

Z.O.G.-Seminar: Kunststoff-Metallisierung

Am fem, Forschungsinstitut Edelmetall + Metallchemie, fand am 18. Oktober 2016 ein Seminar zum Thema Kunststoff-Metallisierung statt. Zur Begrüßung referierte Institutsleiter Dr. Zielonka über die Aufgaben des Instituts. Fem steht auch für Forschen – Entwickeln – Messen. Auf diesen Stichworten basieren die Aufgaben, des Instituts, die sich auf 82 Mitarbeiter aufteilen. Das Institut ist stolz auf einen Frauenanteil von 62%. Die Forschungsprojekte werden durch öffentliche Mittel, die Industrie und den angegliederten Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie e. V. finanziert.

Das Z.O.G hatte mit der Auswahl der Vortragsthemen genau die Interessen der Teilnehmerinnen und Teilnehmer getroffen, die bis auf wenige Ausnahmen bereits umfassende Kenntnisse auf dem Gebiet der Kunststoffgalvanisierung mitbrachten. Kombiniert mit den Referenten aus Industrie und Forschung versprach es ein hochkarätiges Seminar zu werden. Es wurden die Grundlagen galvanisierbarer Kunststoffe und unter der Überschrift „High Performance Plastics“ Kunststoffe mit besonderen Eigenschaften vorgestellt. Vor dem Hintergrund von REACH und der damit verbundenen aktuellen Chrom VI-Verordnung, standen REACH und dessen Auswirkungen auf die Lieferkette ebenso

auf dem Programm, wie Alternativen zur klassischen Beize in der Kunststoffgalvanik und erste Erfahrungen mit Chrom III-Elektrolyten. Abgerundet wurde das Programm mit Ausführungen zur Schichtdickenmessung von Metallschichten auf Kunststoffen als Qualitätsmerkmal und der Schadenanalyse, die für Oberflächenbeschichter immer von besonderem Interesse ist. REACH, die EU-Chemikalienverordnung, wurde am 30. Dezember 2006 veröffentlicht und trat am 1. Juni 2007 in Kraft. Seitdem hält sie die Galvanotechnik in Atem. Ziel der Verordnung ist es, Mensch und Umwelt vor Gefahren durch Chemikalien zu schützen und die Wettbewerbsfähigkeit und Innovationskraft der

Slötter
Galvanotechnik

Sicherheitsdatenblatt
gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31

Druckdatum: 30.11.2015 Versionsnummer: 37 überarbeitet am: 13.05.2015

Handelsname: Inhibitor SLOTOPAS ZB
Inhibitor SLOTOPAS ZB

P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/4
P303+P361+P353 BEI BERÜHRUNG MIT DER
Kleidung/tricke sofort ausziehen. H
P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN
Eventuell vorhandene Kontaktlinsen
P310 Sofort GIFT/FORMATIONSZENT
P301 Entsorgung des Inhalts / des Behäl
internationalen Vorschriften.

Zusätzliche Angaben:
Nur für gewerbliche Anwender.
2.3 Sonstige Gefahren
Ergebnisse der PBT- und vPvB-Bewertung
PBT: Nicht anwendbar.
vPvB: Nicht anwendbar.

ABSCHNITT 3: Zusammensetzung/Angaben

3.2 Chemische Charakterisierung: Gemische
Beschreibung: Gemisch aus nachfolgend angeführten S

Gefährliche Inhaltsstoffe:

CAS: 96-45-7 EINECS: 202-506-9 Indextnummer: 613-039-00-9 Reg. nr.: 01-2119341897-28	Ethylenthioharnstoff Repr. 1B, H360D	
CAS: 7697-37-2 EINECS: 231-714-2 Indextnummer: 007-004-00-1 Reg. nr.: 01-2119487297-23	Salpetersäure On: Lfg. 3, H272; 36 31et. Corr.1, H290; 36 31et. Corr. 1A, H314	< 2,0%

SVHC

96-45-7 Ethylenthioharnstoff	
------------------------------	--

Zusätzliche Hinweise: Der Wortlaut der angeführten Gefahrenhinweise ist dem Abschnitt 16 zu entnehmen.

ABSCHNITT 15: Rechtsvorschriften

- 15.1 Vorschriften zu Sicherheit, Gesundheits- und Umweltschutz/spezifische Rechtsvorschriften für den Stoff oder das Gemisch
- Richtlinie 2012/18/EU - SEVESO III
- Namentlich aufgeführte gefährliche Stoffe - ANHANG I Kettner der Inhaltsstoffe ist enthalten.
- Nationale Vorschriften:
- Richtlinie 96/82/EG - SEVESO II (entspricht den Angaben der Störfallverordnung)
- Die Zubereitung ist gemäß Richtlinie 96/82/EG eingestuft als: (2) giftig
- Mengenschwelle lt. Anhang I, Teil II (Spalte 2): 50 t
- Mengenschwelle lt. Anhang I, Teil II (Spalte 3): 200 t
- Technische Anleitung Luft:

Klasse	Anteil in %
Wasser	70 - 100
III	< 0,5

- Wassergefährdungsklasse: WGK 2 (Selbstentzündung): wassergefährdend.
- Sonstige Vorschriften, Beschränkungen und Verbotsverordnungen
- Besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC) gemäß REACH, Artikel 57
- 96-45-7 Ethylenthioharnstoff
- 15.2 Stoffsicherheitsbeurteilung: Eine Stoffsicherheitsbeurteilung wurde nicht durchgeführt.

