

Z.O.G-Grundkurs Kupfer-, Nickel-, Chromschichten: Prozessbetrachtung und Eigenschaften



Der 28. April stand ganz im Zeichen der Elemente Kupfer, Nickel und Chrom und deren Bedeutung in der Galvanotechnik. Das als Grundkurs (Modul 2) angekündigte Seminar entwickelte sich im Laufe des Tages zu einem hochkarätigen Fachseminar. Die Teilnehmer, angereist aus ganz Deutschland und der Schweiz, kamen aus Industrie, Entwicklung und Forschung. Zusätzlich waren die Studenten der Technischen Schulen Schwäbisch Gmünd eingeladen, die dieses Angebot mit Themen direkt aus der Praxis dankbar angenommen hatten. Alle Teilnehmer brachten bereits umfangreiche Erfahrung über das Thema des Tages mit. Sie wurden von hochkarätigen und erfahrenen Referenten aus Industrie, Fachschule und Forschung erwartet, die sich den Fragen der Teilnehmer, die über die Grundlagen weit hinausgingen, stellten.



In den perfekt ausgestatteten Räumen des fem (Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie) stellte Erich Arnet, Geschäftsführer des Z.O.G., wie gewohnt zunächst den Verein vor. An diesem Tag wurde die erfolgreiche Vereinsarbeit, die Unterstützung der Galvanotechnik in

vielen Bereichen, wie Herr Arnet sie mit seiner Präsentation den Teilnehmern aufzeigte, gleich in mehrfacher Weise umgesetzt:

- eintägiges Fachseminar
- Eingliederung des Seminars in das Modulsystem
- Einladung der Studenten der Techniker-Schule

- Zusammenarbeit mit Industrie, Forschung, Entwicklung und Weiterbildung

Das Thema Kupfer-Nickel-Chrom klingt für den versierten Oberflächenbeschichter im ersten Moment trivial. Schaut man genau hin und wirft einen Blick in das Programm wird sofort der Anspruch dieses Seminars klar. Die Grundlagen der einzelnen Elemente (Cu, Ni, Cr) wurden betrachtet und deren Aufgaben in galvanischen Schichten. Hierzu wurden Beispiele aus der gängigen Praxis angeführt. Darüber hinaus wurden Korrosionsprüfungen und Beispiele aktueller Aufgaben aus der Korrosionsforschung vorgestellt und diskutiert. Das Thema REACH und Chrom (VI) lässt die Oberflächenbeschichter nicht los, auch wenn dies nicht Thema des Tages war.

Den Anfang machte Peter Walz, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG aus Geislingen. Er referierte über die Grundlagen des Schichtsystems Kupfer –

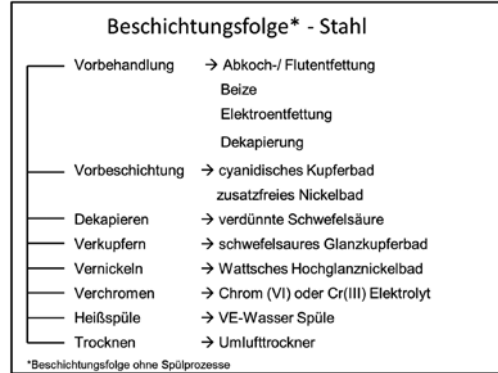


Abb. 1

Nickel – Chrom. Unabhängig vom gewählten Grundmaterial bildet Chrom die dekorative Endschrift. Hochglänzend präsentiert sich Chrom auf einer Vielzahl von Gegenständen des täglichen Bedarfs. Der Laie wird es nicht glauben, dem Oberflächenbeschichter ist es selbstverständlich: Chrom als dekorative Endschrift alleine weist weder Einebnung noch Glanz auf, die Schichten sind hart, von geringer Duktilität, rissig und damit korrosionsanfällig. Um die ihm nachgesagten dekorativen und korrosionsbeständigen Eigenschaften zu leisten, ist Chrom auf Kupfer und Nickel auf Hilfsschichten angewiesen. Kupfer und Nickel ihrerseits treten selten als Endschrift auf, da sie sich an der Atmosphäre verändern. Als Zwischenschichten unter Chrom hingegen übernehmen sie vielfältige Aufgaben.

Exemplarisch an Stahl beschrieb Peter Walz den Schichtaufbau und die Besonderheiten der einzelnen Verfahrensschritte. Die Abfolge einer Verchromung ist in *Abbildung 1* dargestellt.

Ohne Reinigung funktioniert keine Galvanik. Der Hinweis: „Vorsicht! Schmutz-Öle-Fette“ leitet den ersten und wichtigsten Verfahrensschritt ein, ohne

den fest haftende galvanische Schichten nicht denkbar wären. In der Abkoch- oder Flutentfettung sind Substanzen zur Reinigung in Wasser vorgelegt und gelöst.

