

Abschlussbericht

zum Vorhaben

Effiziente, Chrom(VI)-freie Galvanisierung von Kunststoffen für die Automobilindustrie

NKa3 - 003543

Zuwendungsempfänger/-in

BIA Kunststoff- und Galvanotechnik GmbH & Co.KG

Umweltbereich

Ressourcen

Laufzeit des Vorhabens

25.02.2021 bis 31.12.2023

Autor/-en

F. Heinzler, M. Wagner, M. Piepenbrink, A. Skarbinska

**Gefördert mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare
Sicherheit**

Datum der Erstellung

27.08.2024

Berichts-Kennblatt

Aktenzeichen UBA:	Projekt-Nr.: NKa3 - 003543
<i>Effiziente, Chrom(VI)-freie Galvanisierung von Kunststoffen für die Automobilindustrie</i>	
Autor/-en (Name, Vorname): <i>Felix Heinzler, Marvin Wagner, Marc Piepenbrink, Alicja Skarbinska</i>	Vorhabenbeginn: 25.02.2021
	Vorhabenende (Abschlussdatum): 31.12.2023
Zuwendungsempfänger/-in (Name, Anschrift): <i>BIA Kunststoff- und Galvanotechnik GmbH & Co.KG</i> Lotharstr. 6 42655 Solingen	Veröffentlichungsdatum:
	Seitenzahl: 35
Gefördert im BMU-Umweltinnovationsprogramm des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit	
Kurzfassung (max. 1.500 Zeichen): Ziel des Vorhabens ist die Errichtung einer innovativen Anlage, die eine effiziente und erstmalig vollständig Chrom(VI)-freie Galvanisierung von Kunststoff-Bauteilen für die Automobilindustrie ermöglichen wird. In der neuen Galvaniklinie sollen zwei umweltfreundliche Technologien erstmalig in Deutschland im großtechnischen Maßstab umgesetzt werden. Im Vorbehandlungsprozess zur Beschichtung von Kunststoffen wird eine Beize auf Mangan-Basis eingesetzt, was zur vollständigen Eliminierung von gesundheitsgefährdenden Chrom(VI)-Verbindungen (CrO ₃) aus dem gesamten Galvanisierungsprozess führen wird. Im Verchromungsprozess soll eine neuartige Anodentechnik zur Anwendung kommen, die eine deutlich effizientere Abscheidung des Chroms(III) erlaubt. Mit der erfolgreichen Realisierung dieses fortschrittlichen, umweltbewussten Galvanikverfahrens wird BIA seine Stellung als ressourceneffizienter Technologieführer in der Branche erneut bestätigen und den Weg zur Verbreitung der neuen Technologie in der Galvanotechnik eröffnen.	
Schlagwörter: Chrom(VI)-freie Galvanisierung, Ressourceneffizienz in der Galvanisierung für Automobilanwendungen, Energieoptimierung, PFAS-freie Galvanisierung	
Anzahl der gelieferten Berichte: 3 Papierform: 3 Elektronischer Datenträger: 3	Sonstige Medien: Veröffentlichung im Internet geplant auf der Webseite:

Report Coversheet

Reference-No. Federal Environment Agency:	Project-No.: NKa3 - 003543
Report Title: Efficient, chromium(VI)-free electroplating of plastics for the automotive industry	
Author/Authors (Family Name, First Name): Felix Heinzler, Marvin Wagner, Marc Piepenbrink, Alicja Skarbinska	Start of project: 25.02.2021
	End of project: 31.12.2023
Performing Organisation (Name, Address): BIA Kunststoff- und Galvanotechnik GmbH & Co.KG Lotharstr. 6 42655 Solingen	Publication Date:
	No. of Pages: 35
Funded in the Environmental Innovation Programme of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety.	
Summary (max. 1.500 characters): The aim of the project is to build an innovative system that will enable efficient and, for the first time, completely chromium(VI)-free electroplating of plastic components for the automotive industry. In the new electroplating line, two environmentally friendly technologies are to be implemented on a large-scale in Germany for the first time. A manganese-based etch is used in the pre-treatment process for coating plastics, which will lead to the complete elimination of harmful chromium(VI) compounds (CrO_3) from the entire electroplating process. A new type of anode technology will be used in the chrome plating process, which will allow the chromium(III) to be separated much more efficiently. With the successful implementation of this advanced, environmentally conscious electroplating process, BIA will reaffirm its position as a resource-efficient technology leader in the industry and open the way to the dissemination of the new technology in electroplating.	
Keywords: Chromium(VI)-free electroplating, energie optimization, PFAS-free plating, resource efficient electroplating for automotive application	

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	4
1.1. Kurzbeschreibung des Unternehmens und ggf. der Projektpartner.....	4
1.2. Ausgangssituation	4
2. Vorhabenumsetzung.....	8
2.1. Ziel des Vorhabens.....	8
2.2. Technische Lösung (Auslegung und Leistungsdaten)	9
2.3. Umsetzung des Vorhabens	12
2.4. Behördliche Anforderungen (Genehmigungen)	17
2.5. Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten	17
2.6. Konzeption und Durchführung des Messprogramms.....	18
3. Ergebnisdarstellung zum Nachweis der Zielerreichung.....	18
3.1. Bewertung der Vorhabendurchführung	18
3.2. Stoff- und Energiebilanz und Umweltbilanz	21
3.3. Wirtschaftlichkeitsanalyse	23
3.4. Technischer Vergleich zu konventionellen Verfahren	25
4. Übertragbarkeit	25
4.1. Erfahrungen aus der Praxiseinführung	25
4.2. Modellcharakter/Übertragbarkeit (Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens/der Anlage/des Produkts).....	27
4.3. Kommunikation der Projektergebnisse	28
5. Zusammenfassung/ Summary	29
5.1. Einleitung	29
5.2. Vorhabenumsetzung.....	29
5.3. Ergebnisse	30
5.4. Ausblick	31
Introduction.....	32
Project implementation.....	32
Project results.....	33
Prospects	34
6. Literatur	34

1. Einleitung

1.1. Kurzbeschreibung des Unternehmens und ggf. der Projektpartner

Die BIA Kunststoff- und Galvanotechnik GmbH & Co. KG ist ein mittelständisches Unternehmen der Automobil-Zuliefer-Industrie (95% Umsatzanteil) mit derzeit ca. 750 Beschäftigten. Das 1996 gegründete Familienunternehmen wird vom alleinigen Gesellschafter Herrn Jörg Püttbach geleitet.

Das Angebot des Unternehmens umfasst hochwertige, integrative und wirtschaftliche Lösungen rund um das Spritzgießen und die Galvanisierung (Verchromung) von Kunststoffteilen. BIA bietet den kompletten Prozess aus einer Hand an: Konstruktion – Werkzeugbau – Spritzguss – Galvanik. Die Kernkompetenz des Unternehmens liegt dabei im galvanischen Prozess. Hier wird BIA als Technologieführer und Trendsetter gesehen. BIA-Entwicklungen haben in den letzten Jahren zu neuen patentierten Verfahren und Oberflächen geführt. Der Einsatz des patentierten Nachtdesigns von BIA ermöglicht hinterleuchtete Symboliken und Flächen bei galvanisierten Bauteilen, sogenanntes Ambientelicht. Verchromte Bauteile werden im Interieur und Exterieur vieler Premiumfahrzeuge aller namhaften europäischen Hersteller eingesetzt. Aktuelle Patentanmeldungen steigern die Effizienz dieser Prozesse und betrachten Möglichkeiten Echtmetalloberflächen mit aktuellen Touch-Bedienkonzepten zu kombinieren.

Neben der hohen Qualität und Wirtschaftlichkeit der BIA-Produktion ist das Unternehmen bereits seit Jahrzehnten ein Vorreiter bei den Umweltinnovationen in der Galvanikbranche. Die umgesetzten Maßnahmen haben zur Einsparung von Ressourcen und Energie geführt und den gesamten Prozess nachhaltig verbessert. BIA hat als erstes Unternehmen in der Branche ein umweltfreundliches sulfatbasiertes Verfahren im letzten Schritt der Beschichtung von Kunststoffteilen mit dreiwertigen Chromelektrolyten entwickelt und die Serienproduktion eingeführt. Seit 2015 stellt dieses Verfahren den aktuellen Stand der Technik in der Kunststoffgalvanisierung dar. Eingesetzte Verfahren zur Abwasserbehandlung und Abwasserreduzierung sind wegweisend in der Branche.

1.2. Ausgangssituation

Kunststoffe werden auf Grund mehrerer vorteilhafter Eigenschaften, wie z.B. geringeres Gewicht im Vergleich zu Metall, als gemeinsames Substrat für zahlreiche Anwendungen verwendet. Im Automobilsektor führt das geringere Gewicht des zusammengesetzten Autos zu einem geringeren Kraftstoffverbrauch und damit zu weniger CO₂-Emissionen.

Galvanische Prozesse bieten vielfältige Vorteile bei der Beschichtung von Bauteilen. Sie erzeugen eine Echtmetalloberfläche, die die hohen Anforderungen der Original Equipment Manufacturers (OEMs) hinsichtlich ihrer Funktionalität (z.B. hohe Beständigkeit unter anspruchsvollen Bedingungen) und Ästhetik (hochwertiges Erscheinungsbild und wertige Haptik) erfüllt. Die Nachfrage nach verchromten Kunststoffkomponenten stieg in den letzten Jahren kontinuierlich an. Dies ließ sich durch ein generelles Wachstum des Automobilmarkts,

durch die Reduzierung des Fahrzeuggewichts sowie durch die steigende Bedeutung der Echtmetalloberflächen im Fahrzeug begründen. Aktuell ist dieser Trend in der Nachfrage durch die allg. angespannte Situation in der Automobilbranche deutlich abgeschwächt und die Auslastung in der Produktion gering. Dennoch zeigen die aktuellen Anfragen einen Trend zu weiterhin technisch anspruchsvollen Mehr-Komponenten-Teilen, gelaserten und strukturierten Oberflächen (viele davon in Kombination mit Lichteffekten), die ausschließlich mit den modernen Galvanisierungsprozessen beherrscht werden können.

Die globalen Entwicklungen auf dem Markt zeigen, dass sich der Wettbewerb, insbesondere für Ein-Komponenten-Bauteile, intensiviert hat und auch chinesische Lieferanten preissenkend in den deutschen OEM-Raum drängen. Die deutschen Zulieferer können dem nur durch gezielte Innovationen und hohe Produktivität entgegenwirken. Es müssen komplexe und technologisch anspruchsvolle Teile mit hoher Effizienz gefertigt werden. Hier setzt BIA konsequent den Weg hin zu ressourcen- und energiesparenden Fertigungsverfahren und zu Automatisierungen fort.

Im Folgenden wird der Galvanisierungsprozess im aktuellen Stand der Technik, d.h. wie er vor der Umsetzung der Innovation bei BIA bzw. nach wie vor in der Branche stattfindet, detailliert beschrieben.

Unter Kunststoffgalvanisierung versteht man das galvanische Überziehen eines Kunststoffs mit einer Metallschicht. [1] Der gesamte Galvanikprozess kann dabei in die Verfahrensschritte Vorbehandlung – Kupfer – Nickel – Verchromung – Nachbehandlung unterteilt werden (Abbildung 1).

