

Branchenbenchmark Chrom(VI)-freier Vorbehandlungssysteme

Im Zuge der Autorisierungspflicht von Chromtrioxid und damit einhergehender Forderungen, den Stoff zu substituieren, befassen sich die Unternehmen im FGK schon seit langem mit möglichen alternativen Vorbehandlungsverfahren, die ohne den Einsatz von Chromtrioxid auskommen. In einem Benchmark wurde der Stand der aktuellen Entwicklungen in 2019 evaluiert.

Bei der Kunststoffmetallisierung wird der Stoff in zwei Prozessschritten verwendet. Zum einen bei der Konditionierung des Kunststoffrohteils, dem Erzeugen einer geeigneten Oberflächenstruktur für die Einlagerung von Palladiumkeimen, und zum zweiten bei der abschließenden Verchromung. Die verchromten Produkte enthalten kein Chromtrioxid. Innerhalb des Prozesses wird das abgeschiedene Metall zu metallischem, nullwertigem Chrom reduziert. Es wird ausschließlich in der Galvanik in gut überwach-

ten und strengen Arbeitssicherheitsrichtlinien unterliegenden Anlagen eingesetzt.

Für die Verchromung zeichnet sich die Abscheidung aus einem dreiwertigen Elektrolyten als umsetzbares Alternativverfahren ab. Diese Systeme werden mittlerweile von allen namhaften Verfahrenschmelieferanten angeboten. Der bei deutschen OEM gebräuchlichen hellen, bläulichen Farbgebung kommen sulfatbasierte Cr(III)-Verfahren nach einigen Jahren Entwicklungsarbeit nahe, so dass sich die Oberflächen nun auch in den Freigabeprozessen der OEM befinden.

Eine solche absehbare und einsatzbereite Lösung für die Konditionierung von Kunststoffen gibt es dagegen noch nicht. Ein Grund mehr für den FGK, den Stand der aktuellen Entwicklungen auf diesem Gebiet in einem Benchmark zu evaluieren. Ein erster Ringversuch zum gleichen Thema wurde 2018 vom FGK initiiert. Seinerzeit haben am Ende vier von fünf Verfahrensanbietern Mus-

terteile zur Beurteilung abliefern können. Die Muster zeigten insbesondere bei der Haftung und der Klimawechselfestigkeit jedoch noch massive Schwächen.

Teilespektrum

Nachdem die Prüflinge beim ersten Ringversuch aus zwei Musterplatten mit spezieller Geometrie und aus einem 2K-Produktionsteil bestanden, wurden für den zweiten Versuch auch auf Wunsch der Teilnehmer ausschließlich in Produktion befindliche Bauteile ausgewählt. Es handelt sich dabei um fünf Artikel, drei 1K- und zwei Mehrkomponenten-Teile. Die Galvanokomponenten bestehen aus ABS und PC/ABS während die Selektivkomponenten (nicht zu beschichtende Oberflächen) aus PC und bei einem Bauteil PC/ABS bestehen. Die Prüflinge decken damit ein relevantes Spektrum heute in Produktion befindlicher Artikel ab. Aktuelle Anwendungen zeigen eine zuneh-

Übersicht der Prüflinge

Bezeichnung	Zierhülse AU 370	Ring Chrome Touch 3K	Adjuster Ring 2K	Schaltabdeckung	Tankdeckel
Teile-ID	#1	#2	#3	#4	#5
Ansicht					
Abmessungen [mm]	Ø50 x 60 (H)	Ø55 x 10 (H)	Ø95 x 20 (H)	130 (L) x 92 (B) x 30 (H)	Ø110 x 5 (H)
Galvanokomponente	PC/ABS (~50% PC)	ABS	PC/ABS (~50% PC)	PC/ABS (~50% PC)	ABS
Selektivkomponente		2x PC	PC/ABS (~65% PC)		
Anwendung	Schaltknaufunterseite	Bedienelement mit Lichtleiter (LL)	Bedienelement Luftausströmer	Schaltkulisse	Tankklappe
Einsatzbereich	Interieur	Interieur	Interieur	Interieur	Exterieur
Anforderungen/Herausforderungen	Großflächiges PC/ABS Teil Hülsegeometrie Hohe Scherung im Spritzguß	3K-Materialkombination Selektivität Spalte am LL	2K-Materialkombination Selektivität Pyramidenstruktur	Großflächiges ABS Bauteil Bindenähte Kappengeometrie	Großflächiges ABS Bauteil Testanforderungen Exterieur