- Natronlauge: unterstützt aktiv die Verseifung von Ölen und Fetten
- Silikate: erhöhen das Schmutztragevermögen und verstärken somit die Reinigungswirkung der Tenside
- Phosphate: leichter Komplexbildner, verhindert schwerlösliche Kalkseifen und wirkt desoxidierend
- Tenside: Verringern die Grenzflächenspannung und emulgieren Öle und Fette durch Mizellenbildung (vgl. *Abb. 2*)

So zusammengesetzt schafft die Entfettung die wichtigste Voraussetzung für die galvanische Beschichtung: eine saubere Oberfläche.

Auf die Frage der Teilnehmer, woran man erkennt, dass die Entfettung verbraucht ist, gab es die vage aber ehrliche Antwort: Erfahrungswerte. Daraus folgt, dass dieser Vorbehandlungsschritt lieber früher als später ausgetauscht werden sollte. Weitere Vorbehandlungsschritte sind:

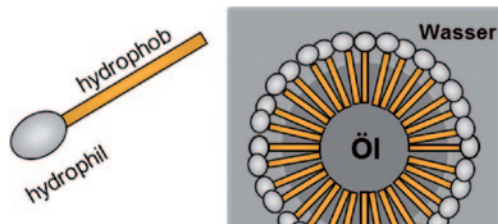


Abb. 2

- Beizen in Mineralsäuren, um Oxide von der Oberfläche zu entfernen
- elektrolytische Entfettung bei ca. 3 A/dm^2 in konzentrierter, entfettender, wässriger Lösung (vergleichbar der Tauchentfettung)
- Dekapieren (Gemisch aus Mineralsäuren), entfernt anhaftende Alkalireste und aktiviert die Metalloberfläche

Dass eine unsachgemäß durchgeführte Vorbehandlung zu Fehlern in der Beschichtung führt, wurde gleich zum Diskussionsthema. Ein in diesem Zusammenhang häufig benutzter Ausspruch: „Das liegt an der Vorbehandlung!“, ist nicht von der Hand zu weisen. Interessant wird diese Behauptung, wenn zwischen Lieferant (= Galvanik) und Kunde die Frage nach der Fehlerursache auftritt. Da der Galvanikschritt der letzte in der Produktionskette ist, fällt der Verdacht zunächst auf ihn und zwingt den Galvaniseur in die Beweispflicht. Bei genauem Hinsehen ist vielfach das Grundmaterial Ursache für Fehler in der galvanischen Schicht. Gerade der Lohngalvaniseur ist auf gutes Grundmaterial angewiesen und auf die Information seitens seines Kunden über mögliche Änderungen in der Legierungszusammensetzung. Einer der Gründe, weshalb der Kunde das Grundmaterial ändert, sind die Kosten, auf die verstärkt geachtet wird. Dass hierbei oft die Qualität des gesamten Produkts leidet, wird häufig außer Acht gelassen.

Nach sorgfältiger Vorbehandlung kommen Kupfer und Nickel ins Spiel, wenn auch zunächst als Vorschichten. Die gute Streuung aus cyanidischen Kupfer- oder zusatzfreien Nickelbädern wird ausgenutzt, um schwer zugängliche Stellen am Werk-

stück mit Metall abzudecken und so vor korrosionsfördernden Angriffen zu schützen.

Im schwefelsauren Kupferbad wird die erste wichtige Zwischenschicht in Schichtdicken von 10 bis $50 \mu\text{m}$ aufgebracht. Haftfeste galvanische Kupferschichten (z. B. auf Aluminium oder Zink) verbessern die elektrische und Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs. Hohe Duktilität und gute Polierfähigkeit, unterstützt von Einebnern und Glanzbildnern, liefert bereits jetzt eine glänzende Oberfläche. Im Hochglanznickel-elektrolyt wird dieser Effekt noch verstärkt, bevor im letzten Schritt die Chromschicht abgeschieden wird. Der betrachtete Beschichtungsablauf liefert dekorative Schichten. Ein typischer Schichtaufbau wäre auf Stahl 2 bis $4 \mu\text{m}$ Vornickel, anschließend 5 bis $8 \mu\text{m}$ Glanzkupfer, darauf 10 bis $15 \mu\text{m}$ Glanznickel und schließlich 0,2 bis $0,3 \mu\text{m}$ Glanzchrom.

In den folgenden Referaten wurden die einzelnen Elemente Kupfer, Nickel und Chrom, ihre Elektrolyte und ihre Schichteigenschaften näher betrachtet.



