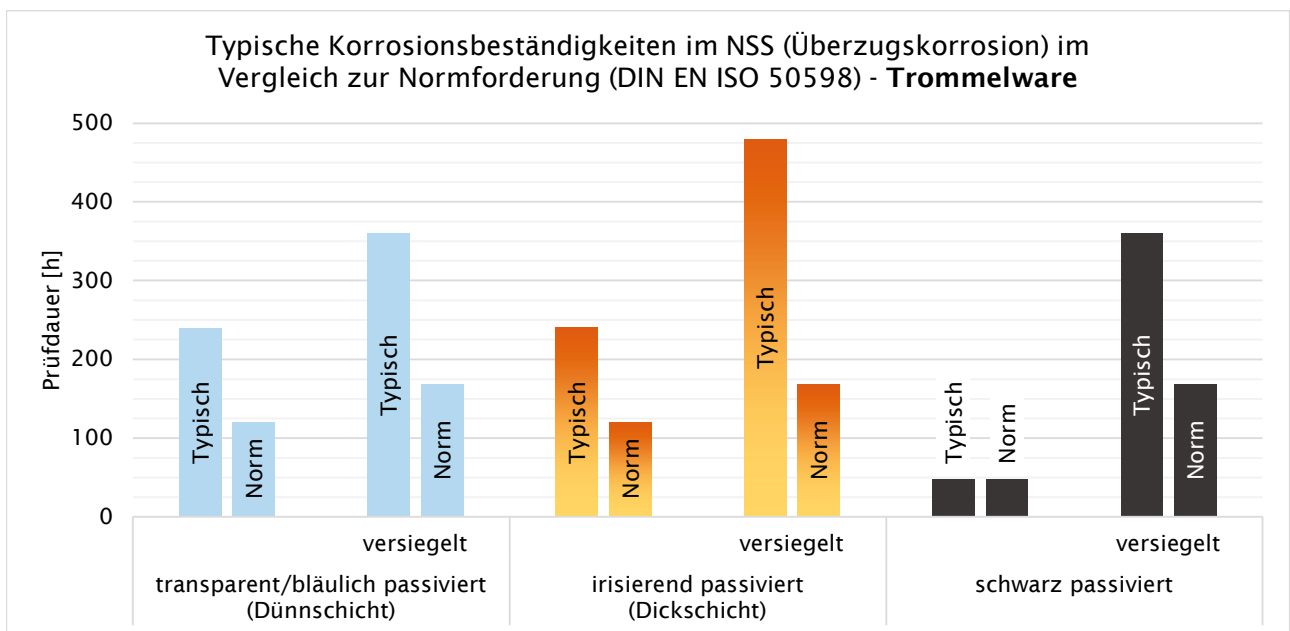
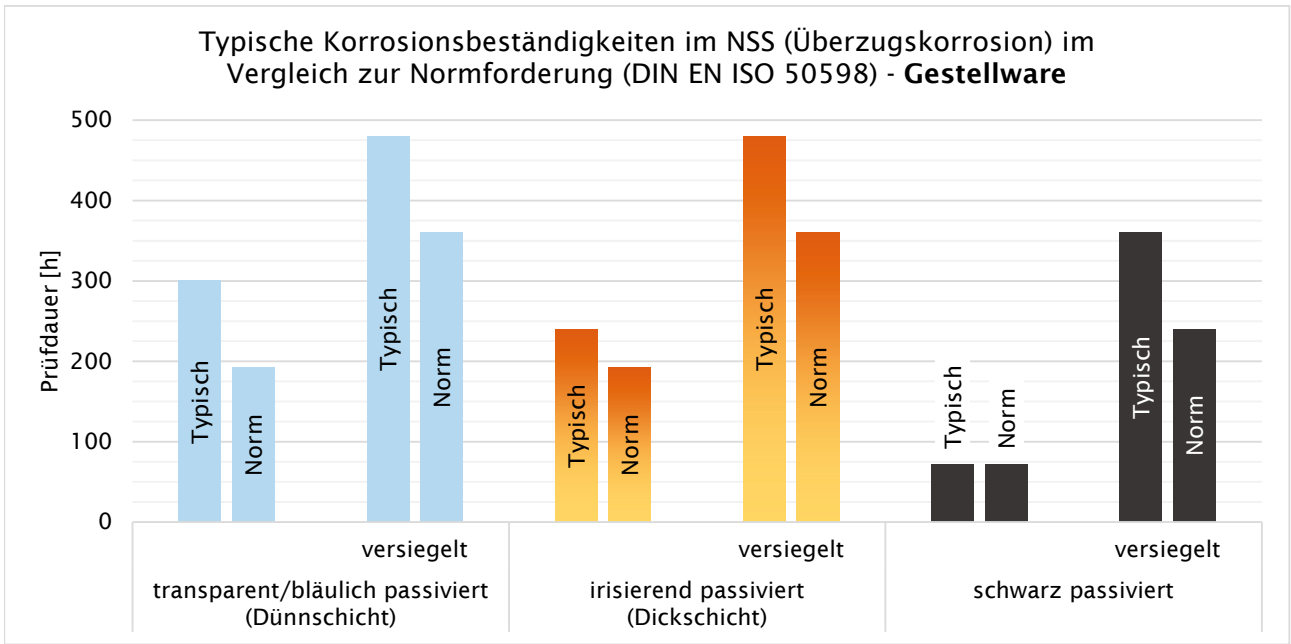