Abb. 1: Sicherheitsdatenblatt (SDB) nach den Vorgaben REACH (aus dem Vortrag von Dr. J. Heermann)

chemischen Industrie in der EU zu stärken. Hierzu wird durch die Beweislastumkehr die Industrie in die Pflicht genommen. Hinter der REACH-Verordnung verbirgt sich ein umfassendes Regelwerk, mit der eine weitreichende Rechtsgrundlage innerhalb der Chemikaliengesetzgebung geschaffen wurde. Sie hat Auswirkungen auf nationale Gesetze (ChemG, GefStoffV, ChemVerbotsV, ChemVOCFarbV, ChemStrOWIV, BiozidMeldeV, ChemBiozidZulV, ChemOzonschichtV, ChemKlimaschutzV) und ersetzt ihrerseits eine Reihe bis dahin gültiger Richtlinien und Verordnungen.

Aus REACH ergeben sich Pflichten für die Akteure einer Lieferkette von Chemikalien. Längst bekannt ist die Verpflichtung, Sicherheitsdatenblätter zu jeder Chemikalie oder Formulierung herauszugeben. In *Abbildung 1* sind Auszüge als ein Beispiel aufgeführt. So sind in Absatz 15 alle für Mensch und Umwelt relevanten Merkmale sowie die dazugehörigen Rechtsvorschriften aufgeführt. Interessant wird REACH, wenn ein Stoff auf die Kandidatenliste gelangt. Bereits der Eintrag in die Kandidatenliste hat weitreichende Auswirkungen und kann nicht wieder rückgängig gemacht werden. Jeder Lieferant, z. B. eine Lohngalvanik, kennt die praktischen Folgen. Die Listung auf der Kandidatenliste der SVHC-Stoffe, kann zu einem Ausschlusskriterium für derartige Stoffe werden und damit auch in der Oberflächenbeschichtung nicht mehr eingesetzt werden. Vom Lieferant, hier der Oberflächenbeschichter, wird eine Bestätigung verlangt, dass ein gelisteter Stoff nicht verwendet wird und somit nicht in einer Oberfläche zu finden ist. Die Aufnahme als Kandidat führt mehr oder weniger schnell zu einer Zulassungspflicht mit allen damit verbundenen Belastungen, Ungewissheiten und einer Substitutionspflicht. Die ersten Erfahrungen mit der Zulassungspflicht haben gezeigt, dass die Folgen für die Industrie nicht unerheblich sind:

- Eine Planungssicherheit ist nicht mehr gegeben
- Verfügbarkeit bestimmter Stoffe fällt weg
- Es entsteht eine Wettbewerbsverzerrung zu Gun-

sten von Erzeugnissen, die außerhalb der EU hergestellt werden.

- Der Aufwand für die Prüfung von Alternativstoffen oder Alternativtechnologien ist hoch und kostspielig. Zurzeit befinden sich 169 Stoffe auf der SVHC-Liste. Darunter z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Stoffe, ohne die Galvanotechnik nicht denkbar wäre. Die Erfahrung hat gezeigt, dass vom Eintrag bis zur Zulassungspflicht 6 bis 7 Jahre Zeit bleiben. Das politische Ziel der EU-Kommission ist es bis 2020 die erschreckende Zahl von 640 Stoffen auf diese Liste zu setzen. Doch es besteht auch Hoffnung. Es gibt Mitspracherechte. Zum Beispiel können politische Interessenvertretungen beauftragt werden, Einfluss auf die Meinungsbildung zu nehmen. Über das Engagement in Verbänden und Interessenvertretungen können Entscheidungen im Vorfeld und während des Prozesses beeinflusst werden. Nicht zuletzt bleibt der Rechtsweg durch eine Klage vor dem Europäischen Gerichtshof (EuGH) offen. Alle Wege sind umständlich und zeitaufwendig und ohne gut ausgebautes Netzwerk nahezu unmöglich.

Böse Zungen behaupten: „Ohne REACH geht nichts mehr – mit REACH auch nicht.“ Fakt ist, dass bis heute für die Industrie mit diesem Gesetz ein umfangreicher Bürokratismus aus Verboten und komplizierten Zulassungsverfahren entstanden ist. Dieser ist mit hohen Kosten und zeitlich begrenzten Autorisierungen verbunden. Auch wer der englischen Sprache mächtig ist, muss nicht gleichzeitig in der Lage sein, ein derartiges Regelwerk bis ins Letzte zu verstehen. Das Referat mit dem Titel „Galvanotechnik am Scheideweg? Gesetzliche und Regulatorische Grundlagen von REACH und

- + Das ambitionierte Ziel der EU-Kommission ist die Substitution aller (relevanter) besonders besorgniserregender Stoffe (SVHC) durch unbedenklichere bzw. unbedenkliche Alternativen.
- + REACH-Compliance durch Erfüllen der (Vor-)Registrierungspflichten, der Informations- und Notifikationspflichten sowie der Zulassungs- und Beschränkungspflichten (abh. von Rolle des Akteurs in der Lieferkette)
- + Der Akteur in der Lieferkette kann unterschiedliche Rollen einnehmen. Er ist auf Informationen seiner Zulieferer und Kunden angewiesen (Teamwork als Gebot der Stunde).
- + Informationsaustausch entlang der Lieferkette als A und O für alle REACH-Aktivitäten



Quelle: Ioc4U Compliance Solutions

Abb. 2: REACH und die Zukunft (Vortrag von Dr. J. Heermann)

deren Auswirkungen auf die Lieferkette“ schließt mit einem Blick in die Zukunft (Abb. 2).

