

Nickel und Nickellegierungen in der Oberflächentechnik – Werkstoffe mit Zukunft

Bericht vom Berliner Fachseminar

Am 28. Januar 2010 veranstaltete die Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V., DGO, das Berliner Fachseminar, das in Berlin in der BAM – Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – stattfand. Den etwa 65 Teilnehmern wurden informative Vorträge zum Einsatz von Nickel und Nickellegierungen in der Oberflächentechnik und die Gelegenheit zur Diskussion geboten.

Der Vorsitzender der DGO, Prof. Dr. A. Möbius (Enthone GmbH, Langenfeld), hob in seiner Einführung hervor, dass Nickel ein wirtschaftlich wichtiges Metall ist. Es findet nicht nur in der Galvanotechnik breite Anwendung, sondern auch in der Edelmetallherstellung oder bei der Herstellung von Nickel-Metall-Hydrid-Akkumulatoren. In der Galvanotechnik wird Nickel sowohl zur dekorativen als auch zur funktionellen Beschichtung eingesetzt, weil es exzellente Eigenschaften hat. Dabei müssen auch Risiken auf Mensch und Umwelt berücksichtigt werden. Das Seminar widmete sich deshalb dem aktuellen Stand der chemischen und galvanischen Nickelbeschichtung und den Wirkungen auf die Umwelt sowie den Anforderungen an den Arbeitsschutz.

Nickelschichten – Stand der Technik

K. Wilbuer, Metallveredlung GmbH & Co. KG, Solingen, berichtete über das funktionelle Anwen-

dungspotenzial der chemischen und galvanischen Vernicklung aus der Sicht der Praxis. Nickel ist in der Galvanotechnik ein Metall mit außergewöhnlich guten Eigenschaften. Die Beschichtung ist unproblematisch und nach Abscheidung aus Sulfamatnickel-elektrolyten gut mechanisch zu bearbeiten. Sie bietet für verschiedene Grundmaterialien einen guten Korrosionsschutz und eine sehr gute Haftfestigkeit auch bei hohen Temperaturen. Mit Nickel-Kobalt-Legierungsschichten werden höhere Härten erzielt. Der Referent stellte zahlreiche Beispiele aus der eigenen Praxis, wie Kokillenplatten für Stranggussanlagen, Bauteile für Müllverbrennungsanlagen, Paneelwände für Rauchgasentschwefelungsanlagen, Reaktoren und Wärmetauscher für die chemische Industrie oder Offshore-Einrichtungen, vor.

Über Mechanismen der Toxizität und Kanzerogenität von Nickelverbindungen sprach A. Hartwig, TU Berlin. Die Verarbeitung und Produktion von Nickel ist mit Risiken verbunden, da Nickelverbindungen krebserregend, insbesondere für Lungentumore, sind. Für metallisches Nickel gibt es keine schlüssigen Hinweise auf die kanzerogene Wirkung. Entscheidend für den Mechanismus ist die Löslichkeit der Nickelverbindungen. Wasserlösliche Nickelverbindungen werden über Ionenkanäle in die Zellen aufgenommen und gelangen in die Zellkerne. Die DNA



kann durch hochkonzentrierte Nickelverbindungen oxidativ geschädigt werden. Auf jeden Fall werden aber die DNA-Reparaturprozesse selbst bei niedrigen, ansonsten nicht toxischen, Konzentrationen beeinflusst. Hierdurch entfällt ein wichtiger Schutzmechanismus gegenüber DNA-schädigenden Prozessen und Substanzen, wie zum Beispiel UV-Strahlung, ionisierende Strahlung oder PAK. Dann kann es zum Auftreten von Mutationen und damit zu einem erhöhten Krebsrisiko kommen. Zur Vermeidung der beschriebenen Wirkungen schlägt der wissenschaftliche Ausschuss für Grenzwerte berufsbedingter Exposition gegenüber chemischen Arbeitsstoffen (SCOEL) einen Arbeitsplatzrichtgrenzwert von $0,01 \text{ mg/m}^3$ für alle Nickelverbindungen vor.