Abb. 3: Vergleich typischer Prüfdauern bis zur Entstehung von Überzugskorrosion (Weißrostbildung) mit den Anforderungen entsprechend der DIN EN ISO 19598 [1] in der Trommelanwendung

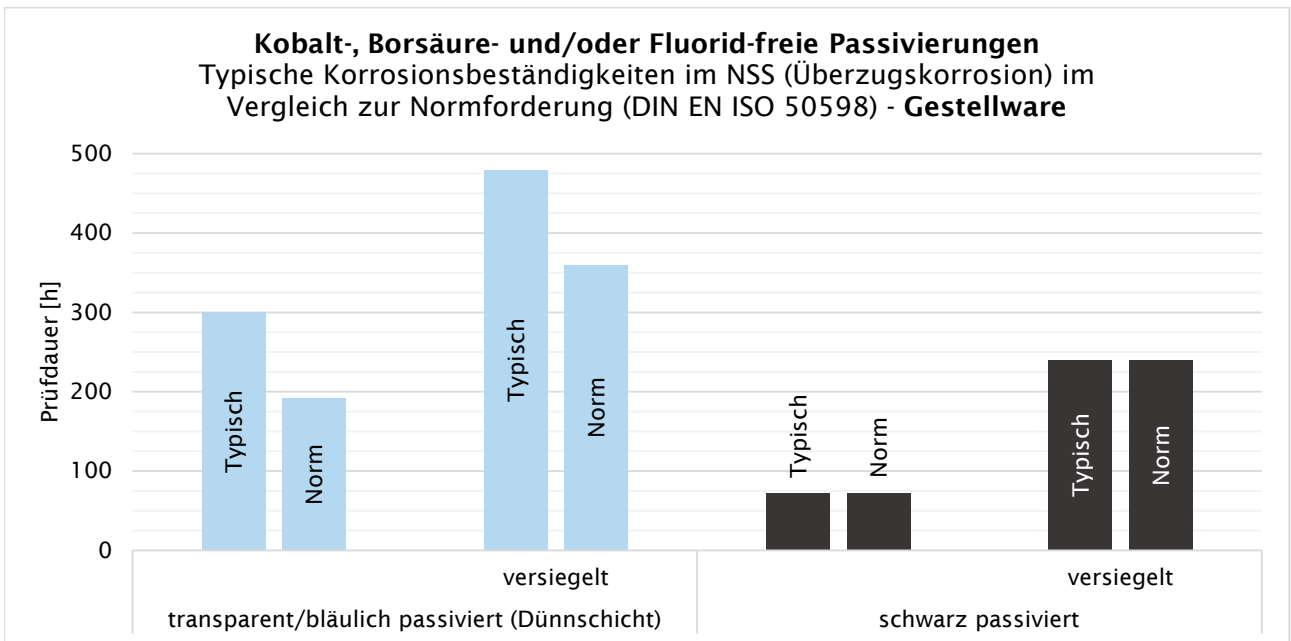


(Bild: ZVO)

Abb. 4: Vergleich typischer Prüfdauern bis zur Entstehung von Überzugskorrosion (Weißrostbildung) mit den Anforderungen entsprechend der DIN EN ISO 19598 [1] in der Gestellanwendung

4. Ökologische und ökonomische Aspekte

Einige Bestandteile heutiger Passivierungen stehen aus ökologischer Sicht im Fokus; es drohen weltweite Verbote oder Verwendungseinschränkungen wie zum Beispiel für Borsäure oder Kobalt, aber auch Fluoride sind aus abwassertechnischen Gründen in vielen Ländern unerwünscht. Hier stehen dem Markt seit einigen Jahren Alternativprodukte mit vergleichbaren oder sogar verbesserten Korrosionseigenschaften zur Verfügung (siehe Abb. 5).



(Bild: ZVO)

Abb. 5: Kobalt-, Borsäure- und/oder Fluoridfreie Passivierungen in der Gestellanwendung

Auch bei den Dickschichtpassivierungen stehen der ersten Generation heute Passivierungen gegenüber, die bei gleichen Korrosionsanforderungen eine deutlich geringere Chromkonzentration bei zugleich gesunkenen Badtemperaturen und erhöhten pH-Werten aufweisen. All das führt zu Kostenvorteilen im Prozess und bei der Abwasserbehandlung (Tabelle 2).