Der Ausflug zu REACH leitete gleich zum eigentlichen Thema des Tages über, der Kunststoffgalvanisierung. Hinter dem allgemein gebräuchlichen Begriff Kunststoff verbirgt sich der chemische Begriff Polymer. Natürliche Polymere sind z.B. Cellulose, Stärke und Kautschuk. H. Staudinger (*1881–† 1965) begründete die Polymerchemie, also die Synthese von künstlichen Polymeren wie z.B. Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyarylamid (PAA) Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) oder Polysiloxane. Mit der Synthese von Polymeren hat sich eine Reihe von Vorteilen für ihren Einsatz ergeben. Einige Stichworte seien hier aufgezählt: Gewichtsersparnis, Formbarkeit, Chemikalienresistenz, korrosionsbeständig, nachgiebig, kann verklebt oder eingefärbt und der Wiederverwertung zugeführt werden. Doch es gibt auch Nachteile. Die Kunststoffe verlieren bei Alterung ihre Eigenschaften, sie bauen sich in der Umwelt nicht ab und bilden so für die Natur gefährliche „Müllhalden“, z. B. im Meer. Was ist ein Polymer? Der Ausdruck kommt aus dem Griechischen und bedeutet „Viel Teil“. Es wird auch als „sehr lange lineare oder verzweigte Moleküle, die aus immer wiederkehrenden gleichen oder unterschiedlichen Monomereinheiten bestehen“ bezeichnet. Ihre Eigenschaften ergeben sich aus ihrer Anordnung, Vernetzung und Verzweigung (Abb. 3).

Aus diesen Varianten lassen sich weitere Unterteilungen nach unterschiedlichen Gesichtspunkten, z. B. nach Morphologie oder Entstehung vornehmen. In Abbildung 4 sind die vielseitigen Einsatzbereiche von Kunststoffen dargestellt. Viele sind für den Verbrau-

Was ist ein Polymer? Griechisch: „Viel Teil“

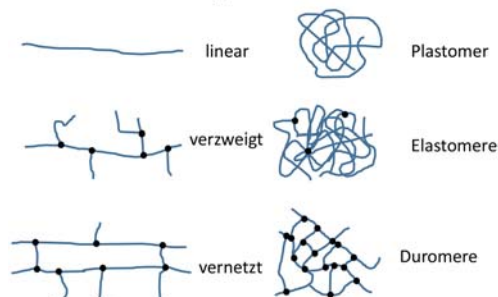


Abb. 3: Einteilung der Polymere (Vortrag von Dr. M. Zöllinger)



Abb. 4: Wachstumsmärkte für Kunststoffe (Vortrag von R. Sauer)

cher versteckt. Doch aus unserem Leben und der Technik sind sie mit ihren Eigenschaften (vgl. Abb. 5) nicht mehr wegzudenken. Stellt man die Kunststoffe nach Mengen in einer Pyramide dar, so entfällt der Hauptteil auf die in Abbildung 4 dargestellten Anwendungsbereiche. Die kleine Spitze beinhaltet „High Performance Plastics“, also Kunststoffe mit besonderen technischen Eigenschaften (Abb. 6). Diesen Polymeren ist gemein, dass sie ausnahmslos aus aromatischen Bausteinen zusammengesetzt sind und sich durch besonders hohe Festigkeit auszeichnen. Spezielle Eigen-



Abb. 5: Haupteigenschaften von Kunststoffen (Vortrag von R. Sauer)

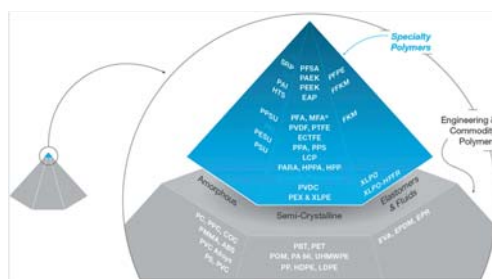


Abb. 6: Anteil an High Performance Plastics (Vortrag von R. Sauer)

schaften werden durch funktionelle Gruppen erzeugt. Ihre Einsatzbereiche sind, nicht zuletzt aufgrund der Herstellungskosten, auf besonders anspruchsvolle technische Anwendungen beschränkt. Man findet sie im Luftfahrtbereich, in der Medizinischen Chirurgie (Instrumente, Prothesen, u. v. m.), im Automobilbereich bei stark belasteten oder sicherheitsrelevanten Bauteilen (Getriebe, Motor, Gleitlager, Kupplung, usw.) oder bei militärischen Anwendungen. In *Tabelle 1* sind einige High Performance Plastics zusammengefasst. Ihre jeweils besonderen Eigenschaften sind zum Vergleich hinzugefügt.

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Kunststoffen ist die Möglichkeit der Oberflächengestaltung. Sie lassen sich Einfärben, Strukturieren, Metallisieren oder Lackieren. Bei der Metallisierung werden die positiven Eigenschaften der Kunststoffe mit metallischen Eigenschaften kombiniert. An dieser Stelle kommt die Oberflächenbeschichtung und im Speziellen die Kunststoffgalvanisierung ins Spiel.

Vor der Galvanisierung müssen einige Grundvoraussetzungen erfüllt sein:

- Es muss eine Haftung zwischen Polymeroberfläche und Metallverbund geschaffen werden. Es fallen

Stichworte wie: mechanische Verankerung, Van-der-Waals-, Dipol- oder Coulomb-Wechselwirkung, Benetzbarkeit










- Der Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen Polymer und Metallverbund muss aufeinander abgestimmt sein.

Viele Kunststoffe sind galvanisierbar. Letztendlich ist es eine Frage der Vorbehandlung und der Wirtschaftlichkeit.