Tabelle 1: Teileübersicht und Herausforderungen für Konditionierung

mende Komplexität, zum Beispiel mit einem ins Teil integrierten Lichtleiter um innovative Interieurbeleuchtungskonzepte umsetzen zu können. In Tabelle 1 sind die Bauteile des Versuchs aufgeführt mit Informationen zum Material, Einsatzbereich und zu den Herausforderungen im Zusammenhang mit der Vorbehandlung und nachfolgenden Galvanisierung.

Die Teile wurden Ende April 2019 an die Teilnehmer verschickt. Für die Herstellung der Muster waren zunächst fünf Monate angesetzt. Die Abgabefrist wurde jedoch noch um einen Monat auf Ende Oktober 2019 verlängert. Ein Teilnehmer hat im Verlauf des Ringversuchs seine Teilnahme aufgrund von Ressourcenkonflikten und Verfahrensproblemen abgesagt. Aus dem ersten Ringversuch waren zwei Verfahren bzw. deren Weiterentwicklungen erneut vertreten. Am Ende konnten fünf verschiedene Konditionierungsverfahren bewertet werden.

Anforderungen

Die Prüflinge mussten je nach Einsatzbereich den Anforderungen nach VW TL528 für Interieur- beziehungsweise für Exterieurteile genügen. Dieser Standard steht dabei beispielhaft für Automotivanforderungen an verchromte Bauteile, die sich vergleichbar auch bei anderen OEM wiederfinden. Der Schichtaufbau wurde für die vier Interieurteile mit $\text{Cu} > 20 \mu\text{m}$, $\text{Ni} > 10 \mu\text{m}$ und $\text{Cr} \sim 0,3 \mu\text{m}$ sowie für das Exterieurteil $\text{Cu} > 25 \mu\text{m}$, $\text{Ni} > 16,5 \mu\text{m}$ und $\text{Cr} \sim 0,3 \mu\text{m}$, definiert. Im Sinne der Vereinfachung wurde für alle Teile die gleiche mattchrome, mikroporige Oberfläche im Farbton 3Q7 ebenfalls nach VW-Standard gefordert. Für die Verchromung war selbstverständlich auch ein Cr(VI) -freies Verfahren anzuwenden. Darüber hinaus wurden konkrete Angaben zur Kontaktierung und Ausrichtung der Teile auf dem Gestell gegeben, damit alle Teilnehmer gleiche Startbedingungen hatten und sich auf ihre Verfahren konzentrieren konnten, statt zunächst noch eine passende Gestelltechnologie entwickeln zu müssen.

Die fertig beschichteten Bauteile mussten insbesondere einen Klimawechseltest nach VW PV1200, eine Warmlagerung und einen Thermoschocktest bestehen. Diese Tests simulieren die klimatischen und/oder thermischen Belastungen des Teils im Serieneinsatz und eignen sich insbesondere dazu die Qualität der Haftung der Metallschicht auf dem Kunststoff zu beurteilen. Darüber hinaus wurden Farbwerte und Schichtstärken ermittelt sowie eine visuelle Beurteilung der Teile im Anlieferungszustand und nach den je-

Prüfungen und Anforderungen an die Bauteile

Prüfung	Methode / Spezifikation	Anforderungen	
		Interieurteil (Teile #1 – #4)	Exterieurteil (Teil #5)
Visuelle Bewertung	Photodokumentation		
Farbmessung	mit Konica CM700D SCI, SAV-Blende		
Klimawechseltest	PV1200	8 Zyklen (96 h)	20 Zyklen (240 h)
Warmlagerung	TL528-A (Interieur) TL528-D (Exterieur)	ABS: 6 h @ 100°C PC/ABS: 6 h @ 110°C	ABS: 6 h @ 100°C
Schichthaftung / Thermoschock	TL528 (Schnelltest) bzw. DBL 8465	Interieur: 3 Zyklen	Exterieur: 3 Zyklen
Schichtdickenmessung	Coulescope	$\text{Cu} > 20 \mu\text{m}$ $\text{Ni} > 10 \mu\text{m}$ $\text{Cr} \sim 0,3 \mu\text{m}$	$\text{Cu} > 25 \mu\text{m}$ $\text{Ni} > 16,5 \mu\text{m}$ $\text{Cr} \sim 0,3 \mu\text{m}$
Visuelle Bewertung nach Prüfungen	Photodokumentation		