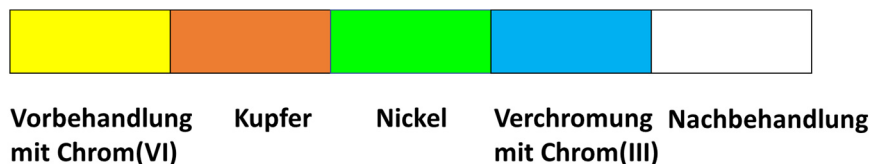


Abbildung 1: Verfahrensschritte Galvanikprozess

Der Galvanisierungsprozess ist sehr komplex und umfasst ca. 50 einzelne Prozessschritte. In der ersten Phase der Galvanisierung wird die Oberfläche des Substrats mit Chromtrioxid chemisch vorbehandelt, um einen funktionsfähigen Haftverbund zwischen Kunststoff und Metall zu ermöglichen. In den weiteren Schritten der Vorbehandlung wird auf dieser Grundlage durch Einlagerung von Palladium und Nickel eine leitfähige Oberfläche erzeugt. Anschließend wird ein funktionsfähiges Metall-Mehrschichtsystem durch stromgeführte elektrolytische Abscheidung von Metallen aufgebracht. Die letzte Schicht ist eine metallische Chromschicht, die durch eine galvanische Beschichtung auf Chrom(III)-Basis abgeschieden wird. Nach den Beschichtungsschritten werden entsprechende Nachbehandlungsschritte wie Spülen, Reduzieren und Trocknen durchgeführt.

Alle Prozessschritte werden durch Eintauchen der Substrate in ein Bad mit der prozessschrittspezifischen wässrigen Lösung durchgeführt. Es handelt sich um ein

automatisiertes, serielles Nass-in-Nass-Verfahren, ohne Zwischenlagerung von Produkten zu irgendeinem Zeitpunkt. Entlang der Prozesskette werden zahlreiche Spülschritte durchgeführt, um die Verschleppung von Substanzen von einem Bad in ein anderes zu verhindern. Sonst käme es zu Störungen im jeweils nachfolgenden Prozessschritt. Für den Beschichtungsprozess werden die Teile von Hand auf Gestelle aufgesteckt. Auf diesen Gestellen werden die Teile während der Serienproduktion automatisiert von einem Bad in ein anderes bewegt. Wichtig ist, dass die befestigten Teile die Kathode im galvanischen Prozess bilden und die gelösten Metallionen im Elektrolyten auf den Bauteilen abgeschieden werden können.

Kleine Veränderungen in den Prozessschritten erfordern eine neue Betrachtung des Gesamtprozesses, weil sie die nachfolgenden Prozessschritte und somit die Eigenschaften des Endproduktes beeinflussen. Dies gilt insbesondere für die Vorbehandlung, die den Haftverbund definiert.

In der neuen Anlage wurden erstmalig zwei neue Technologien großtechnisch umgesetzt und qualifiziert. Sie betreffen im Schwerpunkt die Verfahrensschritte Vorbehandlung und Verchromung, haben aber erhebliche Auswirkungen auf den gesamten Galvanisierungsprozess. Im Folgenden werden diese Verfahrensschritte im aktuellen Stand der Technik näher beschrieben.

Vorbehandlung

Gegenwärtig ist die Verwendung von Chromtrioxid in der Vorbehandlung des galvanischen Beschichtungsprozesses von Kunststoffen unerlässlich, um die prozess- und produktspezifischen Eigenschaften bei den Endanwendungen zu garantieren.

Die Vorbehandlung von Kunststoffsubstraten mit einer Chromtrioxid enthaltenden Lösung erzeugt eine raue Oberfläche, indem die Butadienkomponente aus der Oberfläche des ABS-Kunststoffes (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oxidativ entfernt wird. Dadurch entstehen Kavernen, die als Kontaktpunkte (Ankerpunkte) für die nachfolgenden Metallschichten dienen. Für die erforderliche Qualität der endgültigen metallischen Chrombeschichtung ist eine ausreichende Tiefe und Anzahl der Kavernen entscheidend. Für die Vorbehandlung von Kunststoffsubstraten wird heute ein saures oxidatives Gemisch aus Chromtrioxid und Schwefelsäure verwendet.

In der heutigen Vorbehandlung werden Hydroxylammoniumsulfat und Ammoniumhydroxid verwendet. Dabei wird das Hydroxylammoniumsulfat zur Neutralisierung von sechswertigen Chrom-Elektrolyten eingesetzt, was nach dem Beizprozess oder den sechswertigen Beschichtungselektrolyten als Neutralisierungs-Schritt in die Anlagen integriert ist. Ammoniumhydroxid ist ein Bestandteil der chemisch Nickel Elektrolyte und stabilisiert das gelöste Nickel im Elektrolyten. Zusätzlich reduziert das Ammonium die Gefahr von Algenbildung im Bad.

Verchromung

Bereits 2006 startete BIA Versuche zur dreiwertigen Verchromung von Kunststoffteilen. Nach umfangreicher Validierung in der Automobilindustrie konnte das Verfahren erfolgreich in der Serienproduktion etabliert werden. Seit 2014 wurde in jeder neu gebauten BIA-Anlage ein Chrombad auf Chrom(III)-Basis implementiert.

In der Verchromung aus dreiwertigen Chromelektrolyten kommt ein organisch komplexiertes Chromsulfat zum Einsatz. Zusätzlich hierzu wird eine Substanz zur pH-Pufferung sowie ein Leitsalz zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten eingesetzt. Im Anschluss an die Verchromung muss die Oberfläche in einem Passivierungselektrolyten vor Korrosion geschützt werden.

Die Herausforderung in der Prozessführung der Bäder besteht vor allem in der Korrosionsbeständigkeit der Bauteile sowie in der Prozessqualität und -stabilität. Die aufwändige Stabilisierung des Chromelektrolyten auf Chrom(III)-Basis führt zu hohem Energieverbrauch im Verchromungsprozess. Der Chemikalienverbrauch und Kontrollaufwand im Prozess sind ebenfalls hoch.

Derzeit werden im dreiwertigen Verchromungsprozess auf gegenüberliegenden Seiten des Bades vollflächig beschichtete Titan-Anoden eingesetzt. Die Beschichtung besteht aus einem Mischoxid aus Iridium und Tantal. Die eingesetzte Anodentechnik ist empfindlich gegenüber mechanischen Beschädigungen und chemischer Belastung. Dadurch haben die Anoden eine geringe Lebensdauer. Die aktuelle Technik benötigt eine hohe Stromdichte, damit die erforderlichen Schichtdicken auf dem Bauteil abgeschieden werden können. Aufgrund der hohen angewendeten Stromdichten und des geringen Wirkungsgrades erwärmt sich der Elektrolyt selbstständig und muss aktiv gekühlt werden.

Im Hinblick auf die dargestellte Ausgangssituation stellt das umgesetzte Vorhaben den nächsten logischen Schritt in der Umsetzung der Umweltstrategie von BIA mit dem Ziel dar, den gesamten Galvanikprozess Chrom(VI)-frei zu gestalten. Nach der erfolgreichen serientechnischen Einführung von Chrom(III)-Elektrolyten im Finish (Chrombad), wurde im durchgeführten Vorhaben der gesamte Galvanikprozess auf Basis eines manganbasierten Verfahrens für die Vorbehandlung im großtechnischen Maßstab erprobt. Weitere Zielsetzungen werden in den folgenden Abschnitten detailliert auf Optionen zur umwelt- und ressourcenschonenden Produktion vorgestellt.

2. Vorhabenumsetzung

2.1. Ziel des Vorhabens

Im Hinblick auf die Errichtung der neuen Galvaniklinie wurden zu Beginn des Vorhabens folgende Ziele definiert:

- In der neuen Anlage soll erstmalig eine Konditionierung auf Manganbasis im Vorbehandlungsprozess zur Galvanisierung von Kunststoffen unter Serienbedingungen eingesetzt werden. Die Umsetzung der neuen Vorbehandlung soll zur vollständigen **Eliminierung von Chrom(VI)-Verbindungen (CrO_3) aus dem gesamten Galvanisierungsprozess** (primäres Ziel) führen. Das gesundheitsgefährdende Chromtrioxid mit karzinogener, mutagener und reproduktionstoxischer Wirkung soll gänzlich vermieden werden.

Bei der Entsorgung wird entsprechend die Umwelt um den ausgefällten **Chromhydroxid-Schlamm** aus den Spülabwässern entlastet werden.

- Mit dem Ersatz der Beize soll es ebenfalls möglich sein, persistente Inhaltsstoffe wie **Tridecafluorooctansulfonsäure** in Prozess und Abwasser vollständig auszuschließen, um auch eine Kontaminierung von Trinkwasser mit geringsten Mengen zu vermeiden.
- In der neuen Galvanikanlage soll zum ersten Mal im großtechnischen Maßstab eine **neuartige Anodentechnik im Verchromungsprozess aus dreiwertigen Elektrolyten** eingesetzt werden. Die neuartige Elektrolytzusammensetzung und Geometrie der Anoden sollen eine effizientere Abscheidung des Chroms ermöglichen, wodurch die Stromdichte signifikant reduziert werden kann.
- In der heutigen Vorbehandlung werden Hydroxylammoniumsulfat und Ammoniumhydroxid verwendet. In der neuen Anlage soll zum ersten Mal im großtechnischen Maßstab ein ammoniumfreier Prozess eingeführt werden. Dadurch soll Ammonium im Prozess und Abwasser gänzlich vermieden werden (**33,3 Tonnen Ammonium pro Jahr/Anlage** (25%-ige Lösung)). Die Geruchsbelastung im Prozess soll ebenfalls deutlich verringert werden.
- Die Eliminierung von Chrom(VI) in der Vorbehandlung wird verhindern, dass der Aktivator durch eingeschleppte oxidative Substanzen zerstört wird. Dadurch sollen Palladium und Zinn im Aktivator eingespart werden (**Einsparung von ca. 15%**).
- Der erstmalige Einsatz methanolfreier Glanzbildner und Einebnungszusätze im Prozess soll die Bildung von Methanol-Abbauprodukten im Kupferbad verhindern (**Einsparung von 2.465 kg (reines) Methanol pro Jahr/Anlage**). Nach Umsetzung wird kein Brandrisiko mehr durch entzündliches Methanol bestehen.

2.2. Technische Lösung (Auslegung und Leistungsdaten)

Es existierte zu Projektstart keine Chrom(VI)-freie Kunststoff-Galvanisierung in Serie für die Automobilindustrie. Die größten Umweltinnovationen des Projektes von BIA resultieren aus der erstmaligen Umsetzung einer neuen, umweltfreundlichen Vorbehandlung sowie aus der Implementierung einer neuartigen Anodentechnik im Verchromungsprozess. Darüber hinaus wurde in der neuen Anlage ein ammoniumfreier Prozess eingeführt. Im Folgenden werden die technischen Aspekte dieser Innovationen erläutert.

Konditionierung auf Manganbasis im Vorbehandlungsprozess

Die Hauptumweltinnovation des Vorhabens zielte auf die vollständige Eliminierung von Chrom(VI)-Verbindungen aus der Vorbehandlung und somit aus dem gesamten Galvanisierungsprozess ab. Dabei wurde die bisherige Chrom(VI)-haltige Beize durch eine neue Konditionierung auf Manganbasis ersetzt. Im Folgenden wird der entwickelte Vorbehandlungsprozess mit den neuen zusätzlichen Prozessschritten ausführlich beschrieben.

Der neue Vorbehandlungsprozess läuft folgendermaßen ab: in der chromfreien Konditionierung wird die zuvor angequollene Kunststoffoberfläche oxidativ angegriffen. Hierfür werden starke Oxidationsmittel in saurer Umgebung genutzt. Als Oxidationsmittel werden höherwertige Manganverbindungen eingesetzt, als Säure meist Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Im Konditionierungsprozess wird hauptsächlich die Butadienphase des Kunststoffes ABS angegriffen und herausgelöst. Es entsteht eine mikrostrukturierte Oberfläche mit Kavernen. Zudem findet bedingt durch die Oxidation die Ausbildung funktioneller Gruppen an der Kunststoffoberfläche statt. Hierdurch wird der Kunststoff hydrophil, die Oberflächenenergie wird erhöht und damit die Einlagerung von Palladium und Aufbringung einer ersten leitfähigen Schicht ermöglicht. Darüber hinaus spielt eine hydrophile Oberfläche eine wichtige Rolle für eine gute Haftung zwischen dem Metall und Kunststoff.