Günter Wirth, Umicore Galvanotechnik GmbH, stellte uns das Kupfer und seine Elektrolyte vor. Kupfer wird als Halb-edelmetall angesehen. In der Natur kommt es gediegen, also elementar vor, was den Edelmetallen vorbehalten ist. Als Element ist es korrosions-

beständig und liegt in der elektrochemischen Spannungsreihe auf der positiven Seite. Diese drei Eigen-



schaften geben dem Element Edelmetallcharakter. Kupfer bildet oberflächliche Schutzschichten aus, die gemeinhin als Anlaufen bezeichnet werden. Die Eigenschaften von Kupfer sind vielfältig:

- hohe Duktilität
- sehr guter elektrischer Leiter (direkt nach Silber)
- sehr gute Wärmeleitfähigkeit
- korrosionsbeständig (wird z. B. nicht von Meerwasser angegriffen)
- bildet oberflächliche Schutzschichten = Anlaufen

Aufgrund dieser Eigenschaften wird es gerne als Zwischenschicht bei Gebrauchsartikeln (Haushalt, Möbel, Automobilteile, Elektronikbauteile, Leiterplatten, Münzen ...) eingesetzt.

In der Elektrochemie werden zwei Kupferelektrolyte unterschieden: alkalische Typen (hauptsächlich cyanidisch) und saure Typen (hauptsächlich auf schwefelsaurer Basis). Cyanidische Kupferelektrolyte werden als Vorschichten auf Stahl, Eisen und Zinkdruckguss, sowie auf unbekanntem Untergründen angewendet. Sie erhöhen zudem die Korrosionsbeständigkeit und die thermische und elektrische Leitfähigkeit der Werkstücke. Die Hauptbestandteile eines cyanidischen Kupferelektrolyten sind Kupfer- und Kaliumcyanid, sowie Kaliumhydroxid. Weitere

Bestandteile sind Kaliumtartrat und Kaliumcarbonat, und herstellerabhängig Netzmittel und Glanzzusätze. Alle Komponenten sollten in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, um eine optimale Abscheidung zu gewährleisten. Temperatur- oder pH-Wertänderungen haben ebenfalls Auswirkungen auf die Abscheide- und Schichteigenschaften.

Kupferüberzüge aus schwefelsauren Kupferelektrolyten sind feinkörnig, matt bis hochglänzend und sehr duktil. Die Elektrolyte sind einfacher in der Zusammensetzung und in der Badführung unkomplizierter. Die Hauptbestandteile sind Kupfersulfat, Schwefelsäure und Chlorid. Der Anwendungszweck entscheidet über das Verhältnis dieser drei Grundchemikalien zueinander (vgl. Tab. 1).



Nickel, vorgestellt von Peter Walz, wird seit 3400 v. Chr. verwendet. Heute findet es in Legierungen vielfältig Anwendung. Nur 9% des verarbeiteten Nickels wird galvanisch abgeschieden und es ist eines der wichtigsten Elemente in

Tab. 1: Inhaltsstoffe der Kupferelektrolyte – Vergleich

Inhaltsstoff	Chem. Formel	Aufgabe
Cyanidisch Kupfer		
Kupfercyanid	CuCN	Hauptmetalllieferant
Cyanid	CN ⁻	Komplexbildner, verbessert Anodenlöslichkeit
Hydroxid	OH ⁻	Verbessert Leitfähigkeit und Metallverteilung i. Elektrolyt
Carbonat	CO ₃ ²⁻	
Netzmittel		Herstellerabhängig
Tartrat	C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	erhöht Stromdichtebereich und -ausbeute, weniger Cyanid nötig, Pufferwirkung, verfeinert den Niederschlag
Sauer Kupfer		
Kupfersulfat	CuSO ₄	Hauptmetalllieferant
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	Feinkristalline duktile Schichten
Chlorid	Cl ⁻	Abscheidung wird feinkörniger und glänzender, fördert Einebnung
Org. Zusätze		Netzmittel, Glanzzusätze, Einebner

der Galvanoformung, als Zwischenschicht, Diffusionsperre, Korrosionsschutz oder zur Verschönerung einer Oberfläche. Weil seine Stäube aus Nickelverbindungen (z. B. Nickelchlorid oder Nickelsulfat) giftig sind und zudem als krebserzeugend gelten und es im Gebrauch Auslöser für Kontaktallergiene sein kann, hat es in den letzten Jahren an Ansehen verloren. Für dekorative Schichten und Anwendungen mit Hautkontakt wurden nickelfreie Bronzelegierungen entwickelt. Aus der Galvanotechnik ist Nickel als Matt-, Satin- oder Glanz-Nickelüberzüge nicht wegzudenken. Im Laufe der Jahre wurden die Nickel-elektrolyte vielfältig variiert und in ihren Anwendungen ebenso vielfältig ausgeweitet. Während im Seminar die verschiedenen Verfahren sehr ausführlich dargestellt wurden, sollen an dieser Stelle die wichtigsten Beispiele aufgezeigt werden. Im Wesentlichen werden 2 Verfahren unterschieden: chemisch Nickel oder auch außen stromlose Verfahren und galvanisch Nickel. Während chemisch Nickel vor allem technische Zwecke erfüllt wird galvanisch Nickel unterteilt in technische Elektrolyte (Nickel-Strike, Nickel-Eisen, Sulfamatnickel ...) oder dekorative Verfahren (Mattnickel, Halbglanznickel, Hochglanznickel, Satinnickel, Antik Nickel ...). Betrachten wir zunächst die galvanischen Verfahren. Hier nimmt der Nickelchlorid Elektrolyt auch Ni Strike genannt eine besondere Position ein. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes werden Oxidschichten gelöst und gleichzeitig sehr dünne zu 99,9% reine Nickelschichten von $< 1 \mu\text{m}$ abgeschieden. Der Elektrolyt dient zur Aktivierung