Tabelle 2: Übersicht über die Prüfungen der beschichteten Teile

weiligen Tests vorgenommen. Alle Labortests wurden redundant in jeweils zwei verschiedenen FGK-Unternehmen durchgeführt, so dass mögliche spezifische Laboreinflüsse ausgeschlossen werden konnten. Mit jeweils 20 Prüflingen für die relevanten Tests wurde zudem eine aussagekräftige Stückzahl getestet. Insgesamt wurden in diesem Ringversuch mehr als 650 Prüflinge den verschiedenen Tests unterzogen. In Tabelle 2 sind alle Prüfungen und Anforderungen an die Bauteile aufgelistet.

Lösungsansätze für Cr(VI)-freie Konditionierungsverfahren

Die Konditionierung des Kunststoffteils dient seiner Vorbereitung für die anschließende Metallisierung. Dabei wird die Oberfläche so verändert, dass sich eine Struktur bildet, die im ersten Schritt der Metallisierung das Einlagern von Palladiumkeimen ermöglicht. Bei Einsatz von Chromsäure, dem klassischen Verfahren, werden durch Herauslösung von Butadien aus der Kunststoffoberfläche Kavernen erzeugt, die durch ihre Form für eine besonders gute Verbindung zwischen Metall und Kunststoff sorgen. Der spezifische Angriff auf das Butadien durch die Chromsäure sorgt auch für eine gute Selektivität bei der Beschichtung von Mehrkomponentenbauteilen. Das heißt, die Grenzen zwischen zu galvanisierendem Material und dem, das kei-

ne Chromoberfläche bekommen soll, zeichnen sich gut ab, ohne dass es zu ungewollten Überwachungen oder Fehlstellen kommt.

Bei der Entwicklung eines alternativen Konditionierungsverfahrens konzentriert sich die überwiegende Zahl der am Markt etablierten Verfahrenschmelieferanten auf den Einsatz von höherwertigen Manganverbindungen als Oxidationsmittel, zum Beispiel Kaliumpermanganat (KMnO_4). Damit lassen sich im Grundsatz ein ausreichender Oberflächenangriff und damit eine entsprechend akzeptable Schichthaftung erzielen. Dabei müssen allerdings eine Reihe von „Nebenwirkungen“ berücksichtigt und deren negative Einflüsse soweit wie möglich minimiert werden. So zersetzt sich zum Beispiel KMnO_4 autokatalytisch und bildet dabei für den Prozess schädlichen Braunstein (MnO_2). Dieser muss über entsprechende Filter aus dem Elektrolyten entfernt werden. Das Mangan muss zudem in stark sauren Medien stabilisiert werden, wofür typischerweise Schwefel- und Phosphorsäure eingesetzt werden, für die wiederum umfangreiche Handling- und Arbeitsschutzmaßnahmen zu beachten sind. Eine weitere Herausforderung stellt das hygroskopische Verhalten des Elektrolyten dar. Um eine Gestellmetallisierung zu vermeiden, muss in der Regel außerdem ein zusätzlicher Schritt mit der Applikation eines Inhibitors in den Prozessablauf eingeplant werden.

Vorbehandlungsverfahren im Versuch

System	Mangan-basierte Verfahren		Lack
Hauptmerkmal	Basis Mn-7 mit geringem Säureanteil	Basis verschiedene Mn-Oxidations-Stufen mit hohen Säureanteilen	Bildung palladiumaffiner Polymerstruktur auf Oberfläche
Prozessablauf	Queller		Lackierung
	Konditionierung (Beize)		UV-Aushärtung
	Neutralisierung		Zwischenlagerung möglich
	Aktivierung mit Pd		Aktivierung mit Pd
	Standard-Galvanisierung		Standard-Galvanisierung
Zuordnung	Verfahren 1	Verfahren 2, 3 und 5	Verfahren 4

Tabelle 3: Verfahrensübersicht, Prozessablauf und Zuordnung im Ringversuch

Gänzlich andere Lösungsansätze zur Vorbehandlung sind unter anderen die Verwendung von Lacksystemen, die eine elektrisch leitfähige Schicht auf der Oberfläche bilden, oder das starke Quellen oder Schäumen des Werkstoffes durch geeignete Chemikalien, sowie das Bedampfen der Oberfläche beziehungsweise der Einsatz von oxidativen Gasen.