Während des Konditionierungsprozesses werden die höherwertigen Manganverbindungen zu Mn^{2+} reduziert. Um wieder wirksames Oxidationsmittel zu generieren, wird der Elektrolyt mit einem sogenannten Oxamaten durch Elektrolyse behandelt. Dieser Oxamat befindet sich in einem separaten Abteil oder in der Wanne selbst und wird konstant mit Konditionierungselektrolyt versorgt. Aufoxidiertes Mangan kann dem Prozess wieder zugeführt werden.

Um die Chromsäure in der Vorbehandlung ersetzen zu können, müssen Stoffe eingesetzt werden, die ähnlich oxidativ auf die Oberfläche wirken. Als besonders geeignet hat sich Mn^{7+} herausgestellt, da es ein ähnlich hohes Redoxpotenzial aufweist und zudem kein CMR-Stoff (cancerogen mutagen reprotoxic) ist.

In vergleichbarer Konzentration mit der Chromsäure in der konventionellen Vorbehandlung neigt Mangan dazu, große Mengen unlöslichen Braunsteins zu bilden (MnO_2). Um dies zu verhindern, muss die Konzentration von Mangan entsprechend niedriger eingestellt werden. Gleichzeitig muss der Säuregehalt im Vergleich zu konventioneller Beize erhöht werden.

Dadurch wird die Oxidationskraft des Mangans und die Stabilität des Prozesses erhöht. Nichtsdestotrotz reichen diese Maßnahmen nicht aus, um mit der neuen Konditionierungslösung die Chromsäure zu ersetzen. Die Oxidationswirkung ist durch die geringere Konzentration in der Lösung abgeschwächt. Aus diesem Grund war ein der Konditionierungslösung vorgeschalteter Quellschritt notwendig.

Im **Queller** befinden sich nicht brennbare, wasserlösliche Lösemittel. Diese diffundieren beim Eintauchen des Kunststoffbauteils in die Polymerstruktur aus ABS bzw. ABS/PC und quellen bzw. lösen dort die obersten, laminaren Grenzsichten im Kunststoff an. Das Resultat ist eine gequollene Gelstruktur, die von dem in der chromfreien Konditionierung enthaltenen Oxidationsmittel einfacher angegriffen werden kann. Es wird je nach Grundmaterial zwischen ABS- und PC/ABS-Quellern unterschieden. Hierbei kann die Art des Lösemittels, die Konzentration und auch die Temperatur variieren.

Die neue Konditionierung erforderte darüber hinaus zwei zusätzliche Positionen (**Vor- und Nachtauche**) in der Anlage. Die manganbasierte Konditionierung nimmt Feuchtigkeit aus der Luft auf. Hierdurch werden die Dichte und damit auch die Wirksamkeit der Konditionierung verringert. Um den Wassereintrag in die Konditionierung zu minimieren, wird mit der **Vortauche** eine Spüle mit hoher Säurekonzentration vorgeschaltet. So wird weniger Wasser in die Konditionierungswanne eingetragen. Die **Nachtauche** ist in ihrer Zusammensetzung gleich mit der Vortauche und folgt auf die chromfreie Konditionierung. Die beiden Elektrolyte können durch Pumpen miteinander verbunden werden. Hierdurch wird der Elektrolytaustrag der Konditionierung über die Vortauche wieder zugeführt. Das Ergebnis ist ein geringerer Chemikalienverbrauch durch Kreislaufführung der Wertstoffe.

In der **Neutralisierung** werden Reste des Oxidationsmittels von der Kunststoffoberfläche in saurer Umgebung abgewaschen bzw. reduziert. Die vollständig gereinigte Kunststoffoberfläche ist wichtig, um in den Folgeelektrolyten offene Stellen und Haftungsprobleme zu vermindern.

In den folgenden Grafiken (Abbildung 2 und Abbildung 3) sind die Prozessschritte der konventionellen, chromhaltigen Vorbehandlung und der neuen, chromfreien Vorbehandlung im Vergleich dargestellt.

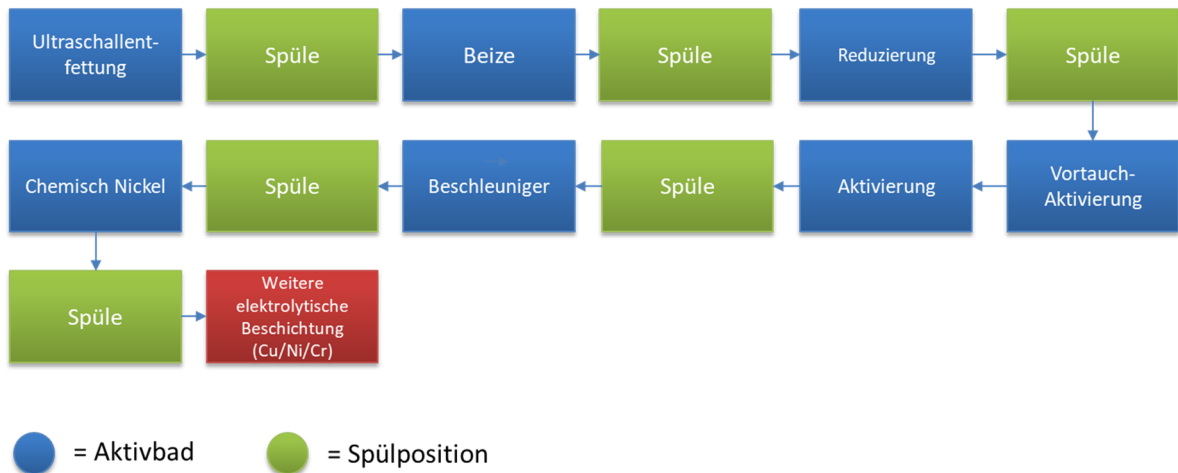


Abbildung 2: Prozessschritte der konventionellen, chromhaltigen Vorbehandlung

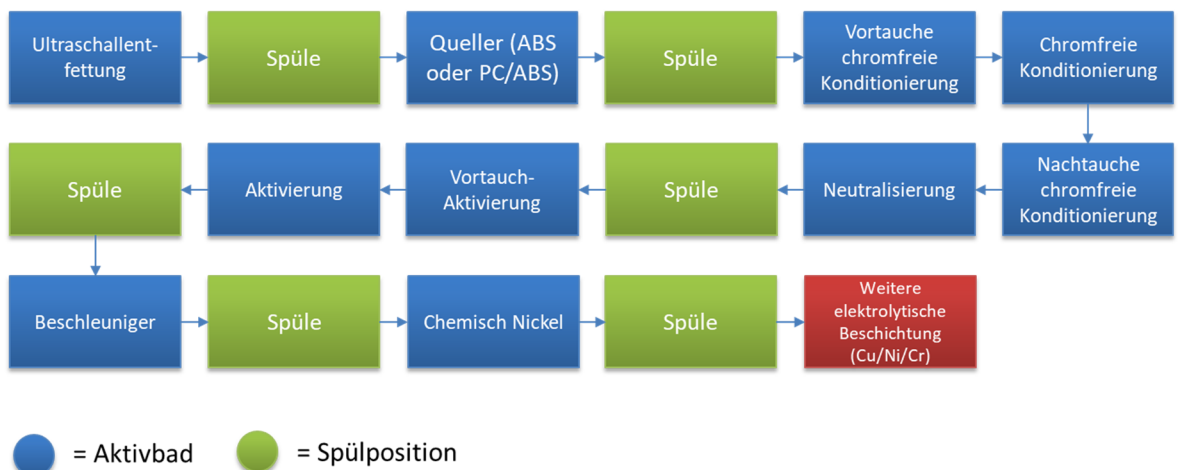


Abbildung 3: Prozessschritte der neuen, chromfreien Vorbehandlung

Die Anlagenkapazität in der Vorbehandlung entspricht einer vollwertigen Serienanlage zur Beschichtung von Automobilbauteilen. Dazu ist die Anlage mit verschiedenen Positionen für Queller und Beize ausgestattet, um ggf. materialspezifischen Anforderungen im ABS und PC/ABS durch Konzentration und Temperatur der Aktivbäder Rechnung zu tragen.

Effiziente Verchromung mit Chrom(III)

Bei der neuartigen Anodentechnik reicht es aus, dass nur die dem Bad zugewandte Seite der Anode mit dem Mischoxid beschichtet ist. Dazu wird vor der Anode ein Titanstreckmetallgitter angebracht. Dieses schützt die Anode gleichzeitig vor mechanischen Beschädigungen und bildet eine Barriere aus. Die Barriere besteht zum einen Teil aus Sauerstoffblasen, die sich im Gitter fangen und den Elektrolytaustausch behindern. Zum anderen ist das Titannetz an der Anode kontaktiert und bildet so ein elektromagnetisches Feld aus. Durch diesen Aufbau wird deutlich weniger Material verwendet und die Lebensdauer der Anode verlängert. Die

neuartige Elektrolytzusammensetzung und Geometrie der Anoden ermöglichen eine effizientere Abscheidung des Chroms, wodurch die Stromdichte signifikant reduziert werden kann.

Die geringeren Stromdichten führen zu verringerter Erwärmung der Bäder, wodurch die aktive Kühlung nicht mehr erforderlich ist. Die Realisierung der neuen Anodentechnik führt zur beachtlichen Steigerung der Effizienz des Verchromungsprozesses und zur signifikanten Energieeinsparung.

Ammoniumfreier Galvanisierungsprozess

Ein ammoniumfreier Galvanikprozess setzt zum einen aktuell entwickelte ammoniumfreie chemisch Nickel Bäder ein. Hier wird auf andere Stabilisatoren (bspw. Bismut) zurückgegriffen. Diese Verfahren sind in Solingen und der neuen BIA 2 erfolgreich integriert. Des Weiteren benötigt die Verchromung auf Basis dreiwertiger Elektrolyten keine Reduzierung mittels Hydroxylammoniumsulfat und auch die neue Vorbehandlung auf Manganbasis muss kein Cr(VI) mehr reduzieren. Entsprechend sind beide Ammoniumquellen im Prozess substituiert.

2.3. Umsetzung des Vorhabens

Teilvorhaben 1: Projektierung der Anlage und Auftragsvergabe

Zu Beginn des Projektes wurden die Richtangebote mit den einzelnen Lieferanten finalisiert. Hierbei wurde ein Fokus auf die Vergabe von Aufträgen für die Galvanik, die Abwasseranlage sowie den Hallenumbau inkl. Brandschutzkonzept gelegt. Die finalisierten Angebote wurden nach technischen und kaufmännischen Kriterien bewertet und entsprechend der Vergaberichtlinie beauftragt. Es ist darüber hinaus eine detaillierte Zeitplanung für den Umbau innerhalb des laufenden Betriebes für jedes Einzelgewerk erstellt worden. Hierzu gehörten beispielsweise die Demontage im Galvanik- und Abwasserbereich, die Erneuerung der Bodenbeschichtung sowie die Integration neuer Abwasserstränge in den laufenden Betrieb. Für die Durchführung des Vorhabens wurde ein Team definiert.

Teilvorhaben 2: Demontage der Altanlage und Umbau der Halle

Im ersten Schritt wurde die Altanlage stillgelegt, demontiert und aus dem Gebäude herausgebracht. Anschließend konnte mit dem Umbau der Halle begonnen werden. Dazu gehörten folgende Arbeiten: Anpassung der Dachkonstruktion an die neue Zu- und Abluftführung, Erneuerung der Bodenbeschichtung nach WHG (Wasserhaushaltsgesetz)-Standard, Aufbau des Bodens in der Halle entsprechend dem neuen Aufstellungsplan der Anlage, Installation der Brandschutzvorrichtungen nach dem aktuellen Stand der Technik, Realisierung des Hallen-Anbaus inkl. Ab- und Zuluftanlage.