Zwischen Polymeroberfläche und Metallcluster ist keine direkte chemische Bindung möglich, vielmehr wirken hier Abstoßungskräfte. Welche atomaren Kräfte führen zu einer Haftung? Zum Beispiel können hydrophobe Atom- oder Molekülgruppen durch hydrophile (z. B. Carboxylgruppen) ausgetauscht werden und so entstehen Dipolwechselwirkungen, die eine Haftung zwischen Metall und Polymer möglich macht. Der Prozess beginnt mit Beizen der galvanisierfähigen Kunststoffe, ABS oder ABS PC. Nasschemisch werden mit stark oxidierenden Verbindungen (z. B. Chromsäure, Permanganat, oder Persäuren) durch oxidativen Abbau Hohlräume geschaffen. In diese Hohlräume lagert sich Metall ein (vgl. *Abb. 7*). Wenn die Vorbehandlung richtig durchgeführt wurde entsteht

eine Art „Druckknopfeffekt“. Hierauf können weitere Metallschichten aufgebaut werden. War der Vorbehandlungsschritt erfolgreich, wird eine messbare Haftung zwischen Kunststoff und Metallschicht erzeugt. Hierzu stehen verschiedene Tests zur Verfügung, die lokal und unter Zerstörung des Probenstücks oder an der kompletten Probe durchgeführt werden. Für einen quantitativen Test, wird ein Stück beschichteter Kunststoff aus der Probe ausgesägt und in einer speziellen Vorrichtung die Metallschicht unter Messung der dazu erforderlichen

Tab. 1: Auswahl an Polymeren für den technischen Einsatz und ihre wichtigsten Eigenschaften im Vergleich; aus dem Vortrag von R. Sauer

Polymername	Abk.	Formel	Besondere Eigenschaft
PrimoSpire®	SRP		Weltweit einzigartiger Kunststoff mit unerreichbar hoher Steifigkeit und Festigkeit; >100 €/kg
Polyamidimid Torlon®	PAI		Außergewöhnlich guter Verschleißwiderstand bei höchster mechanischer- und thermischer Belastung (275 °C)
Polyetheretherketon KetaSpire®	PEEK		Industriell verwendeter Kunststoff mit bester Chemikalienbeständigkeit, hoher Festigkeit und Ermüdungsresistenz bei dynamischer Belastung und Dauergebrauchstemperatur bis 240 °C, 70 – 80 €/kg
Polyaryletherketon AvaSpire®	PAEK		Ähnlich wie PEEK bei 150 – 190 °C, mit 40 €/kg wirtschaftlicher
Hochtemperatursulfon EpiSpire®	HTS		Sulfonpolymerbasierender Kunststoff mit der höchsten Temperaturbeständigkeit aller transparenter Kunststoffe
Polyphenylsulfon Radel®	PPSU		Leistungsfähigstes Sulfon hinsichtlich Schlagzähigkeit und chemischer- und hydrolytischer Beständigkeit
Liquid Cristal Polymer Xydar®	LCP		Leichtfließender Kunststoff, verstärkt mit Mineral oder Glasfaser für Hochtemperaturanwendung bis 300 °C
Polyphenylsulfid Ryton®	PPS		Für hochsteife, dimensionsstabile Kunststoffteile im Hochtemperaturbereich, Eigenschaften ähnlich PPSU nur härter, 4-6 €/kg
Polyphthalamid Amdol®	PPA		Für hochfeste Anwendungen in feuchter, heißer und aggressiver Umgebung, sowie anspruchsvolle Elektrobauteile
Polyarylamid Ixef®	PARA		Punktet im Vergleich durch höchste Steifigkeit und Festigkeit, hohe Estetik

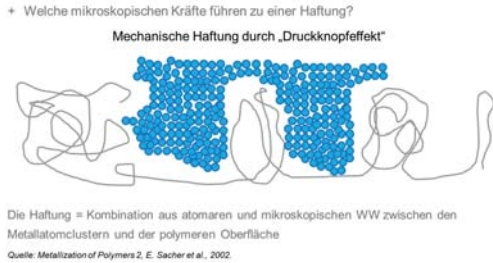


Abb. 7: Vorbehandeltes Polymer mit Metalleinlagerungen (Vortrag Dr. M. Zöllinger)

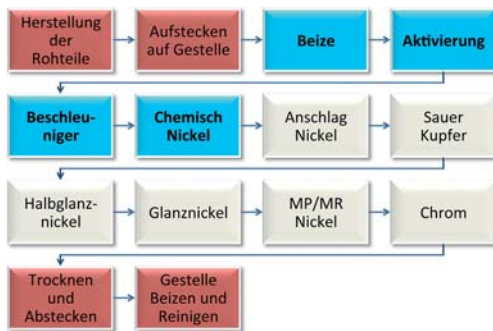


Abb. 8: Kompletter Prozessablauf zur Galvanisierung von Kunststoffteilen (Vortrag Dr. S. Henne)

Federkraft vom Kunststoff abgezogen. Bei reinem ABS ermittelt man eine Haftung von 15 N/cm, bei ABS PC liegt der Wert bei 5 N/cm. Meist reicht ein qualitativer Test aus, z. B. der Gitterschnitttest (DIN ISO 2409: 1992), der schnell zu dem gewünschten Ergebnis führt. Bei anderen Tests wird das ganze Bauteil der Prüfung unterzogen. Hierzu zählen Temperaturwechselprüfung, Wasserschoktest, Wärmelagerung oder Klimawechselprüfung. Ein kompletter Prozessablauf zur Galvanisierung von Kunststoffteilen ist in *Abbildung 8* dargestellt. Die rot hinterlegten Felder zeigen die Schritte zur Vor- und Nachbereitung des Galvanisierprozesses auf. In den blauen Feldern sind

die Vorbehandlungsschritte gezeigt. Bis hierhin läuft der Prozess außen stromlos ab. Hieran schließen sich die galvanischen Schritte (graue Felder) an.

Legen wir das Augenmerk etwas stärker auf den Beizprozess, der, wie bereits erwähnt, für die eigentliche Haftung verantwortlich ist. Der klassische Beizprozess wird mit Chromsäure durchgeführt, bei dem Cr (VI) → Cr (III) reduziert wird. Das elektrochemische Potential für die Reaktion liegt bei $E^{\ominus} = 1,33\text{ V}$. In *Tabelle 2* sind die Prozessparameter für den Beizschritt zusammengefasst. Üblicherweise wird Palladium als Metallisierungskeime bei der anschließenden Aktivierung abgeschieden (vgl. *Tab. 3*). In einem ionogenen Verfahren werden Palladiumionen aus einer sauren Lösung (pH 1,7–2,2, Pd-Gehalt 40 – 200 mg/l) auf der gebeizten Oberfläche abgelagert. Palladium wird im sogenannten koloidalen Verfahren metallisch abgeschieden. Aus salzsaurem Lösung scheidet sich zunächst ein Pd/Sn-Kolloid auf der Oberfläche ab. Beiden Verfah-

Tab. 2: Prozessparameter für die klassische Kunststoffbeize; aus dem Vortrag Dr. S. Henne

Verfahren	Bedingungen
CrO ₃	300 – 400 g/l
H ₂ SO ₄	300 – 400 g/l
Cr-(III)-Verb.	5 – 25 g/l
Netzmittel (PFOS o.ä.)	1 g/l
T	60 – 70 °C
t	3 – 15 min.