Aus dieser Kategorie an Alternativen hat ein Hersteller Teile für den Ringversuch aus einem Lackverfahren geliefert. Der mit UV-Licht zu aktivierende Lack sorgt dabei für die Bildung einer Polymerstruktur auf der Oberfläche in die sich das Palladium einlagert. Ein solcher Konditionierungsschritt muss außerhalb der eigentlichen Galvaniklinie erfolgen, kann aber zeitlich unabhängig von der späteren Metallisierung geplant werden.

Die im Ringversuch vertretenen Verfahren sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt. Die Verfahren 4 und 5 sind dabei nach aktuellem Entwicklungsstand laut Hersteller nur für 1K-Teile geeignet.

Ergebnisse

Nach Erhalt der Teile wurden diese zunächst durch eine FGK-Arbeitsgruppe begutachtet und visuell bewertet. Dabei wurde insbesondere Augenmerk auf etwaige Fehlstellen, Blasen und bei den Mehrkomponententeilen auf Überchromungen gelegt. Die Bandbreite der Beurteilungen reichte von sehr gut bis mangelhaft. Die überwiegende Zahl der Teil wurde optisch mit gut beurteilt, das heißt, sie wiesen nur geringfügige Fehlermerkmale an funktional unkritischen Bereichen des Bauteils auf. Die mangelhaften Teile wiesen dagegen eine sehr große Anzahl an Fehlstellen

oder Blasen auf. In Abb. 1 sind beispielhaft Fehlerbilder von 1K-Teilen im Anlieferzustand vor den Laborprüfungen dargestellt.

Aus drei Verfahren wurden auch die Mehrkomponententeile zurückgeliefert. Die Materialkombination von ABS als Galvano- und Polycarbonat (PC) als Selektivkomponente hat dabei bei allen Verfahren vergleichsweise gut funktioniert und es gab nur sehr vereinzelt Überwachungen an den Trennkanten. Der Adjuster Ring 2K besteht



Abb. 1: Fehlerbilder im Anlieferzustand bei 1K-Teilen

dagegen aus zwei unterschiedlichen PC/ABS, von denen eines als Galvano- und das andere als selektive Komponente fungieren. Hier hat nur ein Verfahren gute Ergebnisse bei der Selektivität geliefert, während ein weiteres noch befriedigend, das dritte jedoch mangelhaft abgeschnitten hat. Beispiele der Fehler finden sich in Abb. 2. Dabei ist selbstverständlich, dass in aktueller Serie die Bauteile unauffällig und ohne Ausfälle in den Prüfungen produziert werden. Dies wurde durch die parallele Prüfung von Serienteilen zusammen mit den Versuchsteilen nochmals bestätigt.

Nach der visuellen Begutachtung wurden die Teile auf die Labore aufgeteilt und den oben genannten Prüfungen unterzogen. Die Bewertung der geprüften Teile erfolgte entsprechend der auch für Bemusterungen gängigen Praxis, die für das jeweilige Prüfkriterium ausschließlich ein „bestanden“ (i.O.) oder „nicht bestanden“ (n.i.O.) vorsieht. Die Ausprägung der zur n.i.O.-Beurteilung führenden Schadstelle wird nicht gesondert beurteilt.

Die Ergebnisse der für die Vorbehandlung relevanten Tests, die eine Aussage zur Schichthaftung ermöglichen, sind in Tabelle 4 für jedes Bauteil und das jeweilige Verfahren aufgeführt. Dabei wird die jeweilige n.i.O.-Rate in Prozent angegeben. In der rechten Tabellenspalte ist die mittlere n.i.O.-Rate über alle Verfahren angegeben.