Parallel zu der alten Galvanikanlage wurde die Abwasseranlage im Keller ebenfalls demontiert und abtransportiert. Auch hier erfolgte eine Neubeschichtung des Bodens nach WHG-Standard sowie die Vormontage der Rohrleitungen zur Absaugung von Behandlungsbehältern. Bei der Neustrukturierung des Abwasserkellers wurde der Bereich zur Anlieferung der Chemikalien neu aufgebaut. Zudem wurden drei neue Chemikalienläger in die Gebäude integriert.

Teilvorhaben 3: Aufbau der neuen Galvaniklinie

Zu Beginn der Errichtung der Galvanikanlage erfolgte der Aufbau des Stahlbaus, die Einbringung der neuen Prozesswannen in die Halle sowie die Integration der neuen Zu- und Abluftanlage in den Neubaubereich. Anschließend wurde die Peripherie der Galvanikanlage installiert. Die Verrohrung der Anlage mit der Peripherie im Keller sowie zur Abwasserbehandlung und Pufferung der Elektrolyte wurde fertiggestellt. Danach wurde die Steuerung der Galvanik an alle Stationen angeschlossen und mit dem ERP-System der BIA Gruppe verbunden.

Den innovativen Kern der Galvaniklinie stellt die installierte chromfreie Vorbehandlungslinie dar. Die Hauptkomponenten waren die Integration der Reoxidationszelle nebst Verrohrung sowie die Integration von Anlagenkomponenten (Badheizung und Steuerung). Die umgesetzte Steuerung der chromfreien Vorbehandlung ist frei programmierbar und taktet die neue Vorbehandlung in die elektrolytische Serienbeschichtung passend ein.

In der finalen Beschichtung im dreiwertigen Chromelektrolyten wurden beide Beschichtungspositionen in der Anlage eingerichtet und in Betrieb genommen. Hier wurden beide Positionen mit neuartiger Anodentechnik ausgestattet, die einen Fokus auf eine Reduzierung seltener Metalle (insbesondere Iridium) in der Anodenbeschichtung, eine energieeffiziente Metallabscheidung und lange Haltbarkeit legen.

Parallel zum Aufbau der Galvanikanlage wurde der Aufbau der Abwasseranlage realisiert. Hier war es zunächst notwendig, neue Reaktoren und Schlammuffertanks zu installieren. Anschließend ist der Klarwassereinleitbereich inkl. Schlusstauchschlange und Schlammneutralisationsbehälter aufgebaut worden. Die eingebrachten Vorlagebehälter wurden mit anderen Anlagen am Standort Solingen und mit den Reaktoren zur Behandlung verbunden und für die einzelnen Abwasserstränge angeschlossen. Darüber hinaus wurden zwei neue Kammerfilterpressen installiert. Diese ermöglichen einen vollautomatischen Betrieb und damit Abpressen der Schlammphase im Reaktor. Im Bereich der Abwasseranlage sind die UV-H₂O₂-Anlagen erfolgreich in den Prozess integriert worden. Sie erlauben eine vollständige Entfernung der Komplexbildner aus dem Spülwasser.

Teilvorhaben 4: Inbetriebnahme der neuen Galvaniklinie

Es erfolgten Inbetriebnahmen der Galvaniklinie und der Abwasseranlage.

Nach der Inbetriebnahme wurden erste Warenträger unter Serienbedingungen erfolgreich beschichtet. Darauffolgend ist die Anlage sukzessiv in die Serienproduktion integriert worden. Neben der konventionellen Vorbehandlung war hier bereits die Beschichtung auf Basis von dreiwertigen Elektrolyten im Einsatz. Anschließend konnte eine Produktion mit dem neuen Prozess anlaufen.

Teilvorhaben 5: Optimierung der neuen Galvanikprozesse

Nachdem die neue Galvaniklinie in Betrieb genommen worden ist und auch die neue Vorbehandlung in ersten Warenträgern getestet wurde, konnten nun die einzelnen Prozesse bewertet werden. Zuerst ist nur ABS beschichtet worden und dies auch erst einmal mit dem Fokus der Abscheidung einer chem. Nickelschicht. In den anschließend durchgeführten Arbeiten konnte dies deutlich erweitert werden. Bauteile aus ABS wurden vollständig mit dem in den Automobilspezifikationen vorgesehenen Schichtaufbau versehen.

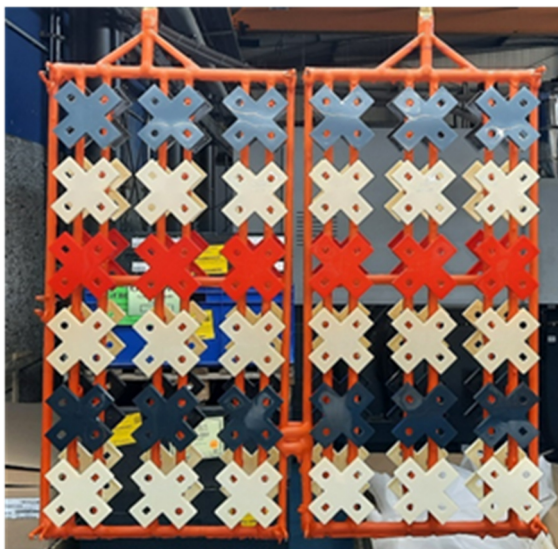
Neben dem Substratmaterial Novodur P2MC wurden auch Bauteile aus ABS/PC, einem Novodur Ultra 4140PG sowie Bayblend T45PG und Xantar C CP200, erfolgreich beschichtet. Hierbei wurde ein Türgriff für Toyota als Benchmark-Bauteil herangezogen, da hier die Prüfanforderungen in den Klimawechseltests sehr hoch sind. Weitere Bauteile für verschiedene OEM und deren Prozessfreigaben sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Bauteil	OEM
Chromleiste hinten links 	BMW
V295 AMG line CZL vorne links 	Mercedes

Inside Handle Lev LH/RH 	Toyota
TC Chrome Jalousie Handle 	Volvo

Tabelle 1: Bauteilauswahl CFE

Eine parallel laufende Bachelorarbeit in Zusammenarbeit mit der TH Köln, Fachbereich Angewandte Chemie, bewertete verschiedene ABS und PC/ABS Materialtypen sowie die notwendigen Einstellungen in Beize und Queller für einen robusten Betriebspunkt der Linie. Die Bewertung fand an einem Prüfkörper der Mercedes Benz AG statt, der bei BIA bereits umfassend in der konventionellen Vorbehandlung zur Materialcharakterisierung eingesetzt worden ist.



Materialbezeichnung	Kunststofftyp	Hersteller
Barlog Kecalloy EP 23	PC-ABS	Barlog
MP 0670	ABS	Lotte
Polyman ABS 4000 PG Red	ABS	INEOS
Novodur Ultra 4000 PG	ABS	INEOS
MP 0690	ABS	Lotte
Polylac 727	ABS	Chi Mei
Elix P2MC High Heat	ABS	Elix/
Novodur Ultra 4140 PG UV	ABS-PC	INEOS
CCP400	PC-ABS	Mitsubishi

Abbildung 4: Materialbewertung am DAG Prüfkörper

Die erfassten Schichtstärken lagen im Mittel bei folgenden Werten und bestätigten den prozesssicheren Anlagenbetrieb in der Beschichtung: Cu 31,8 µm; Ni 17,2 µm; Cr 0,15 µm. Ein erster Index für die Vorbehandlung und erzielte Haftung konnte durch den Abzugstest erfolgen. Hierbei wurde an verkupferten Platten eine Abzugskraft von 7,2 N/cm erzielt, was für PC/ABS deutlich über der geforderten Norm mit 3,5 N/cm liegt. Dies ließ sich auch durch die REM-Aufnahmen der gebeizten Oberfläche nachvollziehen, die einen gleichmäßigen Beizangriff und homogene Ausprägung von Kavernen zeigten.

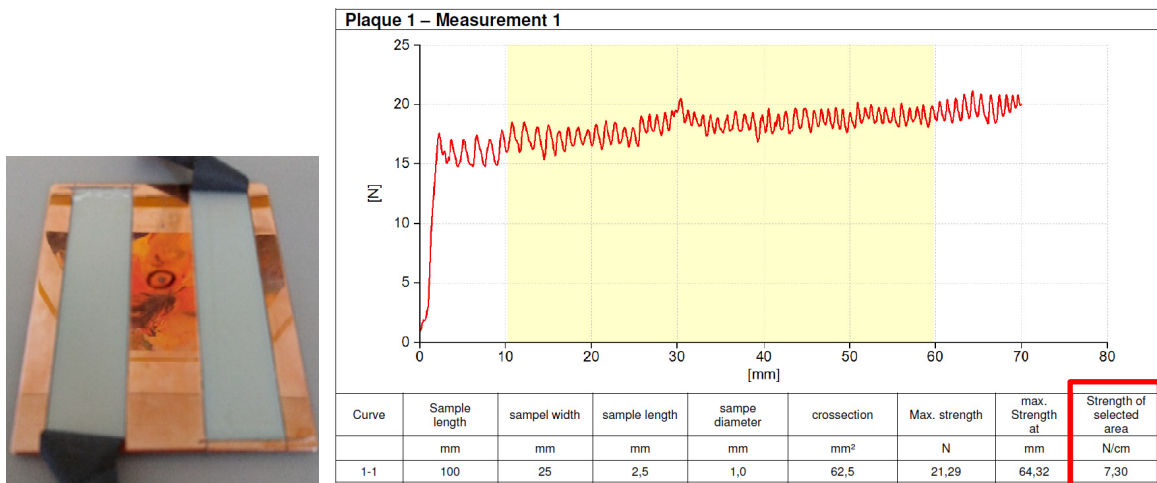


Abbildung 5: Darstellung der Schälkraft eines Prüfbereiches der ersten Musterplatte mit einem Wert von 7,3 N/cm

Das angeschaffte Equipment im Labor sowie das ausgebildete Prüfpersonal konnten die Beschichtungsversuche durch entsprechende Klimawechseltests intern direkt begleiten. Die Testanforderungen an den Hebel wurden insbesondere durch den Thermal Cycle sowie Thermal Impact Test definiert, bei dem die Bauteile zwischen +90 °C und -40 °C über mehrere Tage (20 Tage) hin belastet wurden. Hierbei sind keine Veränderungen der Oberfläche (Risse, Blasen, Einfallstellen, usw.) zulässig. Nach Optimierungen haben die getesteten Bauteile die Prüfungen bestanden.

Die Ergebnisse wurden entlang der Kundenkette kommuniziert und geben die Möglichkeit einer ersten Serienfreigabe des neuen Vorbehandlungsprozesses.

In der dreiwertigen Chrombeschichtung wurden erfolgreich iridiumreduzierte Anoden verwendet. In den beiden Beschichtungszellen sind dabei für den direkten Vergleich der Beschichtungsqualität und Haltbarkeit in Zelle 1 Anoden mit dem Standardaufbau und in Zelle 2 die optimierten Anoden verbaut worden. Zusätzliche Maßnahmen zur Energieoptimierung werden im Weiteren dargestellt. Die abgeschiedene Schichtstärke sowie Beschichtungsqualität zeigten dabei keinen Einfluss durch die Anodentechnik.