- von Edelstahl für fest haftende Beschichtungen
 - von passiven Nickelschichten
 - vor chemischen Vernickelungen
- und somit als Ausgangsbasis für weitere galvanische Schichten.

1916 beschrieb Oliver Patterson Watts eine heute als Wattsscher Nickelelektrolyt oder Watts-Elektrolyt bekannte Mischung, die die meisten heutigen Nickel-elektrolyte zur Basis haben. Watts-Elektrolyten enthalten etwa 60 g/l Nickel (vgl. Tab. 2). Mit Variation der Arbeitsbedingungen (Nickelgehalt, Chloridgehalt, Stromdichte, pH-Wert, Warenbewegung) können die Oberflächen Hochglanznickel,

Halbglanznickel oder Satinnickel erreicht werden. Wie der Name sagt, wird Hochglanznickel für hochglänzende Oberflächen als letzte Zwischenschicht unter der Endschicht eingesetzt. Netzmittel, Einebner und Glanzbildner sorgen für helle, duktile und hoch glänzende Oberflächen. Halbglanznickelektrolyte werden häufig als Vornickelbad eingesetzt. So können die Nickelschichtdicken insgesamt erhöht werden, ohne die Spannung in den Schichten weiter zu steigern. Halbglanznickelbäder kommen daher ohne Glanzzusätze und Einebner aus und geben den Untergrund annähernd 1:1 wieder. Beim Satinnickel wird auf das Netzmittel verzichtet und stattdessen fein verteilte Öltröpfchen dem Elektrolyten zugesetzt. Der schön anzusehende seidenglänzende Effekt fordert einen großen anlagentechnischen Aufwand und intensive Wartung und Badpflege.

Chemisch Nickel, oder auch Außenstromlos Vernickelung, scheidet Legierungen aus Nickel und Phosphor ab. Die Aufgabe der Anode übernimmt im chemisch Nickel ein starkes Reduktionsmittel, das Natrium-Hypophosphit (Badinhaltsstoffe vgl. Tab. 3). Dies liefert nicht nur die Elektronen für die Reduktion des Nickel zu Nickel 0. Phosphor seinerseits wird sowohl oxidiert als auch reduziert. Der dabei entstehende Phosphor der Oxidationsstufe 0 wird zweckmäßigerweise zusammen mit dem Nickel auf der Werkstoffoberfläche abgeschieden. Unterschiedliche Phosphorgehalte in der Legierung führen zu variierenden Schichteigenschaften, die bei technischen Anwendungen genutzt werden. Die wesentlichen Eigenschaften der Nickel-Phosphor-Schichten sind ihre hohe Korrosionsbeständigkeit sowie die Härte und Verschleißfestigkeit. Nicht zu vernachlässigen ist der konturengetreue Schichtaufbau im Gegensatz zum Kantenaufbau beim galvanisch abgeschiedenen Nickel. Demgegenüber steht ein hoher Wartungsaufwand. In Tabelle 4 sind die beiden Nickelverfahren gegenübergestellt und die jeweiligen Vor- und Nachteile hervorgehoben. Die Abscheidung einer Nickel-

Tab. 2: Wattsscher Nickelelektrolyt, Inhaltsstoffe

Inhaltsstoff	Chem. Formel	Konzentration	Aufgabe
Nickelsulfat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	240–310 g/l	Hauptmetalllieferant
Nickel(II)-chlorid	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	20–50 g/l	Anodenaktivierung
Borsäure	H_3BO_3	20–40 g/l	Puffer

Tab. 3: Außenstromloses Nickelverfahren – Inhaltsstoffe

Inhaltsstoff	Chem. Formel	Aufgabe
Nickelsulfat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Metall Lieferant
Natrium-Hypophosphit	NaH_2PO_2	Reduktionsmittel, Phosphorlieferant
Milchsäure Äpfelsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	Komplexbildner, Stabilisator, Puffer
Blei, Cadmium Schwefel-haltige organische Ionen	Pb, Cd	Stabilisatoren, verhindern Selbstzersetzung
Kalium-Natrium-Tartrat Dicarbonsäuren	$\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6$	Beschleuniger, zur Aktivierung der Ionen aus dem Reduktionsmittel