Abb. 2: Fehlerbilder im Anlieferzustand an Mehrkomponententeilen

Bilder: FGK

Prüfergebnisse in der Übersicht

Teil	Prüfung	1	2	3	4	5	mittlere niO-Rate
#1 - Zierhülse AU 370							
	KWT - PV1200 - 8 Zyklen	100 %	100 %	80 %	95 %	30 %	81 %
	Warmlagerung @110°C	100 %	47 %	100 %	100 %	0 %	69 %
	Thermoschock - 3 Zyklen	95 %	20 %	70 %	80 %	60 %	65 %
#2 - Ring Chrome Touch 3K							
	KWT - PV1200 - 8 Zyklen	0 %	0 %	0 %			0 %
	Warmlagerung @100°C	0 %	13 %	73 %			29 %
	Thermoschock - 3 Zyklen	0 %	55 %	45 %			33 %
#3 - Adjuster Ring 2K							
	KWT - PV1200 - 8 Zyklen	20 %	95 %	90 %			68 %
	Warmlagerung @110°C	0 %	0 %	100 %			33 %
	Thermoschock - 3 Zyklen	5 %	5 %	20 %			10 %
#4 - Schaltabdeckung							
	KWT - PV1200 - 8 Zyklen	0 %	50 %	25 %	95 %	60 %	46 %
	Warmlagerung @110°C	100 %	33 %	45 %	100 %	100 %	76 %
	Thermoschock - 3 Zyklen	40 %	25 %	43 %	42 %	55 %	41 %
#5 - Tankklappe							
	KWT - PV1200 - 20 Zyklen	100 %	45 %	100 %	100 %	60 %	81 %
	Warmlagerung @100°C	0 %	0 %	7 %	53 %	100 %	32 %
	Thermoschock - 3 Zyklen	50 %	10 %	35 %	80 %	100 %	55 %

Tabelle 4: Gesamtübersicht Prüfergebnisse der Verfahren

Für den Klimawechseltest PV1200 sind die Ergebnisse grafisch in Abb. 3 dargestellt. Die Teile #1 bis #4 wurden dabei über acht Zyklen (96 Stunden) und das Teil #5 über 20 Zyklen (240 Stunden) geprüft. Dargestellt ist jeweils die n.i.O.-Rate je Verfahren und Teil. Die Ergebnisse der Warmlagerung sind

in gleicher Weise in Abb. 4 dargestellt. Die ABS-Teile #2 und #5 wurden bei 100 °C, die PC/ABS-Teile #1, #3 und #4 bei 110 °C für jeweils sechs Stunden eingelagert.

Der Klimawechseltest PV1200 offenbart die große Herausforderung mit alternativen Konditionierungsverfahren eine gute

Schichthaftung zu erreichen. Während dies bei kleinen, geometrisch einfachen Bauteilen noch ganz gut funktioniert, ist die Ausfallrate bei den Teilen mit komplexer Geometrie oder großen Flächen ungleich höher. Kein Verfahren zeigt sich hier über alle Bauteile als robust. Ähnlich ist das Ergebnis bei der Warmlagerung wobei hier die Unterschiede zwischen den Verfahren bei einzelnen Bauteilen größer sind als beim PV 1200.

Fehlerbilder der mit Haftungsproblemen auffälligen Teile sind in Abb. 5 bis 7 beispielhaft dargestellt. All diese Fehlerbilder würden zu Beanstandungen durch den Top-Tier-Kunden respektive durch den Automobilhersteller führen.

Zusammenfassung

Viele Verfahrenslieferanten bewerben mittlerweile ihre Entwicklungen auf dem Gebiet der Cr(VI)-freien Vorbehandlung. Dabei wird häufig der Eindruck erweckt, die Systeme seien so gut wie serienreif. Entsprechend hoch waren die Erwartungen des FGK an den zweiten Ringversuch. Leider konnten diese nicht vollumfänglich erfüllt werden, da ein großer Anteil der geprüften Bauteile den Anforderungen der Automobilhersteller an galvanisierte Kunststoffe in einem oder mehreren Kriterien nicht gewachsen war. Insbesondere im Vergleich zum ersten