P. Cutler, Nickel Institute, Birmingham/GB, sprach über Probleme bezüglich Nickel und Nickelverbindungen in Europa. Nickelschichten sind vor allem für dekorative Anwendungen im täglichen Leben weit verbreitet. Dabei kann der direkte Hautkontakt mit metallischem Nickel die Haut sensibilisieren, wenn die Freisetzung $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pro Woche übersteigt. Die toxischen Eigenschaften von Nickel kommen bei der Berührung mit nickelhaltigen Stoffen wie Geländer, Modeschmuck oder Münzen sowie beim Einatmen oder Verschlucken zur Wirkung. So müssen für das Betreiben von galvanischen Vernicklungsprozessen Maßnahmen getroffen werden, um die Exposition durch Aerosolbildung soweit wie möglich zu verhindern. Aus Kochgeschirr darf die Migration von Nickel höchstens $0,1 \text{ mg/kg}$ betragen (weitere Informationen unter: <http://www.nickelinstitute.org>).

Handhabung

D. Martin, Zentrum für Arbeitsmedizin & Arbeitssicherheit, Hagen, sprach über beruflich verursachte Erkrankungen durch Umgang mit Nickel und Maßnahmen zur Prävention. Zunächst erläuterte er die durch Nickel und Nickelverbindungen hervorgerufenen Krankheiten. Neben den schon von den Vorrednern erwähnten Erkrankungen handelt es sich auch um allergische Reaktionen der Haut und Schleimhaut. Außerdem kann Nickeltriacarbonyl zu Schädigungen von Atemwegen und der Lunge führen. In der Verordnung zur arbeitsmedizinischen Vorsorge ist festgelegt, welche medizinischen Untersuchungen durchgeführt werden müssen. Dabei ist die Diagnose von Berufskrankheiten häufig nicht eindeutig zu stellen, da sich Berufsdermatosen und Dermatosen aus dem häuslichen Bereich sowie der Nikotinmissbrauch überschneiden. Der Referent nannte einfache Prophylaxemaßnahmen, wie das Tragen von Arbeitshandschuhen zur Vermeidung von Kontaktekzemen. Auf die Umweltaspekte bei der Bewertung von Nickel und seinen Verbindungen ging *D. Bunke*, Öko-Institut e.V., Freiburg, ein. Nickel stellt für die Umwelt ein mobiles Metall dar. Nach Kläranlagen ist es im Vorfluter nachweisbar. Bisher gibt es noch keine Hinweise für Anreicherungen in der Nahrungskette. Ökotoxikologische Tests mit Algen und Wasserflöhen zeigen eine sehr unterschiedliche Empfindlichkeit. Die Bioverfügbarkeit und die Auswirkungen hängen vom pH-Wert, der Wasserhärte und dem Vorhandensein organischer Liganden ab. Einige Nickelverbindungen erfüllen die in REACH,

Natriumhypophosphit

... ist eines unserer vielen Qualitätsprodukte für die Oberflächenchemie.
Das gesamte Lieferprogramm finden Sie unter www.vopelius-chemie.com
Beratung, Anfragen und Bestellungen unter +49 (341) 92 65 50-0.



Art. 57, festgelegten Kriterien für besonders besorgniserregende Stoffe. Deshalb erfordert ihr Einsatz zusätzliche Risikomanagementmaßnahmen, um den Eintrag von Nickel in die Umwelt möglichst gering zu halten. Außerdem hob der Referent die Notwendigkeit hervor, nach Ersatzstoffen zu suchen.