Tab. 4: Gegenüberstellung der Nickelverfahren galvanisch und chemisch

	Galvanisch Nickel	Chemisch Nickel
Anlagentechnik	gering, Anodenwartung	Aufwendig, Reservetank, Pumpeneinrichtung etc.
Lebensdauer	(theoretisch) unbegrenzt	6–7 MTO (ca. 50 g Ni/l)
Maßhaltigkeit	Kantenaufbau	Konturengenau
Korrosionsbeständigkeit	gut, abhängig vom Badtyp	sehr gut (bei 10–11 % P)
Energiekosten	mäßig (Temp. 60) Strom f. Gleichrichter	hoch (Temp. > 90)
Beschichtungskosten	ca. 0,16 €/µm ²	ca. 0,72 €/µm ²
Ansatzkosten/100l	ca. 350 €	ca. 100 €
Härte	300–600 HV	500–1200 HV (n. Wärmebehandlung)

Phosphorlegierung aus einem elektrolytischen Verfahren bietet eine Alternative zum chemisch Nickel, in dem die Korrosions- und Verschleißigenschaften ebenfalls erreicht werden können, bei insgesamt geringerem Aufwand. Lediglich die konturengetreue Schichtdickenverteilung ist bei dem galvanischen Verfahren nicht gegeben.

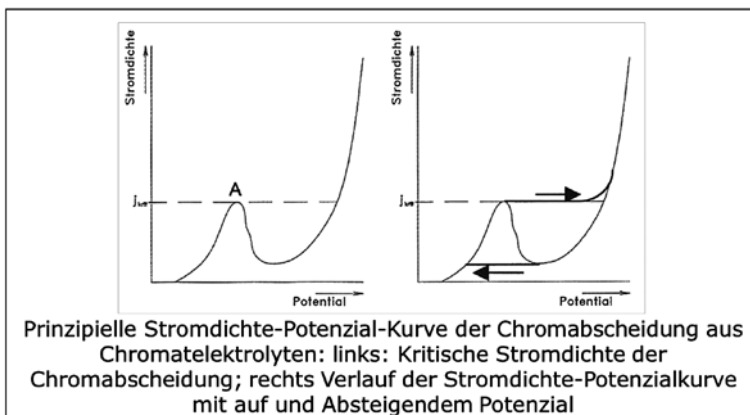


Als letztes Element in unserer Dreierreihe Kupfer, Nickel und Chrom kommt nun das Chrom zum Zuge. Volker Rogoll von der Berufsschule für Oberflächentechnik und der Fachschule für Galvano- und Leiterplattentechnik der

Gewerblichen Schulen Schwäbisch Gmünd hat diesen Part des Seminars übernommen und uns über dekorative Chromschichten berichtet. Chrom ist uns allen als strahlend glänzende und harte Oberfläche bekannt. Seit geraumer Zeit kommen verstärkt seidenmatte oder matte Chromoberflächen zum Einsatz, wobei der Verbraucher diese gerne wahrnimmt, jedoch nicht dem Chrom zuordnet. In Vergessenheit geraten ist, dass reines Chrom mit 150HV gerade mal die Härte von Gold erreicht. Elektrolytisch abgeschiedenes Chrom hingegen hat eine Härte von 400 bis 1000HV und Glanzchrom, durch entsprechende Zusätze kommt auf eine Härte von 800 bis 1000HV. Weitere Informationen verblüffen den Zuhörer. Reines Chrom in seiner aktiven Form zählt mit einem Potential von –0,71V zu den unedlen Metallen. In seiner passiven Form, wie sie nach dem galvanischen Schritt

umgehend ausgeprägt wird, wird es mit 1,36V deutlich edler. Elektrolytisch abgeschiedenes Chrom auf Basis von Chrom (VI) bildet umgehend einen Passivfilm aus, der ihm seine besonderen Eigenschaften verschafft. Es ist korrosionsbeständig, elektrochemisch unedel, nur gering benetzbar von Flüssigkeiten und beständig gegen Säuren, Laugen und Salzen. Bei den Elektrodenvorgängen an der Kathode zeigt sich eine geringe Stromausbeute, da neben der Chromabscheidung Wasserstoffentwicklung und die Reduktion von Chrom (VI) zu Chrom (III) stattfindet. Letzteres wird an der Anode zurück zu Chrom (VI) oxidiert. Voraussetzung für die Chromabscheidung aus chromsäurehaltigen Elektrolyten ist die Ausbildung eines Kathodenfilms. Katalysiert wird der Kathodenfilm durch die Zugaben von starken Säuren (Schwefelsäure, Flusssäure, Sulfonsäure), die durch ihre Ätzwirkung auf der Kathodenoberfläche zunächst einen primären Kathodenfilm ausbilden. Anhand einer Stromdichte-Potenzial-Kurve (Abb. 3) verdeutlichte Herr Rogoll, dass es bei der Chromabscheidung eine kritische Stromdichte gibt. Unterhalb dieser findet eine brauchbare Chromabscheidung statt. Der Kathodenfilm hingegen bildet sich erst oberhalb dieser kritischen Stromdichte aus, so dass die Stromdichte zunächst über diesen kritischen Punkt hinaus erhöht werden muss. Man spricht an dieser Stelle auch von Deckstrom. Wird die Stromdichte unter den kritischen Punkt zurück gefahren, reißt der Kathodenfilm nicht ab und die Abscheidung findet statt.