Tab. 3: Vergleich der Verfahren zur weiteren Beschichtung von vorbehandelten Kunststoffen, aus dem Vortrag Dr. M. Zöllinger

Prozess	Aktivierung	erste leitf. Schicht	Vorteile	Nachteile	Anwendung
Kolloidal	Pd/Sn-Kolloide	ENi oder ECu	langjährige Erfahrung; Massenartikel; anpassungsfähig	chemische Verfahren; langer Prozess; empfindlicher Aktivator	Automotive, Sanitär, Haushalt; ABS, ABS/PC
Ionogen	Pd ²⁺ -Ionen	ENi oder ECu	kürzerer Prozess; stabiler Aktivator; hohe Selektivität	schwächere Aktivierung; optimale Spritzqualität erforderlich	Automotive, Sanitär, Haushalt; ABS, PA
Direktmetallisierung	Pd/Sn-Kolloide	Galv. Cu	weniger Prozessstufen	hoher Pd-Gehalt; empfindlicher Aktivator	Automotive, Sanitär; ABS

Quelle: Kunststoff-Metallisierung, R. Suchentrunk et. al. 2007

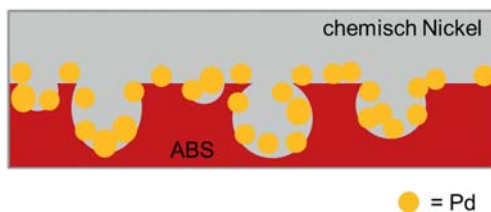


Abb. 9: ABS gebeizt, bekeimt und vernickelt (Vortrag Dr. S. Henne)

ren schließt sich ein sogenannter „Beschleuniger“ an. In der ionogenen Variante werden Palladiumionen zu elementarem Palladium reduziert, im zweiten Fall wird der Kolloidschutz, Zinn(II)-Chlorid, entfernt. Hierauf kann jetzt in einem Chemisch Nickel Prozess eine erste Metallschicht (Nickel) abgeschieden werden. Die so entstandene Oberfläche (vgl. Abb. 9) kann weiteren galvanischen Schritten zugeführt werden.

Die REACh-Verordnung verlangt nach Cr (VI)-freien Verfahren. Die Zielsetzung von Industrie und Forschung lautet: „Der Ersatz von Chromsäure sollte

einen technischen Fortschritt bringen und nicht nur eine Substitution sein.“ Oder mit anderen Worten gesprochen: Die Technologie muss sich auch ohne REACh beweisen. Einige Ansätze sind in *Tabelle 4* dargestellt. Zum Beispiel ist die Sulfonierung seit einige Jahren im Einsatz. Der Prozess läuft zweistufig ab, auch sind erste Versuche zur Integration des Verfahrens in Automaten so vielversprechend, dass sich nach aktuellem Stand eine Pilotanlage in der Aufbau-phase befindet.

Die weiteren Schritte werden durch die Anforderungen an das Bauteil, dem Wunsch nach dem endgültigen Aussehen und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bestimmt. Kunststoffgalvanisierung sieht als Abschlusschicht Chrom vor. 2006 hat Murat Günal, damaliger Chefdesigner des VW-Konzerns die Renaissance des Chroms mit den Worten beschrieben: „Chrom hat etwas Romantisches.“ Sehen wir uns um, verchromte Teile finden wir nicht nur im Automobil, sondern in fast allen Bereichen unseres täglichen Lebens. Angefangen bei der Handbrause in Bad oder Küche über Bauteile an Rasierapparaten oder der Kaffeemaschine. Die Liste kann unendlich fort-

gesetzt werden. Design und Funktionalität sind hier ausschlaggebend und danach richtet sich der Schichtaufbau. Auf dem chemisch abgeschiedenen Nickel folgt eine Konditionierungsschicht aus Nickel-Sulfamat. Hieran schließt sich der klassische Schichtaufbau aus Cu/Ni/Cr an.

Die Frage, warum auf die Konditionierungsschicht nicht gleich die Chromschicht abgeschieden wird, ist berechtigt. Mit Kupfer als erste Zwischenschicht werden sehr gute Einebnung und Glanz, dazu ein duktiler Puffer zwischen Kunststoff und Nickel-/Chromschicht erzeugt. Darauf folgt die Nickel-schicht, mit der unterschiedliche optische Effek-