Merkmale		Dickschicht Passivierung 1. Generation	Bläuliche Passivierung	Farblose Passivierung
Ansatz	[kg/100l]	17,1	11,2	12,8
Cr(III)-Konzentration	[g/l]	9,6	1,5	4,2
Fluorid		Nein	Nein	Ja
Kobalt		Ja	Nein	Nein
Temperatur	[°C]	60 - 70	20 - 35	20 - 30
pH-Wert		1,8 - 2,5	4,0 - 4,5	3,0 - 3,8

Tabelle 2: Anwendungsparameter bei verschiedenen Passivierungen

Bei der Beschichtung von gehärteten Bauteilen (zum Beispiel Verbindungselemente ab Festigkeitsklasse 10.9) wird häufig eine Wärmenachbehandlung (Temperung) zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung gefordert. Das Tempern kann unter Umständen entfallen, wenn eine für Bauteil und Werkstoff geeignete Prozessführung und -überwachung entwickelt wurde und es darüber eine Vereinbarung zwischen Auftraggeber und Beschichter gibt. Bleibt es bei der Notwendigkeit oder Forderung nach einer Wärmebehandlung, so erfolgt diese Behandlung in der Regel außerhalb der Beschichtungsanlage. Zink-Nickel-beschichtete Bauteile müssen dann getrocknet, dem Prozess entnommen und nach der Wärmebehandlung dem Prozess wieder zugeführt werden. Es sind mittlerweile jedoch temperbeständige Passivierungen im Markt verfügbar, deren Oberflächen auch nach einer durchgeführten Wärmebehandlung keine optische Oberflächenveränderung und keinen Einbruch des Korrosionsschutzes zeigen (Abb. 6). So kann die Wärmebehandlung an das Ende des Beschichtungsprozesses rücken, was zu Kosteneinsparungen führt.



(Bilder: Atotech)

(a) ohne Wärmebehandlung

(b) mit Wärmebehandlung (24h, 200°C)

Abb. 6: Keine optische Veränderung der passivierten Oberfläche bei nachträglicher Wärmebehandlung

5. Nickelanstieg beim Passivieren und mögliche Auswirkungen

Beim Säureangriff der Passivierungslösung kommt es zu einer geringfügig stärkeren Zink- als Nickelauflösung, was zu einem Anstieg der Nickelkonzentration in der äußeren Randschicht führt und zu einer Änderung der Korrosionseigenschaften führen kann. Die Nickelkonzentration in der Zink-Nickel-Schicht bleibt dabei unverändert. Das Phänomen wird jedoch bei der Messung der Nickeleinbaurate der Gesamtschicht, das heißt Metall und Passivierschicht, (zum Beispiel mittels X-Ray) durch einen leichten Anstieg des Messwertes sichtbar und führt gelegentlich zu Klärungsbedarf zwischen Endabnehmer und Beschichter (Abb. 7, Tabelle 3).

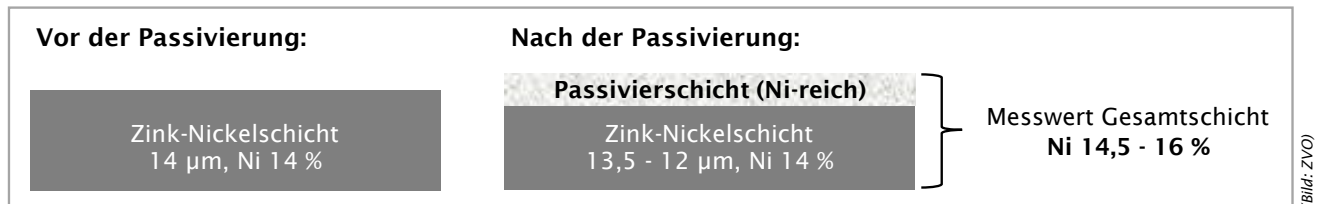


Abb. 7: Abnahme der Schichtdicke und Anstieg des Messwertes der Nickeleinbaurate beim Passivieren

Eigenschaft	Ausgangsschicht vor der Passivierung	Endschicht nach der Passivierung	Veränderung
Schichtdicke	14 µm	13,5 – 12 µm	Abnahme - 0,5 - 2,0 µm
gemessene Nickeleinbaurate (Gesamtschicht)	14 %	14,5 - 16 %	Zunahme + 0,5 – 2 %

Tabelle 3: Abnahme der Schichtdicke und Anstieg des Messwertes der Nickeleinbaurate beim Passivieren (Alle Angaben des Nickelgehaltes beziehen sich auf Gewichtsprozent)

Messungen des freien Korrosionspotenzials in 5-prozentiger Natriumchloridlösung bei 35°C zeigen, dass sich das Potenzial je nach Nachbehandlung und Nickelgehalt in der Zink-Nickel-Schicht zu deutlich positiveren Werten verschiebt und im ungünstigsten Falle sogar das von Stahl übersteigt (Abb. 8).