Es scheint, dass der Chromelektrolyt einer der bestuntersuchten galvanischen Verfahren ist. Anhand zahlreicher Diagramme konnten sich die Teilnehmer ein Bild der Einflussgrößen und Zusammenhänge der Parameter eines Chromelektrolyten machen. Dabei stellten sie fest, dass das Variationsfenster der einstellbaren Parameter bei einem ohnehin schlechten kathodischen Wirkungsgrad klein ist. Egal ob die Chrom (VI)-Oxid oder die Fremdsäure-Konzentration geändert wird, das Fenster für Handlungsspielraum bleibt begrenzt. Nicht viel anders sieht es beim Glanzbereich oder der Verschleißbeständigkeit der Schichten aus, wenn man Stromdichte und Temperatur variiert. Auch wenn Chromelektrolyte einfach in der Führung und wartungsarm sind, so führen große Mengen an Fremdmetallen (insbes. Eisen und Chrom (III)) zu einer schlechteren Stromdichte- und damit Schichtdickenverteilung. Wie wir zuvor gesehen haben, wird Chrom (III) im Elektrolyten gebildet und ist für die Bildung des Kathodenfilms mitverantwortlich. Übersteigt die Konzentration einen Wert von 5g/l wirkt sich dies ungünstig auf die Streuung aus. An den bisher eingesetzten Blei-Legierungsanoden wurde Chrom (III) automatisch zu Chrom (VI) zurückoxidiert. Bleianoden haben eine Reihe von Nachteilen, die einen hohen Wartungsaufwand nach sich ziehen. Als Ersatz werden platinerte Titananoden eingesetzt. Diese jedoch verhindern die Rückreaktion von Chrom (III) zu Chrom (VI). Die Erfahrungen haben gezeigt, dass zusätzlich zu



Quelle: LAUSMANN, G.A., UNRUH, J.N.: Die galvanische Verchromung, 2. Aufl., Bad Saulgau 2006, S. 413.

Abb. 3

den platinieren Titananoden Bleianoden eingesetzt werden sollten. Die Anodenoberfläche hängt vom Chrom (III)-Gehalt im Elektrolyt ab und kann durch diese reguliert werden. Alternativ können Bleisalze, z. B. Bleicarbonat, dosiert werden. Diese reagieren zu Bleichromat.

Es ist unbestritten, dass Chrom (VI)-Oxid ein schädlicher Stoff ist. Er vereint so gut wie alle schlechten Eigenschaften auf sich, die man sich vorstellen kann. Es ist sehr giftig für Mensch und Umwelt, darüber hinaus wirkt es mutagen und karzinogen. Wer seinen Aerosolen chronisch ausgesetzt ist, kann mit Lungenkrebs rechnen. Wässrige Lösungen wirken darüber hinaus stark ätzend. Metallisches Chrom und galvanisch abgeschiedenes Chrom hingegen sind gesundheitlich und ökologisch unbedenklich. Auch wenn die Galvaniken ausnahmslos ihre Einrichtungen dieser Problematik angepasst haben und ein enges Überwachungsrastrer dafür sorgt, dass die Mitarbeiter vor gesundheitlichen Schäden geschützt sind und kein Chrom (VI) in die Umwelt gelangt, ist das Thema weiterhin umstritten. Vor diesem Hintergrund und der Aufnahme von Chrom (VI) in den Anhang XIV der REACH-Verordnung, wurde die Forderung nach Alternativen, insbesondere aus der Automobilindustrie laut. Es wird ein echter Ersatz für Chrom (VI) gefordert, was bedeutet, dass die bisherigen Eigenschaften erfüllt werden müssen:

- Aussehen: Lab-Farbwerte wie bei Chrom (VI)
- Härte: 800–1000 HV
- Abriebbeständigkeit: nach DIN EN oder BMW, DaimlerChrysler oder Ford Normen
- Korrosionsbeständigkeit: z. B. Min. 48 h CASS oder 480 h NSS

Forschung und Entwicklung an Chrom (III)-Elektrolyten wurde daraufhin vorangetrieben.



Andreas Schütte, HSO Herbert Schmidt GmbH & Co. KG, Solingen, berichtete über den neuesten Stand der Chrom (III) Elektrolyte und konnte Erfahrungen aus der Praxis berichten.