Tab. 4: Alternative Beizprozesse in der Kunststoffmetallisierung, Dr. S. Henne

Prozess	Beizbild	Chemie	Besonderheiten
MnO ₄ ⁻ -Beize	Vgl. mit Cr(VI); Haftung auf ABS + ABS/PC	MnO ₄ ⁻ → Mn ²⁺ E ⁰ = 1,51 V	Beizisg. darf nicht verschleppt werden Braunstein im Griff durch Stabilisator und Reoxidationszelle Prozessführung komplex doch vergleichbar mit jetzigem Prozess
Mn ³⁺ -Beize	Vgl. mit Cr(VI); Haftung auf ABS + ABS/PC	Mn ³⁺ → Mn ²⁺ E ⁰ = 1,51 V	Ox.-Mittel in 9M H ₂ SO ₄ stabil Braunstein im Griff durch Rückgewinnung von Mn(III)
Schäumen	Vgl. mit Cr(VI); Haftung auf ABS + ABS/PC	Reaktion im Material; Struktur ergibt sich durch Ausgasen	Wenige Prozessschritte, Geringe Haltbarkeit der Beize, Stabilisierung notwendig. Technikumsversuche im 300 I Maßstab erfolgreich.
Ionische Flüssigkeiten	„verkehrt“ zu Cr(VI); Haftung auf ABS + ABS/PC	Physikalischer Prozess -> „Negativ“ Ätzen	Ergebnisse a.d. Technikumsmaßstab liege vor. Bisher großer technischer Aufwand.
Sulfonierung	ABS + Sonderkunststoffe (z.B. IXEF o. glasfaserverst. PAR Es werden hydrophile Oberflächen erzeugt.	Chem. Reaktion mit SO ₂ -> Sulfonate (funktionelle Gruppen)	Prozess ist seit den 90ern i.d. KM im Einsatz. Bis zum chem. Ni sind 9 Schritte erforderlich. Ersatz von Oleum wird gesucht. Konzept im Automaten integrierbar -> Pilotanlage im Aufbau

(Quellen: Lemke + Hofinger, ZVO Oberflächentage 2016; BASF WO2010142567A1; Scheybal, ZVO Oberflächentage 2015)

te (z. B. Matt, Satin oder Glanz) erzielt werden und der Korrosionsschutz verbessert wird. Um diese Ziele zu erreichen stehen verschiedene Nickelverfahren zur Verfügung:

- Halbglanznickel*) columnarer Aufbau
- Glanznickel*) laminaarer Aufbau
- Velour- oder Satinnickel für den gewünschten Glanzgrad der Endoberfläche

Optik und Korrosionsschutz werden durch Kombination dieser Verfahren erreicht:

- Einfachnickel 1 Nickelschicht, meist Glanznickel
- Zweifachnickel ist der häufigste Schichtaufbau und ist aus Halbglanznickel + Glanznickel = 1–2:1
- Dreifachnickel wird selten angewendet, zwischen Halbglanznickel und Glanznickel wird eine hochschwefelhaltige (= 0,1–0,2 Massen-% Schwefel) > 1 µm abgeschieden

Die Velour- oder Satinnickelschicht wird anstelle des Glanznickels im Einfach- oder Zweifachnickel abgeschieden. Mikroporige oder Mikrorissige Schichten haben Einfluss auf den Korrosionsschutz und werden absichtlich herbeigeführt. Dabei gilt die Regel, viele kleine Risse sind besser, als wenige große. Korrosionsprodukte verstopfen die Kanäle und verlangsamen so die Korrosion. Alternativ können durch Nachtauchverfahren die Kanäle gezielt verschlossen werden (z. B. durch elektrolytische Kupferabscheidung aus saurer Sulfatlösung). Schauen wir zum Schluss auf eine vollständige galvanische Chromschicht auf Cr (VI)-Basis in *Abbildung 10*.

Chrom als Abschlusschicht auf galvanisch beschichteten Bauteilen wird auch weiterhin nicht an Bedeutung verlieren. Es besteht durch sein bläulich weißes Aussehen, sein

*) Halbglanznickel ist gegenüber Glanznickel mit einer Potentialdifferenz von 50 – 150 mV edler.

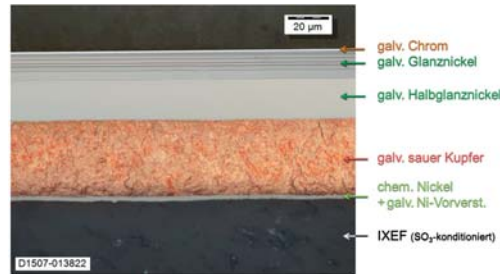


Abb. 10: Querschliff einer kompletten „Chromschicht“ (aus Vortrag T. Haberfellner, P. Walz)

hohes Reflexionsvermögen, seine Härte und die Korrosions- und Abriebbeständigkeit, es läuft nicht an und ist nur gering benetzbar. Somit wird es seine Bedeutung bei Gebrauchsgütern nicht verlieren. Auch wenn die Zulassungsverfahren für Chrom (VI) laufen, bleibt die Aufgabe, dies durch andere Verfahren, z. B. Chrom (III) zu ersetzen. Und so spielen Cr (III)-Verfahren bei der Kunststoffgalvanisierung nicht nur in der Vorbehandlung eine Rolle, auch als Abschlusschicht wird nach Alternativen zum bisherigen Chrom VI-Verfahren gesucht. Chrom (III)-Elektrolyte sind bereits im Einsatz. Die Ergebnisse zeigen Vor- und Nachteile gegenüber den bisherigen gut beherrschten Chrom (VI)-Verfahren (vgl. *Tab. 5*). Die maximal erreichbare Schichtdicke beträgt 0,3 µm und ist damit für den dekorativen Bereich geeignet.

Insbesondere Farbabweichungen zwischen Oberflächen aus Chrom (VI) und Chrom (III)-Verfahren, aber auch Farbabweichungen unterschiedlicher Chrom (III)-Verfahren oder aus unterschiedlichen Galvaniken, stellen noch zu lösende Aufgaben dar. Die Badfüh-

Tab. 5: Gegenüberstellung Cr-(VI) und Cr-(III) Elektrolyt; Vortrag Dr. M. Zöllinger