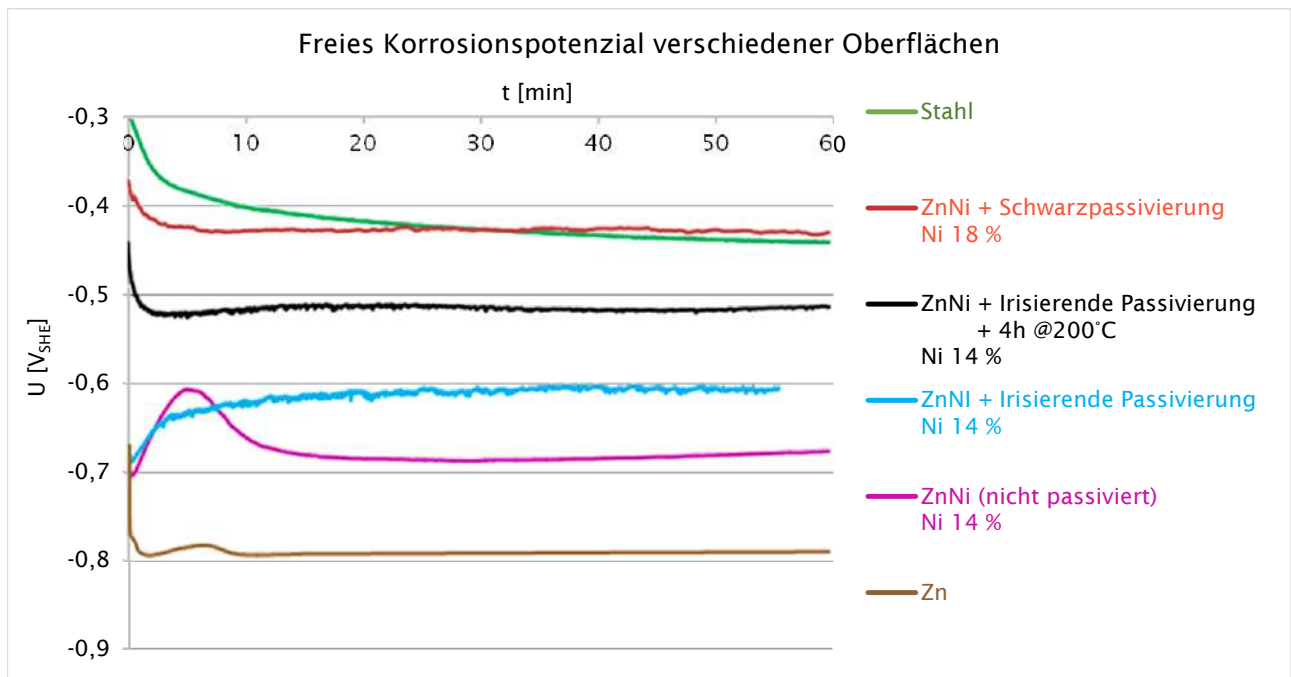


Abb. 8: Freies Korrosionspotenzial an Zink-, Eisen- und Zink-Nickel-Schichten nach einer Stunde in 5-prozentiger Natriumchloridlösung bei 35°C. Messvorrichtung: PGSTAT302N Potentiostat (GPES-Software) in einer Messzelle EL-F-001 von Metrohm, Arbeitselektrode 0,882 cm², Referenzelektrode SCE (0,2412 V vs. SHE 25°C)

Während das Korrosionspotenzial der reinen Zinkschicht mit $-0,79 V_{SHE}$ deutlich negativer als das reinen Eisens ($-0,44 V_{SHE}$) ist, liegt die Zink-Nickel-Schicht (Ni 14 Prozent) zwischen beiden Potenzialen ($-0,68 V_{SHE}$). Sie ist edler als Zink, hat aber noch einen kathodischen Korrosionsschutz. Eine irisierende Passivierung führt zu einem weiteren Anstieg des Korrosionspotenzials auf ($-0,60 V_{SHE}$), nach einer Wärmebehandlung steigt das Potenzial noch einmal um etwa 90 mV auf $-0,51 V_{SHE}$ an.

Wie dargestellt steigt der Nickelgehalt in der äußeren Randschicht beim Passivieren an, manche Schwarzpassivierungen neigen zu einem sehr starken Säureangriff auf die Zink-Nickel-Schicht, so dass der gemessene Ni-Gehalt auf über 17 Prozent ansteigen kann. Der Säureangriff findet an der Oberfläche statt, daher ist der Ni-Gehalt nur an der Oberfläche gesteigert und nicht über die gesamte Schichtdicke verteilt. Eine aggressive Passivierung kann dabei zu Potenzialen bis zu $-0,43 V_{SHE}$, das heißt positiver als Stahl führen (siehe Abb. 8, dunkelrote Linie). Eine solche Schicht hat keinen kathodischen Korrosionsschutz mehr und führt bei Beschädigung der Oberfläche zur Rotrostbildung.