Der auf Sulfat basierte Chrom (III) Elektrolyt wird mit 7,5 bis 10 g/l Chrom angesetzt und arbeitet bei 60 °C und einem pH-Wert

von 3,2 bis 3,6. Der Ansatz dauert 2 Tage bis sich die Komplexe ausgebildet haben. Die lange Reaktionszeit beim Ansatz der Elektrolytlösung ist ein Zeichen für nur schwache Komplexbildner und diese zeigen sich dann in der Abwasserbehandlung als Vorteil. Chrom (III)-Abwässer können mit den Abwässern der Kupfer und Nickel-Elektrolyte gemischt und gleichzeitig einer Neutralisation und Fällung zugeführt werden.

Der Chrom (III)-Elektrolyt seinerseits ist empfindlich gegenüber Fremdmetallen, insbesondere gegen Einschleppung von Kupfer. Auch stellte man fest, dass sich im Elektrolyten Chrom (VI) bildete, was ebenfalls als Fremdmittel gilt. Laut Schütte war es nicht einfach die Ursache zu finden, die letztendlich mit der Beschaffenheit der eingesetzten Titan-Mischoxid-Anoden zusammen hängt. Wenn die Kanten der Anoden nicht komplett geschlossen sind, wird hier die eigentlich ablaufende Reaktion von Chrom (III) über Chrom (III) zu Chrom gestört und es findet stattdessen eine Oxidation zu Chrom (VI) statt, welches als Fremdmittel den Elektrolyten in seiner Arbeitsweise stört. Anlagentechnik und Badführung sind für den Galvaniseur handhabbar, wenn die Schichteigenschaften stimmen. Inzwischen werden die Maßstäbe der Automobilindustrie erfüllt. Darüber hinaus wird eine exzellente Streuung und Schichtdickenverteilung zugesagt. Voraussetzung für die Schichteigenschaften ist die Einhaltung der Badparameter und eine umfangreiche und regelmäßige Analytik. Der Aufwand für die Fachfirma ist groß und reicht von der Anlagenplanung, über Begleitung des Ansatzes und Personalschulung in technischen und analytischen Fragen, bis hin zur regelmäßigen Überwachung nach Inbetriebnahme.

An dieser Stelle zusammengefasst, was ein Chrom (III)-Elektrolyt heute leistet:

- stabiles Verfahren
- sehr gutes Streuverhalten
- exzellente Schichtdickenverteilung
- Optik entsprechend der Chrom (VI)-Abscheidung
- einsetzbar im dekorativen Bereich
- handhabbare Analytik
- unkomplizierte Abwasserbehandlung
- keine Aerosolbildung
- wenig Geruchsbelastung da chlorid- und ammoniumfrei

- hohe Korrosionsbeständigkeit nach Passivierung - ebenfalls Chrom (VI) frei
- nickelfreie Oberflächen (z. B. Weißbronze) können ebenfalls verchromt werden
- Standzeit gegen unendlich bei entsprechender Badpflege

Die Liste zeigt den Entwicklungsfortschritt. Zum heutigen Stand der Technik ist Chrom (VI) aus unserer galvanischen Landschaft nicht wegzudenken:

- weil die Umstellung einer bestehenden Anlage mit einer langen Stillstands- und Umbauphase verbunden ist
- nicht alle Grundmaterialien geeignet sind (keine gute Entscheidung bei Zink, sehr gute Entscheidung bei Stahl)



- es bisher keinen Ersatz für Hartchrom gibt (eingeschränktes Schichtdickenwachstum)

Im Laufe des Seminartages wurde mehrmals auf die besonderen Korrosionseigenschaften des Schichtsystems Kupfer – Nickel – Chrom hingewiesen. Und so darf ein Referat über Korrosionsprüfungen nicht fehlen. Korrosion kommt aus dem Lateinischen und bedeutet: zernagen, zerfressen, erläutert

uns Stefan Funk, fem Schwäbisch Gmünd. So wie Umwelteinflüsse: Wasser und Sauerstoff, die Metalle zerfressen, so liegen die Kosten für Korrosionsschutz und Schäden durch Korrosion allein in Deutschland im Milliardenbereich. Unsere Gebrauchsmetalle befinden sich in einem instabilen Zustand. Der stabile Zustand unedler Metalle sind ihre Oxide und Sulfide aus denen sie gewonnen wurden und so ist es ihr Bestreben in diesen natürlichen und stabilen Zustand zurückzukehren, indem sie ihre Ionen in Lösung zu senden. Die thermodynamische Triebkraft eine Oxidationsreaktion einzugehen und Ionen freizusetzen kann an der elektrochemischen Spannungsreihe abgelesen werden. Bei Elementen mit negativem Normalpotential ist die Neigung groß. Wie sich die Neigung zu Korrosion in der Praxis auswirkt kann am Normalpotential nicht abgelesen werden. Korrosion sind elektrochemische Vorgänge. Oder anders ausgedrückt, es bildet sich ein galvanisches Element, an dem ein Metall oder mehrere Metalle, Wasser und Sauerstoff beteiligt sind.