	Cr(VI)-Elektrolyt		Cr(III)-Elektrolyt	
Behältermaterial	Teures PVDF	--	herkömmlicher Kunststoff (bspw. PP, PE)	++
Kühlung/Heizung	ca. 50 °C; Heizung/ Kühlung aus PVDF	-	ca. 50 °C; Tauchbadwärmer aus Porzellan	+
Filtration	nicht erforderlich	++	erforderlich (mit A-Kohlebehandlung)	-
Anoden	Bleianoden oder Platinierte Titananoden	+	MMO-Anoden	-
Elektrolyt-/Warenbewegung	nicht erforderlich	++	Luftfeinblasung, Venturidüsen	-
Abluft	Faktor 3 von Cr (III)-Anlagen	--	herkömmliche Absaugung	++
Giftigkeit	12. BImSchV; (T+); 5 t und 20 t	--	„ungiftig“	++
Abwasser	Entgiftung über Bisulfit möglich	-	Komplexbildner, Saure Oxidation	-

rung der Chrom-(III)-Elektrolyte erfordert ungleich höhere Aufmerksamkeit, da z. B. Fremdmetalle bereits im Bereich von mg/l die Verfahren stören (bei Cr-(VI) sind es g/l). Vermutlich ist es eine Frage der Zeit, bis auch die letzten Schwierigkeiten ausgeräumt sind, wenn erst einmal genügend Erfahrung mit den neuen Verfahren gesammelt wurde.

Ein Thema zur Qualitätssicherung, die Haftung der Metallschicht auf Kunststoff, wurde bereits angesprochen. Nicht weniger wichtig ist die Schichtdickenmessung als Merkmal der Qualitätssicherung, sowohl zur indirekten Überwachung der Prozesse als auch zum Nachweis für den Kunden. Zwei Verfahren sollen kurz vorgestellt werden: das zerstörende Verfahren der Couloscopie und die zerstörungsfreie Analytik mittels Röntgenfluoreszenz.

Die Couloscopie liefert zuverlässige Messergebnisse. Wichtigste Voraussetzung: Die Messzelle muss flüssigkeitsdicht auf die Probenoberfläche aufgesetzt werden können. Die Metallschicht wird elektrolytisch abgelöst. In einem Spannungszeitdiagramm wird der Verlauf der Messung aufgezeichnet. Bei jedem neuen Element wird ein Potentialsprung als qualitatives Merkmal verzeichnet. Die Schichtdicke ergibt sich aus der Zeit, die notwendig ist, eine Metallschicht abzulösen. In *Abbildung 11* ist das Verfahren schematisch dargestellt. Für den Anwender vergleichbar einfach ist die Röntgenfluoreszenzanalyse, wenn bei der Messung auf metallisierten ABS-Teilen ein paar Besonderheiten berücksichtigt werden. Fehlerquellen ergeben sich aus der meist gekrümmten Oberfläche der Probenteile und der Durchlässigkeit von ABS (bzw. Kunststoff) für die Röntgenstrahlung, s. d. die

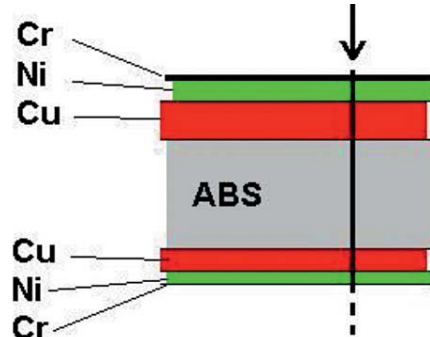


Abb. 12: Schichtbeispiel für die Erfassung von Röntgenfluoreszenz-Signalen (Vortrag Dr. S. Zaum)

Rückseite ebenfalls gemessen wird (vgl. *Abb. 12*). Wenn diese Fehlerquelle ausgeschlossen wird, indem das Verfahren mit geeigneten Standards auf den Originalteilen kalibriert wird und die Proben immer auf derselben Stelle gemessen werden, verfügt man über ein schnelles und präzises, zerstörungsfreies Verfahren zur Schichtdickenmessung, welches besonders für die Messung von Serienprodukten und die Überwachung von Fertigungsprozessen geeignet ist.

Die Prozesse der Galvanisierung von Kunststoffteilen sind bekannt und gut beherrscht, s. d. bei gängigen Serienprodukten ein hoher Qualitätsstandard angesetzt wird. In Wirklichkeit wird ein Ausschuss von bis zu 20% als normal angesehen. Die hohe Qualität wird so nicht hergestellt, sondern „hersortiert“. Die wichtigsten Fehler, die beobachtet werden, sind Haftungsprobleme (Blasen = erkennbare Fehler; Pickel o.

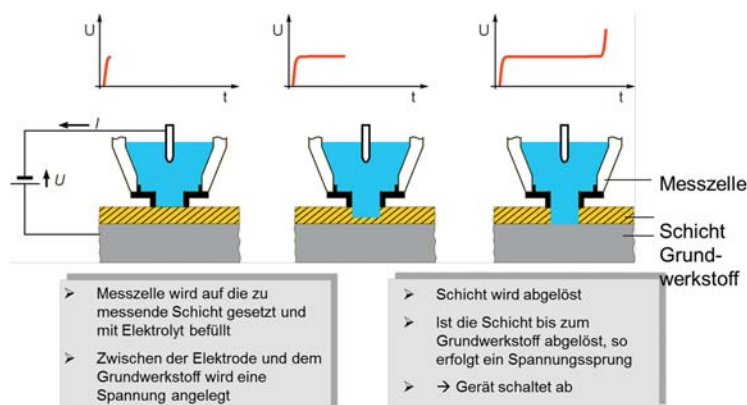


Abb. 11: Coulometrisches Verfahren zur Schichtdickenmessung (Vortrag Dr. S. Zaum)



Referenten und Teilnehmer

Löcher = versteckte Fehler) oder ein gestörter Schichtaufbau weil die Oberflächenstruktur genau abgebildet wird oder Störstoffe bzw. -stellen eingebaut oder umwachsen werden. Ein Prozess, der uns während des gesamten Seminars begleitet hat, eine haftende und leitende Oberfläche auf dem Kunststoff zu erzeugen, tritt bei der Fehlerbetrachtung erneut in den Fokus. Die Fehler treten bevorzugt bei der Vorbehandlung auf, sind jedoch in den seltensten Fällen auf diesen Prozess zurückzuführen. Vielmehr treten die Fehler bereits im Kunststoffguss auf, behindern den Beizprozess und führen zu den beschriebenen Fehlern. Ursache hierfür können Oberflächeninhomogenität, Partikel oder Gase sein. Die meisten Fehler, die in der Metallschicht sichtbar sind, werden auf den galvanischen Prozess zurückgeführt. Die Ursache ist zumeist im Kunststoff bzw. dem Kunststoffguss zu finden, jedoch im Kunststoff nicht erkennbar. Ein ausgereiftes, prozessübergreifendes Wissen kann hier Abhilfe schaffen.