Eine sorgfältige Einhaltung der Badparameter Tauchzeit, Tauchtemperatur und pH-Wert sind aus diesem Grund besonders wichtig.

6. Einfluss der Badparameter

Wie oben dargestellt haben – neben anderen – die Parameter Tauchtemperatur, Tauchzeit, und pH-Wert einen signifikanten Einfluss auf den Korrosionsschutz durch die abgeschiedenen Passivierungsschichten. Aber auch die Optik der Oberfläche wird dadurch beeinflusst. Alle drei genannten Parameter beeinflussen die Schichtdicke der Passivierungsschicht. Eine zu dünne Schicht hat dabei eine nicht hinreichende Barrierewirkung, eine zu dicke Schicht wird hochrissig und neigt zur Ablösung. Da es sich bei Chrom(VI)-freien Passivierungen um farblose Schichten handelt (Ausnahme Schwarzpassivierungen, die gegebenenfalls schwarze Metalloxide enthalten), gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen der Optik der Schicht und der Schichtdicke bedingt durch Lichtbrechung und Interferenzen.

So hat eine bläuliche Schicht üblicherweise eine Schichtdicke von 50 bis 100 nm, eine irisierende (gelblich, grünlich, rötlich) eine Dicke von 250 bis 400 nm.

Höhere Temperaturen und längere Tauchzeiten führen zu dickeren Schichten (Abb. 9), was sich aber nicht in allen Fällen positiv auf den Korrosionsschutz auswirken muss.

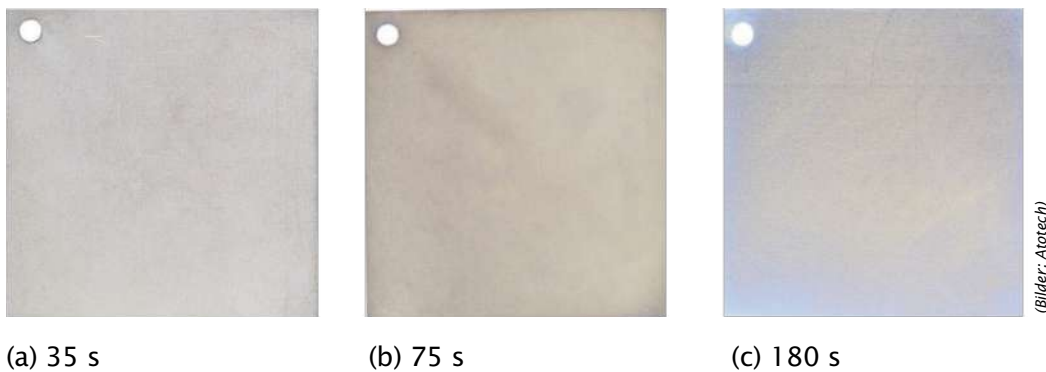


Abb. 9: Einfluss der Tauchzeit auf die Optik bei konstanter Temperatur und pH-Wert

Bei 35 Sekunden Tauchzeit erscheint die Passivierungsschicht farblos, nach 75 Sekunden gelblich irisierend (Schichtdicke etwa 150 bis 200 nm) und nach bei 180 Sekunden violett rötlich (Schichtdicke >200 nm).

Niedrige pH-Werte (in diesem Beispiel pH 1,6, Optimum pH 2,5) führen zu einem starken Angriff auf die Zink-Nickel-Schicht und eine verminderte Schichtbildung (Rücklösung der Passivierungsschicht), bei pH 3,5 ist der Säureangriff zu gering und es kommt ebenso nicht zu einer ausreichenden Schichtbildung, optimal sind in diesem Beispiel pH 2,1 und 2,5 (Abb. 10, b und c).