2.4. Behördliche Anforderungen (Genehmigungen)

Die Errichtung und der Betrieb der neuen Galvanikanlage bedürfen einer behördlichen Genehmigung nach BImSchG. Der Vorantrag auf Genehmigung zur Errichtung und zum Betrieb sowie zur Änderung von Anlagen gemäß §4 bzw. §16 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) wurde am 26.06.2020 bei der Bezirksregierung Düsseldorf eingereicht. Der finale Antrag, der die Rückmeldungen der Bezirksregierung zum Vorantrag berücksichtigt, wurde am 18. September 2020 eingereicht. Parallel wurde ein Antrag auf vorzeitigen Baubeginn eingereicht. Am 9. Februar 2021 wurde der Bescheid zum vorzeitigen Baubeginn erteilt. Der vollständige Genehmigungsbescheid wurde am 09. November 2021 ausgestellt.

2.5. Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten

Die Betriebsdaten sind jeweilig bei den Dosierungen und Mengenangaben im Warenwirtschaftssystem im Moment der Nutzung verbucht worden. Die Energiedaten werden badspezifisch in der Anlagensteuerung erfasst. Allgemeine Verbrauchsdaten im Bereich Gas und elektrischer Energie sind über Hauptzähler auf Jahresbasis aufgenommen worden. Das Basisjahr ist in diesem Fall 2023. Die tatsächlich erreichten Werte in der neu gebauten Anlage sind im Kapitel 3.2. dargestellt.

2.6. Konzeption und Durchführung des Messprogramms¹

Innerhalb des Projektes wurde kein spezifisches Messprogramm beauftragt oder auf einen Gesamtprojekterfolg angesetzt. Die Effizienz und Teilziele des Projektes wurden jeweilig messtechnisch erfasst und bereits in den Betriebsdaten sowie Stoffströmen dargestellt. Der Projekterfolg kann im Weiteren durch die Qualifizierung der Bauteile und deren erfolgreiche Prüfung nach Automobilstandards dargestellt werden. Spezifikationen sind dabei die Werksnormen von Mercedes Benz, BMW, Volvo sowie Toyota in denen Bauteile für eine Serienproduktion qualifiziert worden sind. Dabei werden sowohl die Korrosionseigenschaften des Schichtsystems auf Basis von dreiwertigen Chromelektrolyten als auch die neuartige Vorbehandlung mit dem entsprechenden Einfluss auf die Schichthaftung zum Substrat bewertet. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht zu Prüfungen und Spezifikationen.

Prüfung	Spezifikation
Temperaturschocktest	TL528:2021-02
Temperaturwechseltest	DIN 53100:2020-04
Temperaturbeständigkeit	DBL 1665.00 2022-05
Temperaturwechseltest	TSH 61026:2021-03
Klimawechseltest	Nach PV1200 2019-01
Klimawechseltest	PR303.6d:2020-06
A.6.3 Klimawechseltest	Nach AKLV 112:2022-01
Temperaturwechselprüfung und Korrosionsprüfung	DIN 53100:2020-04 & DIN EN ISO 9227:2023-03
CASS und NSS	DIN EN ISO 9227
Rollenschälversuch	DIN EN 1464

Tabelle 2: Übersicht der Prüfnormen und Spezifikationen

3. Ergebnisdarstellung zum Nachweis der Zielerreichung

3.1. Bewertung der Vorhabendurchführung

Der generelle Projekterfolg zeigt sich bereits in der Zusammenstellung der Betriebsdaten und Reduzierung oder Vermeidung von den angegebenen Stoffeinsätzen. Eine Gegenüberstellung der Kennzahlen erfolgt in Kapitel 3.2. Dazu werden im Weiteren die Hauptprojektziele der neuen Verfahrenstechnik in der Vorbehandlung sowie die Beschichtung aus dreiwertigen Chromelektrolyten diskutiert.

¹ Sofern durchgeführt

Im Bereich der dreiwertigen Verchromung konnte der Projekterfolg ohne besondere Vorkommnisse sichergestellt werden. Die neue Anodentechnik erweist sich als prozesssicher und die Haltbarkeit war innerhalb der Projektlaufzeit vergleichbar mit dem Ausgangszustand. Die Betriebsdaten zeigen dazu eine signifikante Reduzierung der real umgesetzten Beschichtungsenergie pro Beschichtungsquadratmeter.

Die chromfreie Vorbehandlung konnte erfolgreich für Einkomponentenbauteile qualifiziert werden. Die angegebenen OEM Spezifikationen sind mit den Referenzbauteilen bestanden worden. Dies führt neben der erfolgreichen Verchromung aus dreiwertigen Elektrolyten zu einer Prozessfreigabe der jeweiligen OEM.

Im Weiteren werden kritische Probleme und Lösungen in der Projektbearbeitung aufgegriffen.

Kritische Probleme und Schwierigkeiten innerhalb der Projektbearbeitung

Aufgrund der allgemeinen Verlängerung der Lieferzeiten kam es zu Verzögerungen bei der Realisierung der Komponenten der Anlage. Insbesondere betraf das die Materialien PVDF und PTFE, die für die Rohrleitungen und Dichtungen verwendet werden. Auch Elektronikkomponenten waren hiervon betroffen.

Neben der Verfügbarkeit von Materialien zum Aufbau der Anlage zeigten sich getrieben durch die Energiekrise auch Probleme in der Verfügbarkeit von Elektrolytbestandteilen. So musste ein Zusatz im Halbglanznickel ersetzt werden, da dieser in Europa aufgrund der hohen Energiekosten in der Herstellung nicht mehr produziert wird.

Die Preise für die Beschaffung von Komponenten sind deutlich gestiegen. Dies wirkte sich zum einen auf den finalen Aufbau der Reoxidationszelle aus, aber auch auf die im Weiteren notwendigen Optimierungen an der Peripherie. Dazu sind die Chemiekosten deutlich gestiegen und machen den Betrieb der Elektrolyten deutlich kostenintensiver als dies geplant worden ist. Final fallen die Betriebskosten bei elektrischer und thermischer Energie durch die aktuelle Energiekrise massiv höher aus als vorab planbar war.

Im Betrieb der chromfreien Konditionierung zeigte sich ein Problem bei der Temperatur des phosphorsauren Mangan-Bades. Hier konnte die Solltemperatur von 70 °C nicht sicher eingehalten werden, da die Heizung seitens Anlagenbauers zu klein dimensioniert worden ist. Eine Kompensation erfolgte durch Zusatzaggregate.

Innerhalb der durchgeführten Arbeiten und Optimierungen ergaben sich verschiedene Herausforderungen. So wurde eine Fehlzugabe in der Manganbeize getätigt, die zu einem kompletten Abbau des Oxidationsmittels geführt hat. Daher musste über mehrere Wochen das Oxidationsmittel aufgearbeitet werden und Ausfällungen gefiltert werden. Die Fehlzugabe ist auf eine unzureichende Differenzierung in der Benennung der Zusätze (Etch zu Pre-Etch) zurückzuführen. Durch die Oxidation der Fehlzugabe und Filterung konnte die Beize allerdings vollständig wiederhergestellt werden.

Das eingesetzte chemisch Nickel zeigte Probleme im Anfahrverhalten sowie der Biostabilität.

So hat sich teilweise beim Anfahren einzelner Warenträger keine vollständige Beschichtung mit Nickel erzielen lassen, da die Aktivität des Bades nicht ausreichend hoch war. Dazu zeigten sich Beschichtungsfehler durch biologisches Wachstum (Algen) im Elektrolyten. Das leicht alkalische Milieu förderte dieses Wachstum und konnte nur durch zusätzliche Dosierung von Bioziden verhindert werden.

Ein wichtiger Punkt bei der Vorbehandlung ist die Gestellisolierung, die keine Beschichtung im galvanischen Prozess erfahren darf. Hierzu sind verschiedene Isolierungen im Vorfeld getestet worden und Warenträger für die neue Vorbehandlung aufgebaut worden. Es zeigte sich, dass nur bei zwei Isolierungstypen eine ausreichende Selektivität der Gestelle sichergestellt werden kann. Des Weiteren hatte die Alterung der Isolierung durch die Umläufe in der Galvanik einen negativen Einfluss auf die Selektivität. Sind Gestelle bereits in der konventionellen Vorbehandlung verwendet worden, waren diese ebenfalls nicht mehr selektiv. Dies führte im Prozess zu massiven Störungen durch Rücklösungen und Pickel, entsprechend musste bei Gestellbelegung die Beschichtung abgebrochen werden.

Ein final wichtiger Schritt in der Serienbeschichtung ist die selektive Beschichtung von Polycarbonat auf Bauteilen. Im Mehrkomponentenspritzgießen kann ABS mit PC auf einem Bauteil kombiniert werden. Das ABS wird galvanisch beschichtet, das PC bleibt bspw. als Lichtleiter frei. Bisher konnte dies mit der neuen Vorbehandlung nicht erzielt werden. In Versuchsreihen sind verschiedene Kombinationen innerhalb der Prozessabfolge und Konzentrationen der jeweiligen Bäder in enger Zusammenarbeit mit der Chemiefachfirma ausgewertet worden. So konnte in Einzelfällen eine selektive Beschichtung der Bauteile erzielt werden, diese allerdings immer in Kombination mit Gestellmetallisierung. Entsprechend musste die Beschichtung nach der chemischen Vernickelung abgebrochen werden. Mit dem bisherigen Prozess konnte dieses Problem nicht behoben werden.

Maßnahmen zur Behebung der Schwierigkeiten

Die BIA-Gruppe unterstützte die Lieferanten der Anlagenkomponenten bei der Materialbeschaffung über eigene Kontakte nach China. Damit konnte die Lieferzeit für die Plattenmaterialien der Reoxidationszelle von ca. 52 Wochen auf 12 Wochen reduziert werden. Des Weiteren unterstützte BIA die Lieferanten beim Vergleich und Bewertung der chemischen Prozesse.

In Bezug auf die teilweise schlechte Verfügbarkeit von Elektrolytbestandteilen wurden Alternativen getestet. So ist im Halbglanznickel-Elektrolyten ein anderer Zusatz erprobt und in den Serienelektrolyten integriert worden. Inzwischen ist der Ausgangszusatz wieder verfügbar.

Die Heizung in der Konditionierungszelle wurde überarbeitet und final durch ein zusätzliches Heizungsaggregat ergänzt, mit dem die Temperatur erreicht wird.

Zur Bewertung der Gestellisolierungen, der Verarbeitungsprozesse sowie Optionen zur Reparatur von beschädigten Stellen wurde ein Benchmark mit zwei Gestellbauern sowie vier

Beschichtungsmaterialien initiiert. Final wurden in diesem Benchmark die idealen Prozessparameter je Beschichtungsmaterial für eine möglichst hohe Standzeit in der neuen Vorbehandlung erarbeitet. Allerdings kann eine Beschichtung ohne Gestellmetallisierung nur mit einem zusätzlichen Prozessschritt (Gestellinhibitor) auch mit den optimierten Isolierungen sichergestellt werden. In der Beschichtung von Einkomponentenbauteilen kann dies genutzt werden, in der Beschichtung von Mehrkomponentenbauteilen führt der Inhibitor allerdings zu Defekten auf der beschichteten Bauteiloberfläche.

Die Möglichkeit selektiv Mehrkomponentenbauteile zu produzieren wurde durch eine neue Kombination aus Aktivator und chemisch Nickel realisiert. Die neue Kombination hat das Polycarbonat nicht belegt und entsprechend nur ABS beschichtet. Zusammen mit dem Chemikalienhersteller wurden in Laborversuchen die Parameter bewertet. Dabei wurde zum einen die Konzentration des Quellerschrittes nach Laborabgleich angepasst, zum anderen die Prozessabfolge ohne Inhibitor und Conditioner erprobt. Dabei zeigt sich in Kreuzversuchen das Problem, dass ohne Inhibitor die Gestellmetallisierung nicht verhindert werden kann, aber die Palladiumadsorption auf dem ABS verbessert wird. Wird der Conditioner ausgelassen, verbessert dies die Reduzierung von Gestellmetallisierung, führt aber zu einer zu geringen Palladiumadsorption und entsprechend zu einer unzureichenden Leitfähigkeit und Beschichtung. Eine Lösung dieses Sachverhalts konnte mit dem aktuellen Prozess nicht erarbeitet werden.