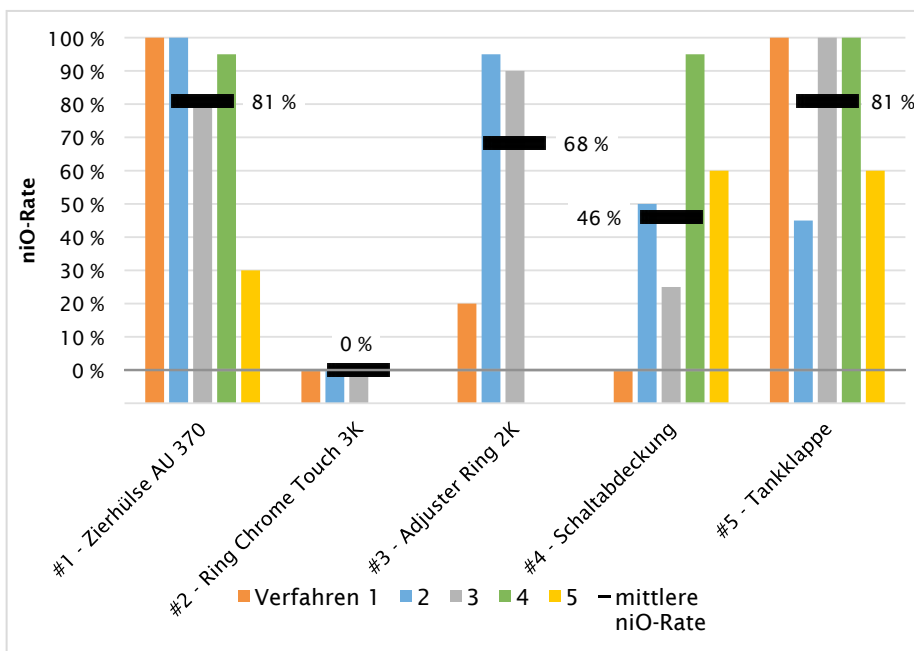


Abb. 3: Ergebnisse nach Klimawechseltest PV1200

Bild: FGK

Ringversuch in 2018 lassen sich allerdings Fortschritte erkennen. So lag die mittlere Ausfallrate über alle Prüfungen seinerzeit mit circa 80 Prozent insgesamt noch deutlich höher als beim zweiten Ringversuch, der auf eine mittlere Gesamtausfallrate von circa 50 Prozent kommt. Auch wurden einzelne Prüfungen bestimmter Bauteile von allen Prüfungen ohne Fehler absolviert.

Bemerkenswert ist, dass die Stärken und Schwächen der Verfahren jeweils in unterschiedlichen Prüfungen sichtbar wurden. Selbst die manganbasierten Verfahren zeigten sich untereinander sehr heterogen. Kein Verfahren konnte über das gesamte Teilspektrum oder für ein Bauteil über alle Prüfungen hinweg überzeugen.

Die für den Ringversuch ausgewählten Bauteile besaßen teilweise herausfordernde Geometrien und/oder Materialkombinationen. Allerdings sind solche Teile, wie eingangs schon erwähnt, repräsentativ für das Produktionsspektrum von Kunststoffgalva-