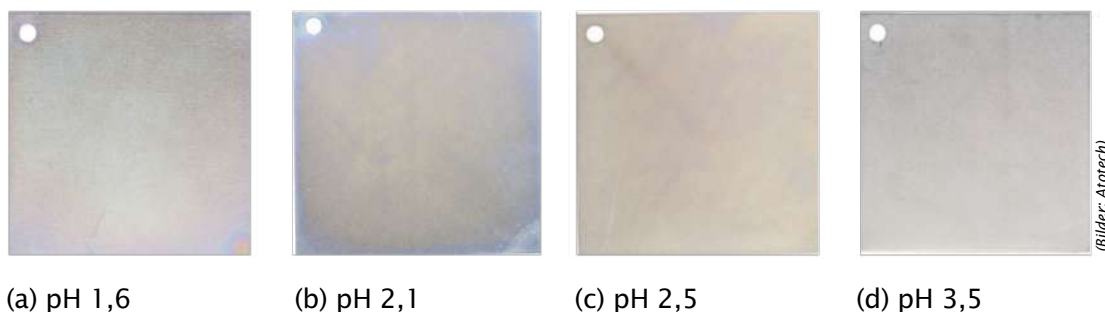
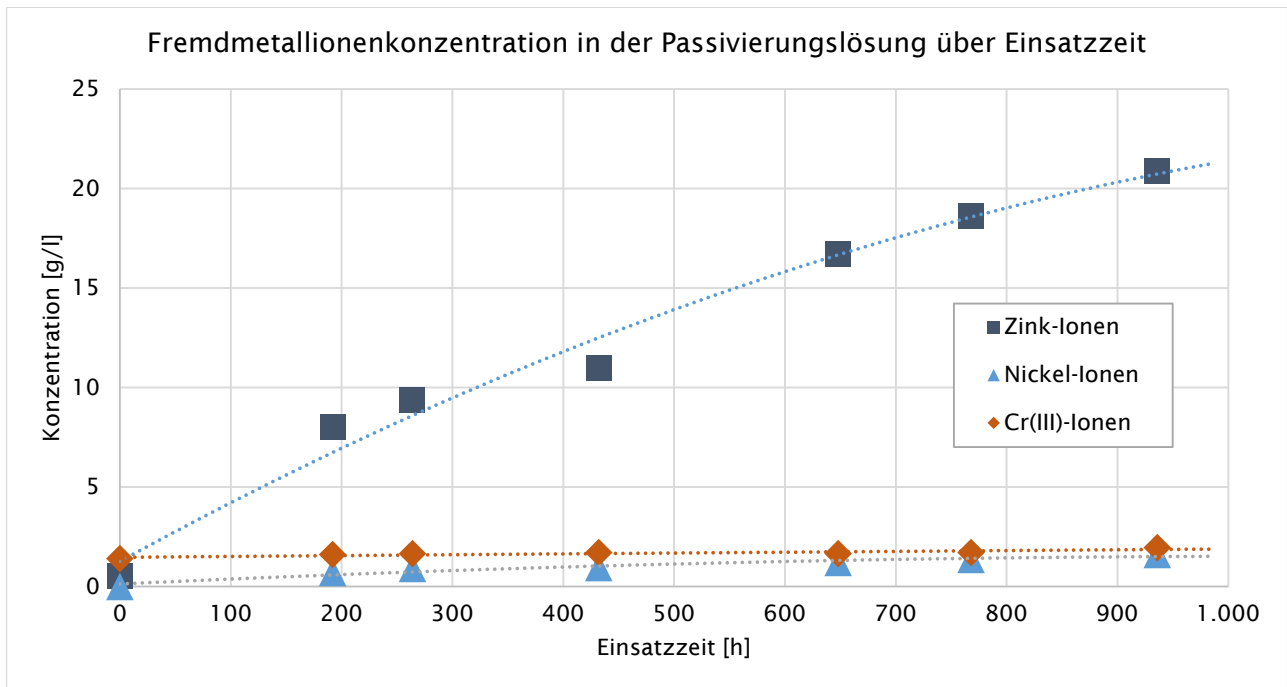


Abb. 10: Abhängigkeit der Schichtbildung vom pH-Wert bei gleicher Tauchzeit und Tauchtemperatur. Optimaler pH-Wert der aufgeführten Passivierung: pH 2,5

7. Einfluss von Badverunreinigungen

Der Eintrag von Zink- und Nickelionen in die Passivierungslösung kann nicht verhindert werden, da sie ein Bestandteil der Schichtbildungsreaktion sind. Bei komplett beschichteten Bauteilen (keine Hohlräume oder unbeschichtete Bereiche) kann bei entsprechender Betriebsweise ein Anstieg der Eisenionen verhindert werden. Wichtig ist, dass auch eventuell ins Bad gefallene Bauteile sofort beseitigt werden.



(Bild: Atotech)

Abb. 11: Anstieg von Fremdmetallionen (Zn^{2+} , Ni^{2+}) in einer Passivierungslösung

Abb. 11 zeigt den typischen Anstieg von Zink- und Nickelionen in einer unbehandelten Passivierungslösung über die Zeit bei konstantem Wareneintrag. Der Nickelgehalt macht ungefähr 10 Prozent des Gesamtmetalleintrages aus. In Abhängigkeit von der eingesetzten Passivierung führt ein Zinkgehalt >15 g/l zu starken optischen Veränderungen (Schleierbildung) und einer Reduzierung des Korrosionsschutzes (Abb. 12). Noch viel kritischer wirken sich Eisenionen aus, hier tritt schon ab 50 ppm eine gelbliche Verfärbung sowie ein deutlicher Einbruch des Korrosionsschutzes auf (siehe Abb. 13). Wie in verschiedenen Versuchsreihen gezeigt werden konnte, haben dagegen die Nickelionen in der Passivierungslösung keinen negativen Einfluss auf den Korrosionsschutz (Abb. 14).