Weiterentwicklungen

Über die Ressource Nickel, Marktentwicklungen und Verfügbarkeit für die Beschichtungsindustrie sprach *U. König, DGO e.V.*, Hilden. Die Einsatzgebiete für Nickel sind nach der Edelstahlproduktion, Legierungen für Halbzeuge, insbesondere für die Luft- und Raumfahrtindustrie, galvanische Überzüge, Katalysatoren, Akkumulatoren und Brennstoffzellen. Es werden etwa 7000 t/a Nickel galvanisch und 100 bis 200 t/a chemisch abgeschieden. Vom Gesamtbedarf werden somit sechs bis acht Prozent in der Beschichtungsindustrie eingesetzt. Der Nickelbedarf und der Nickelpreis stiegen bis 2005 kontinuierlich. Wegen sinkender Nachfrage ging der Preis Mitte 2009 auf das Niveau von 1990 zurück. Die Oberflächenindustrie kann einen Beitrag zur Reduzierung des Ressourcenbedarfs beitragen, indem die Produktionsprozesse verbessert werden und weniger Nickel in das Abwasser und den Galvanikschlamm gelangt. Hier ist die Weiterentwicklung von Recyclingmaßnahmen gefragt. Damit wird auch die Abhängigkeit von vorhandenen Rohstofflagerstätten verringert.

Der Einsatz von Nickel- und Nickellegierungen in der Lebensmittel- und Trinkwasserindustrie muss kritisch geprüft werden, so *A. Schütte, HSO Herbert Schmidt GmbH Co KG*, Solingen. Freigaben können nur anwenderbezogen erteilt werden, da die Beständigkeit vom Medium abhängig ist. Hierzu wird das Migrationsverhalten von Beschichtungen in verschiedenen Simulationsmedien untersucht. Die Verantwortung für den Einsatz liegt zwar beim Anwender, dennoch muss der Beschichter beachten, dass er keine generelle Beständigkeitsgarantie für Nickel/Phosphor-Schichten gibt, da er bei Versagen der Beschichtung haftbar gemacht wird. In Trinkwasser beträgt der

Grenzwert 0,02 mg/l gemäß Trinkwasserverordnung von 2001. In wasserführenden Teilen werden Nickel/Phosphor-Schichten nicht mehr empfohlen.

Technologische Weiterentwicklungen

R. Klarmann, manroland AG, Augsburg, sprach über Anforderungen an galvanische Schichtsysteme für drucktechnische Anwendungen. Wegen höherer Druckgeschwindigkeiten und breiterer Papierformate sind Druckmaschinen hohen mechanischen und chemischen Wechselwirkungen ausgesetzt. Für die Druckzylinderbeschichtungen wurden bisher Schichtsysteme mit galvanisch abgeschiedenem Nickel eingesetzt, die nunmehr den gestiegenen Anforderungen nicht mehr genügen. Alternative galvanische und autokatalytische Schichtsysteme sind für den Einsatz in drucktechnischen Systemen geeignet. Im Vortrag stellte der Referent verschiedenen Tests vor, die die mechanische und chemische Beständigkeit der Schichtsysteme beweisen.

Über die Weiterentwicklung und Zukunftspotenziale der funktionellen Vernicklung sprach *J. Meyer, DGO-Fachausschuss Chemische Metallabscheidung*. Die Oberflächenstruktur von chemisch oder galvanisch abgeschiedenen Nickeldispersionschichten wird durch Partikel wie Diamant beeinflusst. So können beispielsweise der Reibwert gezielt erhöht und der Verschleißschutz verbessert werden.

Der Referent machte darauf aufmerksam, dass mit dem Einsatz der zunächst teurer erscheinenden Dispersionsschichten keine Kostennachteile entstehen, denn die Materialkosten sinken durch verbesserte Verschleißigenschaften. Untersuchungen mit eingelagerten TiO_2 -Partikeln in galvanisch abgeschiedene Nickelschichten haben weitere neue Anwendungen zur Folge.

Das Seminar zeigte, dass Nickel ein unverzichtbarer Bestandteil der Oberflächentechnik ist. Wegen seiner für die Umwelt nicht ungefährlichen Eigenschaften sind die Anwender jedoch angehalten, bewusst mit ihm umzugehen und damit auch die Ressource Nickel zu schonen.

-C. Bäßler-