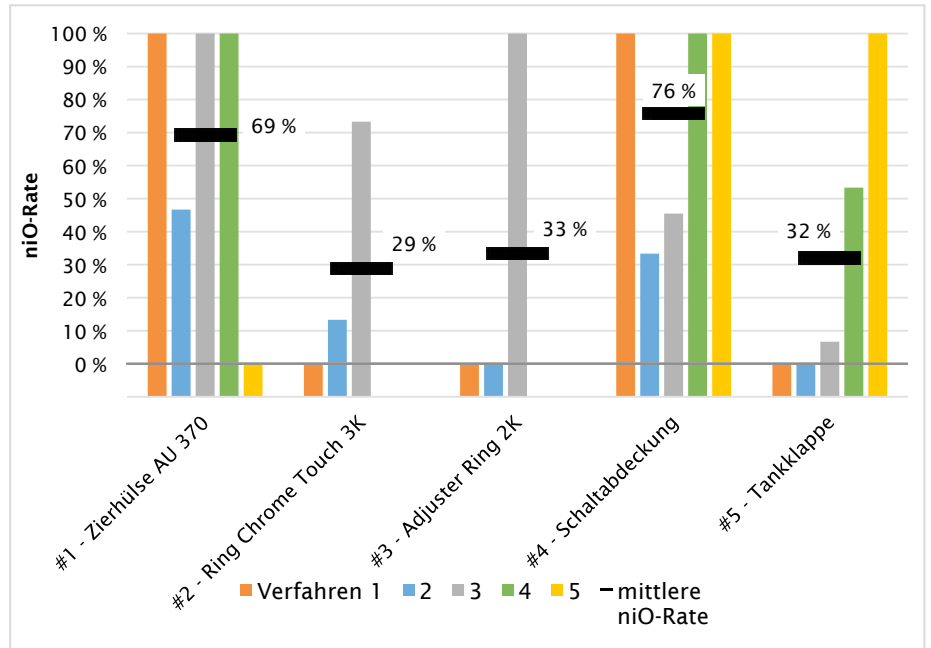


Abb. 4: Ergebnisse nach Warmlagerung bei 100°C bzw. 110°C

Bild: FGK

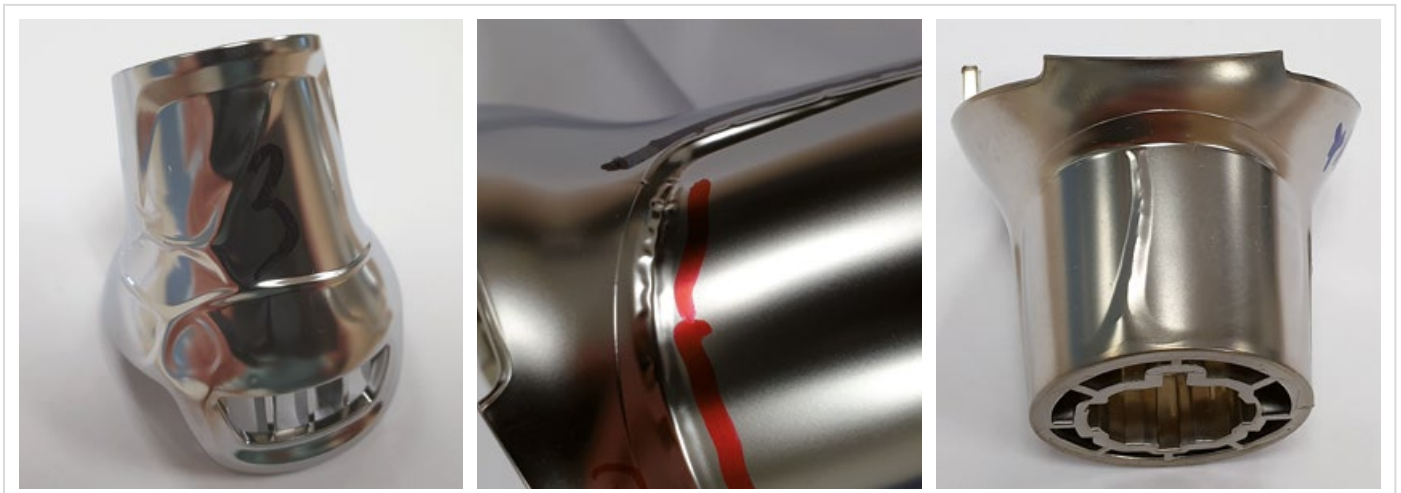


Abb. 5: Fehlerbilder an Teil #1 - Zierhülse AU 370

niken, die in die Automobilindustrie liefern. Daher ist es für die Unternehmen dieser Industrie wichtig zu beurteilen, wie weit die Alternativverfahren sind, wenn es sich nicht um vergleichsweise einfache Bauteile handelt. Aus Sicht der Anwender ist hier noch ein längerer Weg zu beschreiten, bis tatsächlich von ausgereiften, im industriellen Maßstab verfügbaren alternativen Konditionierungsverfahren für die Kunststoffgalvanisierung in der Automobilindustrie gesprochen werden kann. Dies wurde während der individuellen Feedbackgespräche von einem Teil der Ringversuchsteilnehmer auch bestätigt. Auf diesem Weg müssen nicht nur die funktionellen Problemstellungen der Verfahren gelöst, sondern auch noch Fragen zur