(Bilder: Atotech)

(a) 0 g/l Zn^{2+}

(b) 15 g/l Zn^{2+}

(c) 15 g/l Zn^{2+} + 300 ppm Fe^{2+}

Abb. 12: Einfluss der Metallionenverunreinigung (Zink und Eisen) auf den Korrosionsschutz, 192 h NSS, ISO 9227



(a) 0 ppm Fe²⁺ (b) 50 ppm Fe²⁺ (c) 150 ppm Fe²⁺

Abb. 13: Einfluss der Eisenionenverunreinigung auf den Korrosionsschutz, 192 h NSS, ISO 9227



(a) 0 g/l Ni²⁺ (b) 1,0 g/l Ni²⁺ (c) 2,0 g/l Ni²⁺

Abb. 14: Einfluss des Nickelionenanteils im Passivierbad auf den Korrosionsschutz, 192 h NSS, ISO 9227

Um gleichbleibend stabile Ergebnisse sicherzustellen, müssen Passivierungslösungen verdünnt oder komplett neu angesetzt werden, wenn die entsprechenden Zink- beziehungsweise Eisengehalte erreicht sind. Durch den Einsatz von Ionenaustauschern, die vorrangig Zink- und Eisenionen aus der Lösung entfernen, kann die Passivierungslösung im laufenden Betrieb stets unterhalb eines kritischen Zink- und Eisengehalts gehalten und damit eine „unendliche“ Standzeit erreicht werden. Außerdem kann die Fremdmetallkonzentration dabei im Vergleich zum Verfahren mit Badalterung und Neuansetzung in engeren Grenzen gehalten werden, was zu einer Prozessstabilisierung und insgesamt besserer Qualität führt (Abb. 15).

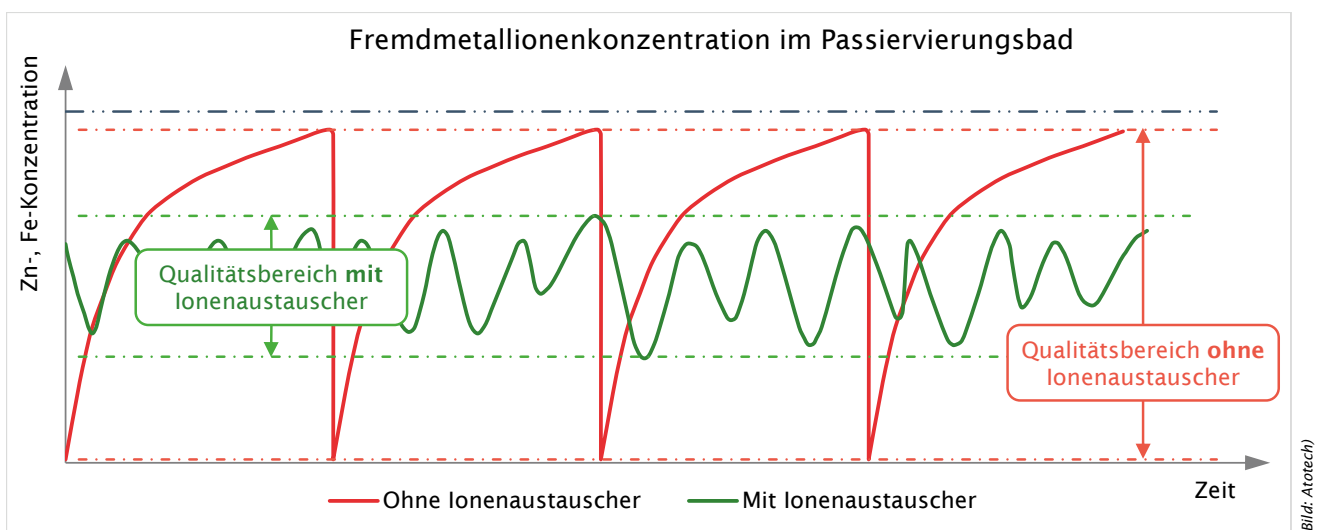
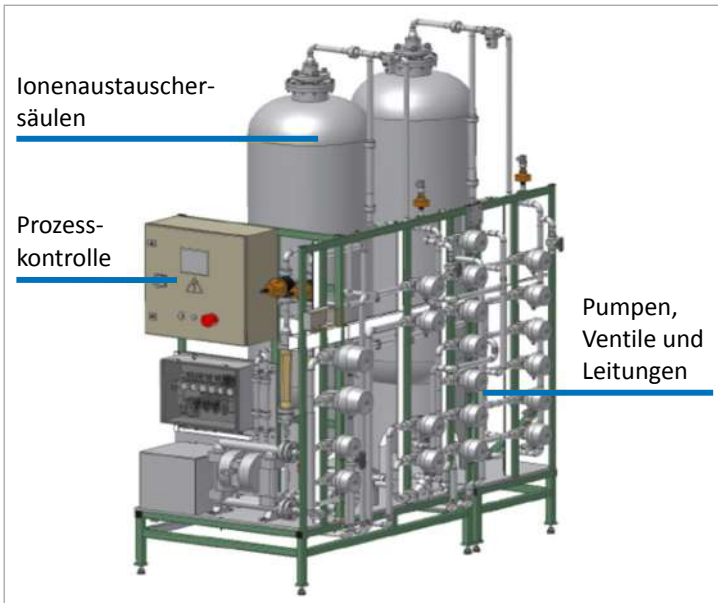