Teilnehmern und Referenten bot sich ein Seminar besonders hoher Qualität an. Der Zeitplan war sehr kompakt, damit alle vorgesehenen Themen behandelt werden konnten. Es blieb genügend Zeit für angeregte Diskussionen, die zumeist zu sehr speziellen Themen in kleinen Runden während der Pausen aufgenommen wurden. Auch bei diesem Seminar zeigte sich das fem wieder als ausgezeichneter Gastgeber. Geführt von Christof Langer hatten interessierte Teilnehmerinnen und Teilnehmern am Ende des offiziellen Programms die Möglichkeit an einer Besichtigung des Instituts teilzunehmen.

Text: Dr. Elke Moosbach

Fotos: Erich Arnet

Referenten

Dr. Joachim Heermann, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Geislingen

Dr. Stefan Henne, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Geislingen

Dr. Martin Metzner, IPA Fraunhofer-Institut, Stuttgart

Dipl. Ing. Roland Sauer, Solvay Specialty Polymers Germany GmbH, Düsseldorf

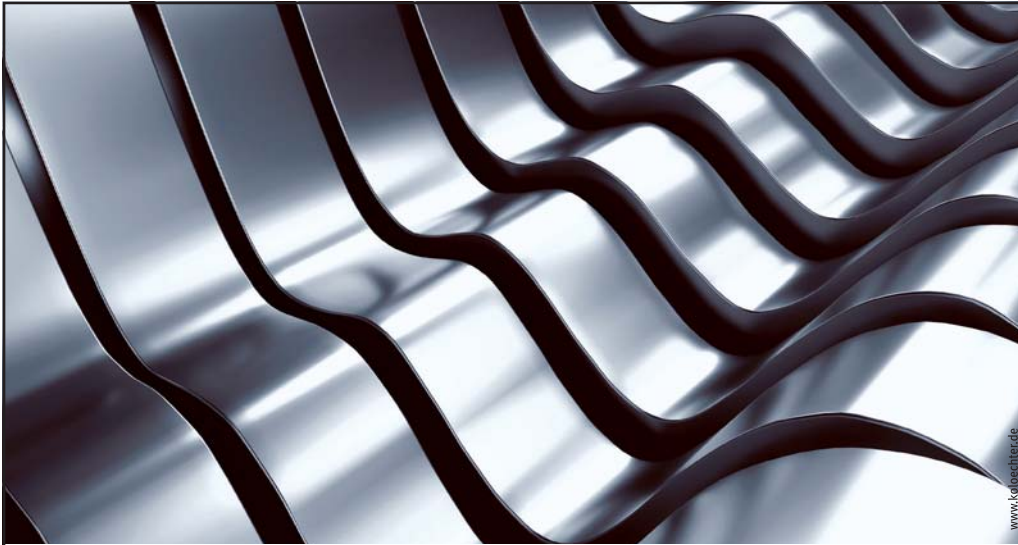
Peter Walz, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Geislingen

Dr. Sebastian Zaum, Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen

Dr. Michael Zöllinger, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Geislingen



Referenten v. links: Dr. Michael Zöllinger, Christof Langer, Peter Walz, Dr. Joachim Heermann, Dipl. Ing. Roland Sauer, Dr. Sebastian Zaum, Dr. Martin Metzner, Dr. Stefan Henne



www.klupsch.de

Viel mehr als einfach nur Oberflächenchemie!



- Entfettungen der FERROCLIN-Reihe
- Beizentfetter/Beizinhibitoren
- Saures Hochleistungs-Glantzinkbad SUPERIOR KS-T
- Zink- und Zink-Legierungs-Passivierungen / -Chromatierungen
- Zink- und Zink-Legierungs-Versiegelung ZINKFIX
- Hochglanz-Nickelverfahren MERLIN / VA / POLAR / BN
- Kupfer- und Messinganlaufschutz PASSIVA B₁
- Hochwertige Grundchemikalien (Cyanide, Kaliumchlorid, Nickelsalze...)

*„Weniger versprechen -
mehr leisten!“*

Wir sind spezialisiert auf die Entwicklung und den Verkauf von dekorativen und korrosionsschützenden Verfahren zur galvanischen Oberflächenveredlung von Metallen.

Durch unseren hohen Spezialisierungsgrad werden wir den Ansprüchen unserer Kunden immer gerecht.



Oberflächenchemie Dr. Klupsch GmbH & Co. KG

Friedliner Straße 31 · D-58849 Herscheid
Tel. +49 (0) 23 57 / 1 72 50-0 · Fax +49 (0) 23 57 / 1 72 50-50

www.ofc-klupsch.de

Hirtenberger. Ingenuity. Engineered.



hirtenberger
Engineered Surfaces



GALVALYTIK[®] MEHR ALS ANALYSEN. ANTWORTEN.

Vertrauen Sie auf die Kompetenz des größten
Galvanotechniklabors Österreichs.
Badanalyse – Prozesskontrolle – Material-
und Schichtcharakterisierung – Schadensanalyse –
Trouble Shooting



HAPPY PLATING WIRD HIRTENBERGER ENGINEERED SURFACES

hes.hirtenberger.com