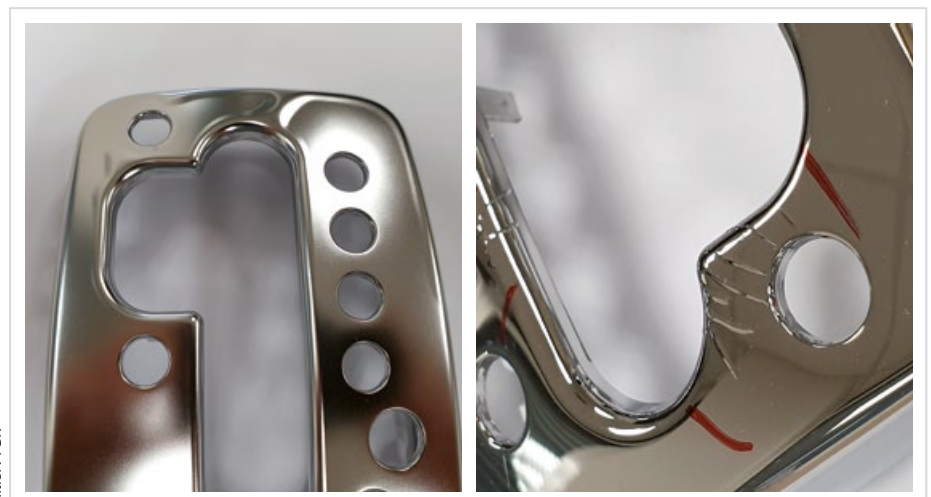
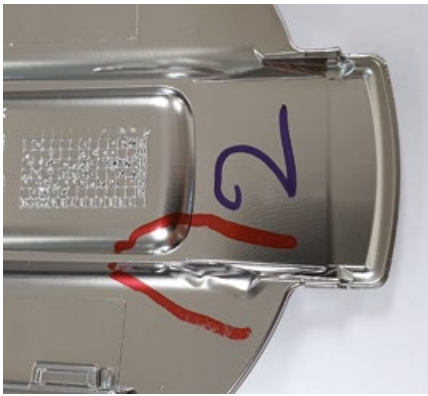


Abb. 6: Fehlerbilder an Teil #4 - Schaltabdeckung

Bilder: FGK



Prozesstechnik beantwortet werden. Für die manganbasierten Verfahren muss die Abwasserbehandlung für die notwendigen Queller noch ebenso gelöst werden, wie die Problematik der Gestellmetallisierung. Diese Verfahren in wirtschaftlicher Hinsicht zu wettbewerbsfähigen Alternativen zu entwickeln, ist vor dem Hintergrund der erheblichen Investitionskosten in die hoch säurebeständige Peripherie und den signifikant höheren Prozesskosten für Gebrauchsmaterialien wie zum Beispiel die Anoden ein weiteres wichtiges Aufgabengebiet.

Diese Aufgabe stellt sich in noch größerem Maße bei Verfahren, bei denen die Vorbehandlungsschritte außerhalb der Galvanikanlage durchgeführt werden. Separate Linien für Lackierung und UV-Aushärtung aufzubauen, erscheint kaum wirtschaftlich umsetzbar. Eine andere Idee ist es, diesen Prozessschritt mit dem Spritzgießen zu vernetzen, was für Firmen, die Kunststoffteile und Oberfläche aus einer Hand liefern, noch denkbar wäre, für eine reine Lohngalvanik aber unrealistisch erscheint.

Der zweite Ringversuch des FGK hat gezeigt, dass die Entwickler alternativer Prozesse für die Kunststoffkonditionierung auf

dem Weg zur Substitution von Chromtrioxid ein Stück vorangekommen sind, dass sie aber noch nicht auf der Zielgeraden sind. Umso wichtiger ist es, dass alle Beteiligten ausreichend Zeit bekommen diesen Weg erfolgreich zu Ende zu beschreiten und Autorisierungszeiträume gewährt werden, die dies ermöglichen.

Weitergehende Informationen erhalten Sie beim:

Fachverband Galvanisierte Kunststoffe e.V.

Andreas Moje

Automotive Manager

Itterpark 4

40724 Hilden

Tel.: 02103 2665-23

E-Mail: a.moje@zvo.org

Bilder: FGK

Abb. 7: Fehlerbilder an Teil #5 - Tankklappe