Abb. 15: Schwankungsbreite der Fremdmetallkonzentration im Passivierbad mit (grüne Linie) und ohne (rote Linie) Ionenaustauscher

Abb. 16 zeigt schematisch eine Ionenaustauscheranlage mit zwei separaten Ionenaustauschersäulen. Während in der ersten Säule Zink- und Eisenionen aus der Passivierungslösung entfernt werden, wird das Harz der zweiten Austauschersäule regeneriert. Nach Sättigung des Austauscherharzes der ersten Säule geht die zweite Säule in den Austauscherbetrieb und die erste wird nun regeneriert. So ermöglicht diese Verfahrensweise einen kontinuierlichen Betrieb.



(Bild: Atotech)

Abb. 16: Darstellung eines Ionenaustauschers

8. Einfluss der Bad- und Warenbewegung

Ein ausreichendes Spülkriterium, aber auch Anlagenparameter wie Waren- und Badbewegung haben Einfluss auf die Abscheidung der Passivierungsschicht. Wie eingangs erläutert, kommt es zu einem pH-Wert-Anstieg an der Metalloberfläche innerhalb der Diffusionsschicht und damit zur Fällung des Chrom(III)-Ions. Die Dicke der Diffusionsschicht (und damit auch der Verlauf des pH-Wert-Anstieges) hängt dabei wesentlich von der Bad- und Warenbewegung ab. Besonders bei ungleichmäßiger Bewegung kann es auf einem Warenträger zu einer sehr indifferenten Ausbildung der Passivierungsschicht kommen. In Abb. 17 ist deutlich zu sehen, dass die Bauteile in der Gestellmitte aufgrund der ungleichmäßigen Luftbewegung nicht schwarzpassiviert sind. Neben den bereits zuvor erläuterten Einflussgrößen bedarf es bei der gesamten Planung und Umsetzung des Passivierprozesses also auch einer sorgfältigen Berücksichtigung und Auslegung des Anlagenequipments.



(Bild: Atotech)

Abb. 17: Ungleichmäßige Ausbildung der Passivierungsschicht aufgrund indifferenter Badbewegung

9. Zusammenfassung

Die heute auf dem Markt verfügbaren Chrom(III)-basierten Passivierungen bilden einen entscheidenden Baustein für den hervorragenden Korrosionsschutz von Zink-Nickel-Oberflächen. Diese Passivierungen auf Zink-Nickel-Schichten übertreffen die Anforderungen nach DIN EN ISO 19598 auch bei Einsatz deutlich geringerer Chromkonzentrationen, niedrigerer Temperatur und höheren pH-Werten bezogen auf die Dickschichtpassivierungen der ersten Generation. Aus ökologischer Sicht kann dabei auf Substanzen wie Kobalt, Borsäure oder auch Fluorid verzichtet werden. Viele dieser Passivierungen zeichnen sich durch ihre Temperbeständigkeit aus, was in der Praxis zu einer deutlichen Vereinfachung der Prozessführung genutzt werden kann.

Bei Einsatz und Prozessführung der Passivierungen ist darauf zu achten, dass insbesondere bei aggressiveren Schwarzpassivierungen der Nickelgehalt in der Legierungsschicht nicht zu stark ansteigt. Dies kann sonst dazu führen, dass im ungünstigsten Falle die Schichten positivere Korrosionspotenziale als Stahl und somit keinen kathodischen Korrosionsschutz mehr aufweisen. Zink- und Eisenverunreinigungen wirken sich negativ auf die Optik und den Korrosionsschutz der Passivierungsschichten aus und müssen regelmäßig überwacht werden. Ionenaustauscher können diese Metallionen beseitigen und so zu einer „unendlichen“ Standzeit führen. Ein negativer Einfluss von Nickelionen konnte nicht beobachtet werden. Besonders bei Schwarzpassivierungen ist eine homogene Badbewegung erforderlich, um eine gleichmäßige Schwarzfärbung zu gewährleisten.

10. Verweise

- [1] DIN EN ISO 19598, Metallische Überzüge – Galvanische Zink- und Zinklegierungsüberzüge auf Eisenwerkstoffen mit zusätzlichen Cr(VI)-freien Behandlungen, 2016.
- [2] DIN EN ISO 9227, Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen, 2017.



**Zentralverband
Oberflächentechnik e.V.**

Itterpark 4, 40724 Hilden
Postfach 10 10 63, 40710 Hilden
Tel. 02103 255610
mail@zvo.org
www.zvo.org