Es wird zwischen diversen Korrosionsarten unterschieden die das Ergebnis unzähliger Korrosionsprüfungen und in *Tabelle 5* zusammengefasst sind. Bewitterungstests, Langzeittests (Feldtests über 1 bis 4 Jahre) oder Kurzzeittests in Klimakammern (Salzsprühetest, Schwitzwasser- oder Schadgastest) sind heute wichtige Mittel zur Sicherstellung der Qualitätsanforderungen vor Einführung eines Produkts oder als Ursachenermittlung bei Qualitätsproblemen. Sie

Druckerhöhung im Metallgitter ⇒ Versprödung

Der Spalt vergrößert sich kontinuierlich

Das unedlere Element löst sich auf, das edlere Element stabilisiert sich

Ein galvanisches Element mit der Deckschicht als Kathode und Fehlstelle als Anode entsteht

Tab. 5: Korrosionsarten und deren Hintergründe

Korrosionsart	Elektrochemischer Hintergrund	Effekt
Wasserstoffversprödung	Atomarer Wasserstoff bildet sich an der Kathode, diffundiert in das Metallgitter, bildet H ₂	Druckerhöhung im Metallgitter ⇒ Versprödung
Spaltkorrosion	In einem Spalt des Grundmaterials finden durch Sauerstoffverarmung anodische Prozesse statt, durch die vermehrt Metallionen gebildet werden	Der Spalt vergrößert sich kontinuierlich
Kontaktkorrosion	Elemente unterschiedlicher Potentiale haben Kontakt zueinander; mit der Umgebungsfeuchtigkeit bildet sich eine galvanische Zelle	Das unedlere Element löst sich auf, das edlere Element stabilisiert sich
Lochkorrosion	Durch eine Beschädigung in der galvanischen Schicht bildet sich eine Fehlstelle im Grundmaterial	Ein galvanisches Element mit der Deckschicht als Kathode und Fehlstelle als Anode entsteht

beantworten die Ergebnisse der Laborprüfverfahren die wichtigen Fragen Korrosion betreffend:

- Ist Korrosion vorhersehbar?
- Sind Laborprüfungen mit Feldprüfungen vergleichbar?
- Ist Korrosion messbar?
- Welche Aussagen liefern Messwerte aus Laborprüfungen?

Die Tests wurden in DIN EN ISO Normen verein-



heitlich und mit Bewertungsmaßstäben ausgestattet, um eine größtmögliche Vergleichbarkeit zu erzielen.

Über ein aktuelles Forschungsprojekt am fem in diesem Zusammenhang, die „Russlandkorrosion“, berichtete uns Christoph Langer,

Doktorand beim fem. Die Aufgabe besteht in der Entwicklung eines Schnelltests für Russlandkorrosion. Bei den extremen Witterungsbedingungen in Moskau reicht Natriumchlorid als Streumedium auf den Straßen nicht aus. Es wird Calciumchlorid als Streumittel eingesetzt. Die Folge ist extrem starke Korrosion an Kraftfahrzeugen mit hohen Folgekosten vor allem für die Automobilindustrie. Die bisherigen Erkenntnisse werden hier zusammengefasst.

Der Schichtaufbau für die Automobilindustrie wurde bereits beschrieben. Auf der Kupferschicht wird ein Triplex-Nickelsystem abgeschieden zur Begrenzung des korrosiven Angriffs. Chrom aus hromsäurehaltigen Elektrolyten ist mikroporig und mikrorissig. Die Korrosion setzt an der Nickelschicht unter der Chromschicht an. Calciumchlorid als Streumittel ist nicht nur auf der Straße beim Auftauen vielfach aggressiver, es führt auch zu einem aggressiveren Korrosionsverhalten in der Nickelschicht und zur Auflösung der Chromschicht. Letzteres wird mit Natriumchlorid nicht beobachtet.

Nach Klärung des vollständigen Reaktionsmechanismus soll ein geeignetes Prüfverfahren für die Qualitätssicherung und die galvanische Schichtentwicklung erarbeitet werden. Im letzten Schritt der Forschungsaufgabe soll ein herstellerunabhängiger Normentwurf vorgestellt werden. Christoph Langer hat mit seinen Ausführungen neugierig auf den weiteren Fortgang seiner Forschungsarbeiten gemacht.

Das Z.O.G. hat den Teilnehmern ein hochwertiges Seminar geboten. Das fem hat sich als hervorragender Gastgeber präsentiert. Es fehlen nur noch die Zertifikate für jeden Teilnehmer und die Einladung zu einem gemeinsamen Abend für alle die, die am darauffolgenden Tag am Seminar „Grundlagen Hartchrom“ Modul 3 teilnehmen wollten.

-Dr. Elke Moosbach (Text), Erich Arnet (Fotos)-

Stellenmarkt online

Alle Anzeigen aus dem
Stellenmarkt finden Sie
2 Monate lang online
unter

www.leuze-verlag.de