3.2. Stoff- und Energiebilanz und Umweltbilanz

Mit der neuen Galvaniklinie sind erhebliche Umweltentlastungen verbunden, die im Folgenden entsprechend der beantragten Ziele dargestellt werden:

In der neuen Anlage wurde erstmalig eine Konditionierung auf Manganbasis im Vorbehandlungsprozess zur Galvanisierung von Kunststoffen unter Serienbedingungen eingesetzt. Die Umsetzung der neuen Vorbehandlung führt zur vollständigen Eliminierung von Chrom(VI)-Verbindungen (CrO_3) aus dem gesamten Galvanisierungsprozess. Das Primärziel konnte für die vorgestellten Bauteile und Qualifizierungen erfolgreich umgesetzt werden.

- Die **Reduzierung des Schwermetalls Chrom(VI) konnte erzielt werden!**
- Entsprechend können die **Emissionen von Chrom(VI) in die Luft** verhindert werden.
- Bei der Entsorgung wird die Umwelt um **mehrere Tonnen pro Jahr/Anlage des ausgefällten Chromhydroxid-Schlamms** aus den Spülabwässern entlastet.

Mit dem Ersatz der Beize ist es möglich, persistente Inhaltsstoffe in Prozess und Abwasser vollständig auszuschließen. Die manganbasierte neue Vorbehandlung ist vollständig ohne (teil-)fluorierte Netzmittel in Betrieb und kann somit diese Inhaltsstoffe vollständig substituieren. Dies gilt ebenfalls für die Verchromung auf Basis von dreiwertigen Elektrolyten.

- **Der Einsatz von Tridecafluorooctansulfonsäure** konnte vollständig vermieden werden.

In der Galvanikanlage ist zum ersten Mal im großtechnischen Maßstab eine neuartige Anodentechnik im Verchromungsprozess im Einsatz. Die neuartigen Iridium reduzierten Anoden sowie eine Optimierung des Aufbaus der Beschichtungszelle ermöglichen eine Reduzierung der notwendigen Stromdichte im zweistelligen Prozentbereich. Dazu wurde die Haltbarkeit der Anoden kontinuierlich bewertet. Zum aktuellen Zeitpunkt ist die Haltbarkeit der Anoden im Vergleich zum Stand der Technik mindestens gleichwertig.

- Die neue Technologie wird zur Energieeinsparung im zweistelligen Prozentbereich führen, was eine **CO₂-Emissionsminderung von >100 Tonnen CO₂ pro Jahr/Anlage** ermöglicht.

In der neuen Anlage wird im großtechnischen Maßstab ein ammoniumfreier Prozess eingeführt. Dadurch wird Ammonium im Prozess und Abwasser gänzlich vermieden (**33,3 Tonnen Ammonium pro Jahr/Anlage** (25%-ige Lösung)). Die Geruchsbelastung im Prozess wird ebenfalls deutlich verringert.

Die Eliminierung von Chrom(VI) in der Vorbehandlung verhindert, dass der Aktivator durch eingeschleppte oxidative Substanzen zerstört wird. Dadurch können Palladium und Zinn im Aktivator eingespart werden (**Einsparung von ca. 15%**). Die Verschleppung von Cr(VI) in den Aktivator wird durch die neue Vorbehandlung sicher vermieden. Allerdings konnte dies auf Grund der geringen Auslastung des chromfreien Vorbehandlungsstrangs noch nicht mit belastbaren Zahlenwerten für den Effekt auf den Palladiumverbrauch hinterlegt werden.

Der Einsatz methanolfreier Glanzbildner und Einebnungszusätze, die im Prozess die Bildung von Methanol-Abbauprodukten im Kupferbad verhindern sollten (**Einsparung von 2.465 kg (reines) Methanol pro Jahr/Anlage**), konnte in der Anlage erfolgreich umgesetzt werden. Es besteht kein Brandrisiko durch entzündliches Methanol.

3.3. Wirtschaftlichkeitsanalyse

Die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Chrom(VI)-freien Beschichtung von Kunststoffen muss in zwei Teilaspekte gegliedert werden, da Chromtrioxid bei der klassischen Beschichtung von Kunststoffen sowohl in der Vorbehandlung als auch bei dem letzten Beschichtungsschritt verwendet wird.

Im Vergleich zum Ausgangszustand bei der Verchromung auf dreiwertiger Basis konnten deutliche Energieeinsparungen erzielt werden. So sind Einsparungen von ca. 40% der notwendigen Beschichtungsenergie durch eine Reduzierung der Stromstärke zur Metallabscheidung sowie der anfallenden Spannung durch Anlagenoptimierungen erzielt worden. Die Verbesserung bei den notwendigen Mischoxidationen zur Reduzierung des Iridium-Anteils wurde bereits dargestellt. Der geringere Iridium-Anteil führt allerdings im Vergleich zum Ausgangszustand zu einem ca. 15 % höheren Spannungsbedarf innerhalb der Beschichtung, was die generelle Energieeinsparung durch Optimierungen im Prozess verringert. Im Vergleich zur sechswertigen Verchromung und vergleichbarer Standzeit ist der Preis für die Anoden 70 % höher, was die Wirtschaftlichkeit natürlich beeinflusst.

Im Vergleich zum Stand der Technik bei der dreiwertigen Verchromung konnten somit relevante Aspekte zur Ressourcenschonung und Erzielung von positiven Umwelteinflüssen erzielt werden. Im Vergleich zur Verchromung auf Basis sechswertiger Elektrolyte bleiben allerdings deutliche Kritikpunkte erhalten. Während bei der klassischen Verchromung nur ein chemischer Grundstoff (CrO_3) und geringe Mengen Fluoridkatalysator eingekauft werden mussten, müssen für die Chrom(III)-Verfahren sämtliche Chemikalien als präparierte Badzusätze von den Prozesslieferanten als Spezialchemie zugekauft werden. Allein dadurch haben sich die Kosten für die Verchromungschemikalien verzehnfacht. Hinzu kommen Kosten für die Passivierungslösung, die weitere 10 % Zusatzkosten ausmachen.

Die oben aufgeführten Punkte führen zu zusätzlichen Kosten für den Gesamtprozess des Kunststoffgalvanisierens von ca. 10 – 15 % gegenüber dem klassischen Verchromungsprozess auf sechswertiger Basis. Da die Chrombauteile sich in ihrer Oberfläche nicht von den klassischen Oberflächen unterscheiden, gibt es für den Endkunden keinen zusätzlichen Nutzen beim Einsatz dieser Chrom(III)-Oberflächen. Auch sind Chromoberflächen aus dem klassischen Prozess genauso wie aus dem Chrom(III)-Elektrolyten frei von Chrom(VI) und können als Bauteil problemlos in die EU importiert werden. Damit ist es nicht möglich, für eine Chrom(III)-Oberfläche am Markt einen entsprechenden Mehrpreis zu erzielen, es sei denn, der Automobilhersteller wünscht diese Oberfläche explizit.

Die klassische Kunststoffvorbehandlung benutzt eine Beize, welche aus 400 g/l Chromsäure und 400 g/l Schwefelsäure in Wasser besteht. Beide Chemikalien sind Grundchemikalien, welche in großen Mengen zu günstigen Kosten bezogen werden können. Die Ersatzprodukte der Prozessentwickler werden als „Proprietary Chemistry“ mit vorformulierten Zusammensetzungen geliefert. Sie enthalten in der Regel deutlich teurere Inhaltstoffe wie z.B.

Jodat und Komplexbildner, die als Beizkatalysatoren fungieren und das eigentliche Beizmittel Permanganat vor der Selbstzersetzung schützen. Zusätzlich zur Beize wird in der Regel ein Quellprozess benötigt. Dieser erfolgt in einer wässrigen Lösung mit organischen Quellern. Das Spülwasser der Spülen nach dem Quellerschritt kann aufgrund der hohen CSB-Belastung nicht in einer Abwasserbehandlungsanlage einer Galvanik bearbeitet werden und muss extern entsorgt werden.

Da aufgrund der Probleme bei der selektiven Beschichtung die Kosten der Vorbehandlung nicht ermittelt werden konnten, muss hier auf die Angebotskalkulation der Fachfirma zurückgegriffen werden. Die Ansatzkosten sowie der Ausgleich von Verschleppungen alleine liegen entsprechend der Angebote der Fachfirmen und Hochrechnung der Auslastung bei einer Steigerung der Kosten in der Vorbehandlung von Faktor 8. Auch hier gilt, dass die fertig beschichteten Bauteile sich in ihren Eigenschaften nicht voneinander unterscheiden und kein Mehrwert für den Endkunden erzeugt wird. Damit kann der Automobilhersteller dieses nicht an seine Kunden vermarkten und ist nicht bereit, die Mehrkosten von ca. 10 % für den gesamten Vorbehandlungsprozess zu bezahlen.

Die Umstellung eines Produktionsprozesses für galvanisierte Kunststoffe von Chrom(VI) auf Chrom(VI)-freie Chemikalien führt insgesamt zu Mehrkosten von ca. 25 % in der Produktion. Dabei sind nur die laufenden Chemikalienkosten berücksichtigt, der deutlich höhere Invest in Anlagentechnik wurde im Antrag bereits thematisiert. Dabei bleiben die Eigenschaften der Bauteile gleich, so dass für den Endkunden kein ersichtlicher Mehrwert entsteht. Entsprechend sind die Kunden nicht bereit, Mehrkosten für diese Technologie zu bezahlen und bevorzugen dann eine klassische Produktionsweise. Damit ist der Einsatz einer Chrom(VI)freien Technologie zurzeit wirtschaftlich nicht sinnvoll und führt aktuell zu einer massiven Verschiebung der Produktion in günstigere Wirtschaftsstandorte ohne Beschränkungen.

3.4. Technischer Vergleich zu konventionellen Verfahren

Im Vergleich zum Stand der Technik können sechswertige Chromverbindungen in der Vorbehandlung und Verchromung vermieden werden. Allerdings gilt dies nur für die Produktion von Einkomponentenbauteilen. Die Nutzung der wichtigen Vorteile durch selektive Verchromung und direkte Integration von Lichtleiter o.Ä. ist mit der neuen Vorbehandlung nicht möglich.

Anforderung / Innovation	Abgleich	Bewertung
Cr(VI) freier Prozess	Kann durch die neue Technologie implementiert werden	
Einkomponentenbauteile nach OEM Spezifikation produzierbar	Erfüllt	
Mehrkomponentenbauteile nach OEM Spezifikation produzierbar	Nicht erfüllt	
Energieeffiziente Verchromung aus dreiwertigen Elektrolyten	Deutliche Energieoptimierung erzielt	
Iridium reduzierte Anodentechnik	Für Serieneinsatz verfügbar	
Notwendige Anlagentechnik	Deutlich mehr Prozessbäder in der Linie notwendig sowie komplexere Peripherie	
Prozessbetreuung	Höherer analytischer Aufwand sowie geringere Prozessstabilität und Produktionsfenster aber in Produktion umsetzbar	

Tabelle 3: Technischer Prozessvergleich

4. Übertragbarkeit

4.1. Erfahrungen aus der Praxiseinführung

Die Bilanzierung in den vorab dargestellten Betriebsdaten suggeriert einen Projekterfolg. Dies ist bezogen auf die Einzelkennwerte auch korrekt. Innerhalb der Gesamtbilanz der Prozesse muss dies allerdings relativiert werden. So hat die neue chromfreie Vorbehandlung zwar kein Cr(VI) mehr im Prozess und der Abwasserbehandlung, beinhaltet aber weit mehr Chemikalien und Prozessschritte. Die Gesamtmenge an notwendiger Chemie ist in der neuen Vorbehandlung deutlich höher und hat ebenfalls Folgen für die Abwasserbehandlung und die hier notwendigen Aufwände. So steigt bspw. die notwendige Heizleistung in der Vorbehandlung durch die zusätzlichen Prozessbäder um 50 % im Vergleich zum konventionellen Prozess.

