

## Der ZinkOperator in der Praxis

M. Gramatke und M. Opper stellen ihre Erfahrungen mit dem elektronischen Hullzellentest der Firma SurTec Deutschland GmbH vor

Seit fünf Jahren steuern *ZinkOperatoren* Additive, Zinklöseabteil und Alkalität alkalischer Zinkelektrolyte [1]. Während dieser Zeit wurden sie den harten Bedingungen der Praxis ausgesetzt und währenddessen die Komponenten und Prozesse stetig verbessert. Bisherige *ZinkOperatoren* sind für ein cyanidfreies alkalisches Zinkverfahren verfügbar. Weil alkalische Zinkelektrolyte der neuen Additivgeneration [2, 3] mit entsprechenden Prozessführungsmaßnahmen zu sehr gleichmäßig guten Beschichtungsergebnissen führen, wird dieses Verzinkungsverfahren in den letzten Jahren verstärkt eingesetzt. Um den alkalischen Zinkelektrolyten am qualitativen und wirtschaftlichen Optimum zu betreiben, sind allerdings durch die Arbeitsweise mit unlöslichen Anoden und einem separaten Löseabteil je nach Anlagendurchsatz sehr kurze Analysenintervalle, insbesondere zur Stabilisierung des Zinkgehalts, notwendig.

Eine anlagengesteuerte Dosierung des Additivsystems über Ampèrestunden erfordert eine regelmäßige gewissenhafte Elektrolytkontrolle über Hullzellentests, um die für die jeweilige Anlage notwendigen Dosiereinstellungen dem zunehmenden Alter des Elektrolyten und eventuellen Leistungsschwankungen der Dosierpumpen anzupassen. Hinzu kommt, dass sich bei häufig wechselnden Bauteilen mit unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten und daraus resultierenden Verschleppungsvolumina keine konstanten Verbrauchswerte der Elektrolytbestandteile rein auf Basis der zeitbezogenen Strommengen ergeben (Tab. 1).

### 1 Arbeitsweise des ZinkOperators

Der *ZinkOperator* (Abb. 1 und 2) wurde entwickelt, um die erforderlichen Anpassungen zur Stabilisierung der Abscheidungsbedingungen zu jedem Zeitpunkt automatisch zu regeln. Konzeptionelle Idee war es, durch die Aufzeichnung von Stromspannungskurven aus der jeweils aktuellen automatisch entnommenen Elektrolytprobe einen

**Tab. 1: Die Elektrolytbestandteile werden aufgrund unterschiedlicher Teilprozesse verbraucht**

Elektrolytbestandteil	Elektrochem. Verbrauch	Ver-schleppung	Ein-schleppung
Zink	x	x	
Hydroxid		x	
Carbonat		x	x
Additive	x	x	
Fremdorganik	x	x	x
Fremdmetalle		x	x

*elektronischen Hullzellentest* durchzuführen, der die Summe aller Einflussparameter auf die Metallabscheidung darstellt [4]. Zu diesen zählen neben dem Zinkgehalt und den Additiven des Verfahrens auch der Hydroxid- und Carbonatgehalt. Auch Störstoffe, beispielsweise eingeschleppte organische und anorganische Bestandteile aus den Vorbehandlungsstufen oder Fremdmetalle, beeinflussen die Abscheidungsbedingungen und damit auch die Schichteigenschaften. In der Regel wirken solche Störstoffe nur in bestimmten Potenzial- bzw. Stromdichtebereichen und lassen sich häufig durch gezielte Additivdosierungen kompensieren, ohne dass sich die Schichteigenschaften verändern.

Mit unterschiedlichen elektrochemischen Messmethoden lassen sich also alle notwendigen Elektrolytparameter ermitteln und nahezu alle störenden Einflüsse miterfassen. Weil keine Titrations mit verfahrensfremden Stoffen durchgeführt werden, kann die im *ZinkOperator* analysierte Probe der Prozesslösung wieder zugeführt werden – das Analysensystem arbeitet folglich vollkommen stoffverlustfrei.

Die derzeit im Einsatz befindlichen *ZinkOperatoren* kontrollieren die Elektrolyte einmal pro Stunde. Durch dieses kurze Analysenintervall ist eine kontinuierliche Dosierung der Additive durch getaktete oder über Ampèrestunden geregelte Dosierpumpen nicht erforderlich. Die Dosierung erfolgt, sobald der geringste Mangel an einem Additiv über die elektrochemische Messung festgestellt wird (Abb. 3).