Neben den Themen in der galvanischen Beschichtung muss natürlich auch der Einfluss der Prozesse auf die Wasseraufbereitung bewertet werden. In der Großanlage konnte ein Reaktor

mit gering konzentrierter CFE-Spüle behandelt werden. Durch die Behandlung, bei der der pH-Wert mittels Kalkmilch-Zugabe angehoben worden ist, konnte das Mangan nahezu vollständig entfernt werden und die Phosphat-Konzentration ausgehend um 64,2 % reduziert werden. Durch längere Rührzeiten und eine größere Beigabe von Eisen(II)sulfat ist eine nochmal höhere Reduzierung der Phosphat-Konzentration zu erwarten, bei dem bis zu 94 % des Phosphats durch Zugabe von Kalkmilch oder Eisen(II)sulfat entfernt werden konnten. Als kritisch ist hier die große Menge an benötigten Fällungschemikalien zum Ausfällen des Phosphats zu sehen. Diese treibt nicht nur die Behandlungskosten in die Höhe, sondern führt auch zu hohen Schlammengen. Bei höheren Konzentrationen der Abwässer ist eine mindestens zweistufige Behandlung unumgänglich, da die entstehende Schlammmenge ansonsten zu groß wird und sich die Suspension im Reaktor nicht mehr rühren lässt. Abwässer aus den Prozessschritten Conditioner und Inhibitor sind problemlos im Mischabwasser-Strang behandelbar gewesen. Queller-Abwässer konnten aufgrund der niedrigen Konzentration zusammen mit anderen Abwässern ohne Auffälligkeiten behandelt werden. Höhere Konzentrationen an Queller im Abwasser bei realer Serienbelastung sind jedoch kritisch, da dieser den chemischen Sauerstoffbedarf nach oben treibt und dies zu höheren Kosten für die Abwassereinleitung führt. Um eine externe Entsorgung bei höher konzentrierten Queller-Abwässern zu umgehen, ist geplant, eine Aufbereitung der Queller-Abwässer mittels Filtrationsprozess zu erproben. Aktuell ist dies allerdings nicht möglich und eine externe Entsorgung notwendig. Entsprechend ist in diesem Bereich das Fazit, dass die Komponenten der neuen Vorbehandlung deutlich höhere Aufwände in der Abwasserbehandlung erfordern, dies eine höhere Menge an Chemikalien und Schlamm erfordert. Zusätzlich können nicht alle Komponenten behandelt werden und der Queller muss extern in eine Verbrennung gegeben werden.

Aus technischer Sicht ist die Beschichtung von Einkomponentenbauteilen möglich, die Mehrkomponententechnik sowie Gestellmetallisierung sind aber ein k.o.-Kriterium für den finalen Serieneinsatz. In einem Folgeprojekt sind die zwei Hauptfaktoren in jedem Fall erneut zu adressieren. Es ist weiterhin das Ziel eine vollständige Substitution von sechswertigem Chrom zu realisieren. Dazu muss es aber technisch ermöglicht werden, den aktuellen Stand der Technik bei Funktionsintegration und Materialperformance insbesondere in der selektiven Beschichtung beizubehalten. Des Weiteren muss der Prozess nicht nur wirtschaftlich umsetzbar sein, sondern auch in der Gesamtbilanz der eingesetzten Stoffe nur positive Auswirkungen auf das Produktionsumfeld und die Umwelt haben. Dies gilt für die Produktion und Beschichtung in der Linie genauso wie für die abschließende Abwasserbehandlung und Aufbereitung.

Die installierte Anlagentechnik wird von BIA zu der Bearbeitung dieser Themen genutzt. So ist bereits im Februar 2024 ein neu entwickelter Prozess zur Vorbehandlung installiert worden. Dieser Prozess verkürzt die generelle Prozessabfolge und basiert in der Aktivierung nicht auf Palladium sondern auf Silber. Der Prozess ist in 2023 im Labormaßstab entwickelt worden und

steht erst seit Anfang 2024 als Spezialchemie zur Verfügung. Erste Ergebnisse aus Laborversuchen zeigten keine Probleme bei der Gestellmetallisierung und Bauteile konnten selektiv beschichtet werden. Dies gilt es nun in der Serienanlage zu verifizieren. Die hierzu notwendige Anlagentechnik ist durch das Projekt verfügbar und kann damit direkt zur weiteren Bearbeitung dieses Themengebietes genutzt werden. Auf Grund der kürzeren Prozesslaufzeit, niedrigeren Temperaturen und geringeren Menge an Chemikalien wird auch eine positive Auswirkung auf die Umweltbilanz erwartet.

4.2. Modellcharakter/Übertragbarkeit (Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens/der Anlage/des Produkts)

Die Übertragbarkeit der Projektergebnisse wird in die beiden innovativen Aspekte des Projektes unterschieden.

1. Konditionierung auf Manganbasis in der Vorbehandlung

Die Konditionierung auf Manganbasis konnte innerhalb des Projektes für Einkomponentenbauteile erfolgreich qualifiziert werden. Die Ergebnisse und Erfahrungen sind zum einen mit den Fachfirmen aber auch in den Gremien des FGK diskutiert worden. Inzwischen haben weitere FGK Firmen Prototypenlinien mit Manganprozessen ausgestattet und beginnen die Qualifizierung von Bauteilen.

Auf Grund der Nachteile im Bereich der Prozesskosten, Selektivität und notwendigen Prozesschemie wird eine weitere Verbreitung des Prozesses nur in Einzelfällen möglich sein. Vielmehr werden aktuell die Ergebnisse für eine Weiterentwicklung der Technologie genutzt, um diesen Nachteilen zu begegnen.

In Deutschland und Europa sind im FGK aktuell 12 Firmen mit jeweils mehreren Galvaniklinien organisiert und nutzen bereits die Ergebnisse aus dem Projekt.

2. Effiziente Verchromung mit Chrom(III)

Die erfolgreiche Integration von dreiwertigen Verchromungselektrolyten innerhalb des Projektes sowie die Qualifizierung von Serienprozessen haben bereits eine starke Wirkung auf die Branche. Hatten zu Beginn des Projektes innerhalb des FGK einzelne Unternehmen eine Integration von Cr(III) in ihren Anlagen in Planung, so sind inzwischen alle Unternehmen im FGK mit dieser Technologie ausgestattet. Wichtige Faktoren hierzu waren zum einen die erzielten Freigaben der OEM der jeweiligen Prozesse inklusive der Freigabeprüfung und Prozessentwicklung zur Erzielung der gewünschten Optik unter Serienbedingungen. Des Weiteren hat die integrierte innovative Anodentechnik und Energieoptimierung einen positiven Einfluss auf die Betriebskosten und Investkosten, was eine weitere Verwendung dieser Technologie erleichtert.

Die generelle Thematik um die erarbeiteten Möglichkeiten zur Energieoptimierung sind bereits innerhalb der BIA Gruppe auf andere Anlagen und Standorte übertragen worden. So sind bereits Analysen an weiteren Chrom-Bädern erfolgt und eine Optimierung der

Anodenabstände zur Reduzierung der Beschichtungsströme umgesetzt. Die neuartige Anodentechnik ist ebenfalls auf weitere Anlagen übertragen worden, dazu sind aktuell Anoden in einem Wiederaufbereitungsprozess zur Lebensdauerverlängerung integriert. Die Übertragung des verringerten Anodenabstands wird aktuell bei Nickel-Bädern verifiziert. Eine Übertragung der Ergebnisse über die BIA Gruppe hinaus findet durch die Spezialfirmen im Bereich der Anodenhersteller sowie Prozesschemie statt.

4.3. Kommunikation der Projektergebnisse

Die Kommunikation der Projektergebnisse erfolgte über verschiedene Medien. Zum einen hat eine direkte Abstimmung innerhalb der Kundenkette zwischen OEM, Tier 1 und BIA als Lieferant stattgefunden. Dies diente zur Absprache über Bauteile, Stand des Prozesses und dann der Bemusterung der Bauteile inkl. Laborergebnisse.

Des Weiteren wurden die Projektergebnisse und der Stand des Prozesses kontinuierlich in den Gremien des FGK (Fachverband Galvanisierte Kunststoffe) über Dr. Markus Dahlhaus als FGK Vorsitzenden berichtet. Branchenübergreifend hat Herr Jörg Püttbach als Vorsitzender des ZVO (Zentralverband für Oberflächentechnik) über das Projekt berichtet.

Folgende Publikationen sind innerhalb der Projektlaufzeit erschienen:

- [1] Heinzler, Galvanik als Zukunftstechnologie, BIA Online Forum, 2022
- [2] Dahlhaus; Neue Galvanikanlage auf Chrom(III)basis gestartet, K-Aktuell, 2022
- [3] Wagner, M.; Erfahrungen mit der Cr(VI)-freien Kunststoffvorbehandlung im Großmaßstab, ZVO Oberflächentage, Berlin, 2023
- [4] Heinzler, Wagner, Kley-Steverding; Effiziente Chrom(VI)-freie Galvanisierung in Großserie; JOT Journal für Oberflächentechnik, 11, 2023
- [5] Dahlhaus, Auf dem Weg zur neuen Verchromung, Mo – Magazin für Oberflächentechnik, <https://oberflaeche.de/wissen/themen/galvanisieren/auf-dem-weg-zur-neuen-verchromung>; 2023
- [6] Käszmann, Zukunftstechnologie Galvanotechnik – Fortschritte mit Nachhaltigkeit und ohne Chrom(VI), wotech, https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2023/01-02/29_bia-forum_01-02j2023/29_bia-forum_01-02j2023.php, 2023

Eine weitere Veröffentlichung ist bereits eingereicht und akzeptiert:

- [7] Kurrle, Wagner; Von Herausforderungen zur Innovation: Die Entwicklung und Optimierung von elektrokatalytischen Elektroden bei Umicore, ZVO Oberflächentage, Leipzig, 2024

Zusätzlich wurden die Ergebnisse in den internen Schulungen für Kunden und Mitarbeiter in der BIA Gruppe weltweit eingebunden. Die Vorlesung „Kunststofftechnologie 1“ von Herrn Dr. Heinzler im Masterstudiengang der Fachhochschule Südwestfalen wurde im Block der Beschichtungstechnologien ebenfalls um die aktuellen Ergebnisse des Projektes jährlich ergänzt.

5. Zusammenfassung/ Summary

5.1. Einleitung

Galvanische Prozesse bieten vielfältige Vorteile bei der Beschichtung von Kunststoffbauteilen für die Automobilindustrie. Sie erzeugen eine Echtmetalloberfläche, die die hohen Anforderungen der Original Equipment Manufacturers (OEMs) hinsichtlich ihrer Funktionalität (z.B. hohe Beständigkeit unter anspruchsvollen Bedingungen) und Ästhetik (hochwertiges Erscheinungsbild und wertige Haptik) erfüllt. Der Galvanisierungsprozess ist sehr komplex und umfasst ca. 50 einzelne Prozessschritte. Generell kann der gesamte Galvanikprozess im Stand der Technik in die Verfahrensschritte Vorbehandlung mit Chrom (VI) – Kupfer – Nickel - Verchromung mit Chrom (III) und Nachbehandlung unterteilt werden.

Das Vorhaben von BIA zielte darauf ab, den **gesamten Galvanikprozess Chrom(VI)-frei und effizient** zu gestalten. In der neuen Anlage wurden erstmalig zwei neue Technologien großtechnisch umgesetzt und qualifiziert. Sie betreffen im Schwerpunkt die Verfahrensschritte **Vorbehandlung** und **Verchromung**, haben aber erhebliche Auswirkungen auf den gesamten Galvanisierungsprozess.

Gegenwärtig ist die Verwendung von Chromtrioxid (CrVI) in der **Vorbehandlung** des galvanischen Beschichtungsprozesses von Kunststoffen unerlässlich, um die prozess- und produktspezifischen Eigenschaften bei den Endanwendungen zu garantieren. Für die Vorbehandlung von Kunststoffsubstraten wird heute ein saures oxidatives Gemisch aus Chromtrioxid und Schwefelsäure verwendet. Darüber hinaus werden hier Hydroxylammoniumsulfat und Ammoniumhydroxid eingesetzt. Das Projekt zielt auf eine Substitution dieser Stoffe durch eine alternative Vorbehandlung ab.

Seit 2014 hat BIA erfolgreich die dreiwertige **Verchromung** von Kunststoffteilen in der Serienproduktion etabliert. Die Herausforderung im Verchromungsprozess besteht vor allem in der Korrosionsbeständigkeit der Bauteile sowie in der Prozessqualität und -stabilität. Die aufwändige Stabilisierung des Chromelektrolyten auf Chrom(III)-Basis führt zu hohem Energieverbrauch im Verchromungsprozess und benötigt eine komplexe Anodentechnik. Der Chemikalienverbrauch und Kontrollaufwand im Prozess sind ebenfalls hoch.

5.2. Vorhabenumsetzung

In der neuen Galvaniklinie wurden zwei umweltfreundliche Technologien zum ersten Mal in Deutschland im großtechnischen Maßstab umgesetzt. Im Vorbehandlungsprozess zur Beschichtung von Kunststoffen wird eine neue Konditionierung auf Mangan-Basis eingesetzt, was zur vollständigen Eliminierung von gesundheitsgefährdenden Chrom(VI)-Verbindungen aus dem gesamten Galvanisierungsprozess führt. Die Vorbehandlung auf Mangan-Basis ermöglichte darüber hinaus einen ammoniumfreien Prozess in der Anlage.

Im Verchromungsprozess kommt eine neuartige Anodentechnik zur Anwendung, die eine deutlich effizientere Abscheidung des Chroms aus dreiwertigen Elektrolyten erlaubt und gleichzeitig den Anteil an Iridium in den Mischoxidbeschichtung reduziert. Die Realisierung der neuen Anodentechnik führt zur beachtlichen Steigerung der Effizienz des Verchromungsprozesses und zur signifikanten Energie- und Ressourceneinsparung.

Der Aufbau der neuen Galvaniklinie erforderte einen prozessgerechten Umbau der Halle sowie eine Neustrukturierung der Abwasserbereiche. Nachdem die neue Galvaniklinie in Betrieb genommen worden ist und auch die neue Vorbehandlung in ersten Wareenträgern getestet wurde, erfolgte die Bewertung und Optimierung der einzelnen Prozesse. Die Bewertung des gesamten Prozesses wurde auf der Grundlage der Eigenschaften der beschichteten Teile vorgenommen. Das ausgebildete Prüfpersonal eines akkreditierten Labors hat die Beschichtungsversuche durch entsprechende Tests nach aktuellen Automobilspezifikationen direkt begleitet.

5.3. Ergebnisse

Das Primärziel der vollständigen Eliminierung von Chrom(VI)-Verbindungen (CrO_3) aus dem gesamten Galvanisierungsprozess wurde erfolgreich umgesetzt. Die Erreichung der ambitionierten Ziele in der Stoffsubstitution, Emissionsreduzierung und Energieeffizienz innerhalb des Projektes trägt zu erheblichen Entlastungen der Umwelt bei. Die chromfreie Vorbehandlung konnte erfolgreich für Einkomponentenbauteile aus ABS und PC/ABS qualifiziert werden. Die angegebenen OEM Spezifikationen sind mit den Referenzbauteilen bestanden worden.

Die neue Anodentechnik in der dreiwertigen Verchromung erweist sich als prozesssicher und die Haltbarkeit war innerhalb der Projektlaufzeit vergleichbar mit dem Ausgangszustand. Dabei konnten durch Optimierungen im Anodenabstand und der Badführung Energieeinsparungen in der Beschichtung von ca. 40% erzielt werden.

Obwohl der Einsatz einer Chrom(VI)-freien Technologie Vorteile für die Umwelt mit sich bringt, ist sie zurzeit wirtschaftlich nicht sinnvoll. Die Umstellung eines Produktionsprozesses für galvanisierte Kunststoffe von Chrom(VI) auf Chrom(VI)-freie Chemikalien führt derzeit insgesamt zu Mehrkosten von ca. 25 % in der Produktion, die von den Kunden nicht akzeptiert werden.

Die Komponenten der neuen Vorbehandlung erfordern deutlich höhere Aufwände in der Abwasserbehandlung, dies bedeutet eine höhere Menge an Chemikalien und Schlamm. Zudem ist mit dem neuen Prozess die Beschichtung von Mehrkomponentenbauteilen nicht möglich und es treten Probleme mit der Gestellmetallisierung auf. Da diese zwei Hauptfaktoren für den finalen Serieneinsatz des Galvanisierungsprozesses entscheidend sind, sind sie in einem Folgeprojekt in jedem Fall erneut zu adressieren.

Es ist weiterhin das Ziel eine vollständige Substitution von sechswertigem Chrom zu realisieren. Neben der Möglichkeit der selektiven Beschichtung muss der Prozess wirtschaftlich umsetzbar sein und in der Gesamtbilanz der eingesetzten Stoffe nur positive Auswirkungen auf das Produktionsumfeld und die Umwelt haben. Diese Punkte werden aktuell mit der verfügbaren Technik nicht erfüllt. Die installierte Anlagentechnik wird von BIA zu der Bearbeitung dieser Themen weiter genutzt. Die Teilziele in der dreiwertigen Beschichtung sind hingegen bereits in Serie umgesetzt und in weitere Anlagen integriert. Die Substitution von Ammonium konnte ebenfalls in weitere Anlagen übernommen werden.

5.4. Ausblick

Mit der erfolgreichen Realisierung dieses fortschrittlichen, umweltbewussten Galvanikverfahrens bestätigt BIA seine Stellung als ressourceneffizienter Technologieführer in der Branche.

Hinsichtlich der Konditionierung auf Manganbasis werden die Ergebnisse des Projektes sowohl bei BIA als auch bei weiteren Unternehmen in der Branche für eine Weiterentwicklung der Technologie genutzt, um den dargestellten Nachteilen zu begegnen.

Die erfolgreiche Integration von dreiwertigen Verchromungselektrolyten innerhalb des Projektes sowie die Qualifizierung von Serienprozessen haben bereits eine starke Wirkung auf die Branche. Inzwischen haben alle Unternehmen im FGK die Cr(III) Technologie in ihren Anlagen integriert. Die innovative Anodentechnik und Energieoptimierung haben einen positiven Einfluss auf die Betriebskosten und Investkosten, was eine weitere Verwendung dieser Technologie erleichtert.

Zusammenfassung in englischer Sprache

Introduction

Electroplating processes offer many advantages when coating plastic components for the automotive industry. They produce a genuine metal surface that fulfils the high requirements of original equipment manufacturers (OEMs) in terms of functionality (e.g. high resistance under demanding conditions) and aesthetics (high-quality appearance and high-quality feel). The electroplating process is very complex and comprises around 50 individual process steps. In general, the entire electroplating process can be divided into the following steps: pre-treatment with chromium (VI) - copper - nickel - chrome plating with chromium (III) and post-treatment.

BIA's project aimed to make the entire **electroplating process chromium (VI)-free and efficient**. Two new technologies were implemented and qualified on an industrial scale for the first time in the new plant. They focus on the **pre-treatment** and **chrome plating process** steps, but have a significant impact on the entire electroplating process.

At present, the use of chromium trioxide (CrVI) in the **pre-treatment** of the galvanic coating process of plastics is essential in order to guarantee the process and product-specific properties in the end applications. Today, an acidic oxidative mixture of chromium trioxide and sulphuric acid is used for the pre-treatment of plastic substrates. Hydroxylammonium sulphate and ammonium hydroxide are also used here. The project aims to replace these substances with an alternative pre-treatment.

Since 2014, BIA has successfully established the trivalent **chrome plating** of plastic parts in series production. The main challenge in the chrome plating process is the corrosion resistance of the components as well as the process quality and stability. The complex stabilisation of the chromium(III)-based chrome electrolyte leads to high energy consumption in the chrome plating process and requires complex anode technology. The consumption of chemicals and the monitoring effort in the process are also high.

Project implementation

In the new electroplating line, two environmentally friendly technologies have been implemented on an industrial scale for the first time in Germany. A new manganese-based conditioning process is used in the pre-treatment process for coating plastics, which leads to the complete elimination of harmful chromium(VI) compounds from the entire electroplating process. The manganese-based pre-treatment also enables an ammonium-free process in the plant.

A new type of anode technology is used in the chrome plating process, which allows the chromium to be deposited much more efficiently from trivalent electrolytes and at the same time reduces the proportion of iridium in the mixed oxide coating.

The realisation of the new anode technology leads to a considerable increase in the efficiency of the chrome plating process and to significant energy and resource savings.

The construction of the new electroplating line required a process-orientated conversion of the hall and a restructuring of the waste water areas. After the new electroplating line was put into operation and the new pre-treatment was tested in the first product carriers, the individual processes were evaluated and optimised. The entire process was evaluated on the basis of the properties of the coated parts. Trained test personnel from an accredited laboratory directly accompanied the coating trials by carrying out appropriate tests in accordance with current automotive specifications.

Project results

The primary goal of completely eliminating chromium(VI) compounds (CrO_3) from the entire electroplating process was successfully achieved. The achievement of the ambitious targets in material substitution, emission reduction and energy efficiency within the project contributes to considerable environmental relief. The chrome-free pre-treatment was successfully qualified for single-component parts made of ABS and PC/ABS. The stated OEM specifications have been passed with the reference components.

The new anode technology in trivalent chrome plating proved to be reliable and the durability was comparable to the initial state within the project duration. Energy savings of around 40% were achieved in the plating process by optimising the anode spacing and bath guidance.

Although the use of chromium(VI)-free technology has environmental benefits, it is currently not economically viable. Converting a production process for galvanised plastics from chromium(VI) to chromium(VI)-free chemicals currently leads to additional production costs of around 25 %, which are not accepted by customers.

The components of the new pre-treatment require significantly more effort in waste water treatment, which means a higher quantity of chemicals and sludge. In addition, the new process does not allow the coating of multi-component parts and there are problems with rack metallisation. As these two main factors are decisive for the final series application of the electroplating process, they must always be addressed again in a follow-up project.

The aim is still to realise a complete substitution of hexavalent chromium. In addition to the possibility of selective coating, the process must be economically feasible and only have a positive impact on the production environment and the environment in the overall balance of the substances used. These points are currently not met by the available technology. BIA will continue to utilise the installed plant technology to address these issues. The sub-goals in trivalent coating, on the other hand, have already been implemented in series production and integrated into other systems. The substitution of ammonium has also been incorporated into other plants.

Prospects

The successful realisation of this advanced, environmentally conscious electroplating process confirms BIA's position as a resource-efficient technology leader in the industry.

With regard to manganese-based conditioning, the results of the project are being used both at BIA and at other companies in the industry to further develop the technology in order to counteract the disadvantages described.

The successful integration of trivalent chrome plating electrolytes within the project and the qualification of series processes have already had a strong impact on the industry. All companies in the FGK have now integrated Cr(III) technology into their systems. The innovative anode technology and energy optimisation have a positive impact on operating costs and investment costs, which facilitates further use of this technology.

6. Literatur

- [1] <https://www.chemie.de/lexikon/Kunststoffgalvanisierung.html> (12.02.2020)