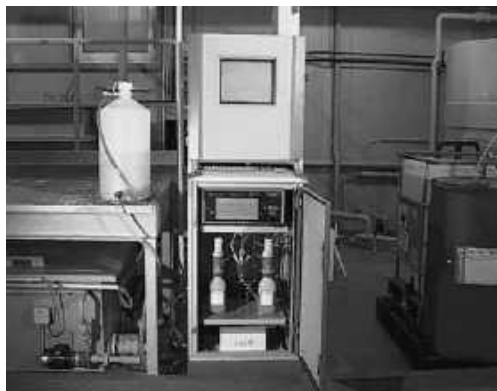


Abb. 1: Integration des ZinkOperators (hier mit geöffneter Tür, hinter der der Potentiostat, die Mikrodosiereinheiten und die Messzelle sichtbar sind) zwischen das Löseabteil und die Additivdosierung

Die ersten beiden Geräte wurden im Jahr 1999 an zwei Gestellverzinkungsanlagen aufgebaut und unter echten Prozessbedingungen für den praktischen Einsatz optimiert. Insbesondere die Stabilität des Elektrodensystems wurde durch geeignete Aktivierungszyklen immer weiter verbessert und die Analysendauer zur Einstellung des idealen Zustandes des Elektrolyten durch eine Optimierung des Einstellungsalgorithmus deutlich verkürzt. Leider stellte sich die elektrochemische Zinkbestimmung als besonders problematisch heraus (Abb. 4). Die Aktivität der Elektrode veränderte sich sehr schnell, weshalb es zu Beginn notwendig war, die automatische Zinkanalyse täglich zu kalibrieren.

Zur Verbesserung der Analysengenauigkeit wurde ein automatisches Kalibrierungssystem mit einer Eichlösung entwickelt. Dieses vergleicht den ermittelten aktuellen Zinkgehalt mit dem bekannten Zinkgehalt der Eichlösung und gleicht das Messergebnis automatisch ab. Durch die höhere Stabilität des Zinkanalysensystems ist eine manuelle Kalibrierung nur noch im Abstand von zwei bis drei Wochen erforderlich. Der Beschichter kann anhand von regelmäßigen Schichtdickenmessungen der verzinkten Bauteile erkennen, dass der Zinkgehalt auch tatsächlich konstant bleibt; zur Kontrolle wird der Zinkgehalt allerdings bei den derzeitigen

Anwendern einmal pro Tag titrimetrisch bestimmt, um frühzeitig eventuelle Störungen im Messsystem erkennen zu können und somit eine hohe Prozesssicherheit zu gewährleisten.

Im Dauerbetrieb des automatischen Probenahme-systems zeigte die ursprünglich verwendete Pumpe aufgrund des aggressiven alkalischen Elektrolyten relativ hohe Verschleißerscheinungen und wurde durch einen beständigeren Typ ersetzt.

Die Integration des *ZinkOperators* in bestehende Verzinkungsanlagen hat sich als sehr unproblematisch herausgestellt. In aller Regel sind entsprechende Dosierpumpen für die Additive und die Ansteuerung des Zinklöseabteils vorhanden, die der *ZinkOperator* über direkte Stromversorgung oder Steuerleitungen schalten kann. Die Anpassung an die jeweilige Pumpenleistung erfolgt softwareseitig und kann jederzeit geändert werden.

Für den Anschluss des Löseabteils eventuell notwendige Ausgleichs- oder Absperrventile wurden durch pneumatische Ventile ersetzt und konnten dadurch auch automatisch geschaltet werden. Der Programmablauf zur Ansteuerung des Löseabteils wurde dem jeweiligen System angepasst. Obwohl eine Regulierung des Zinkgehalts über eine kontinuierliche Umwälzung mit einem Löseabteil möglich ist, indem man die Pumpenleistung über einen Frequenzumrichter steuert, ist dies nur bei langsam arbeitenden Löseabteilen mit Stahllösekörben notwendig.

In den effektiveren Löseabteilen mit katalytischen Lösekörben [5] erhöht sich der Zinkgehalt im Löseabteil innerhalb kurzer Zeit, sodass hier für die Pumpenregelung eine hohe Zinkanalysenfrequenz notwendig wäre, was jedoch eine hohe Belastung des Elektrodensystems bedeutet und dadurch kürzere Wartungsintervalle und höhere Verschleißkosten verursachen würde.

Das Zinkkonzentrat aus den katalytischen Löseabteilen wird daher wie ein Zusatz behandelt. Hier wird stets ein relativ hoher Zinkgehalt generiert, so dass sich ein Absinken des Zinkgehalts im Elektrolyten bereits durch geringe Dosiermengen aus dem Löseabteil kompensieren lässt. Schwankungen des Zinkgehalts im Elektrolyten von  $\pm 0,5$  g/l wirken sich noch nicht in messbaren Schichtdickenunterschieden auf den Bauteilen aus.



Abb. 2: Der erste installierte ZinkOperator wurde 1999 an der Gestellanlage einer Lohngalvanik im Rahmen der kompletten Umstellung von cyanidischer auf cyanidfreie alkalische Verzinkung installiert

Bei hohem Durchsatz in konventionellen Gestell- oder Trommelanlagen nimmt der Zinkgehalt pro Stunde durchschnittlich um 0,1 bis 0,2 g/l ab. Um innerhalb der oben genannten Regelgrenze zu bleiben, würde folglich je nach Anlage auch ein Analysenintervall von zwei bis vier Stunden ausreichen, tatsächlich erfolgt die Kontrolle aber stündlich.

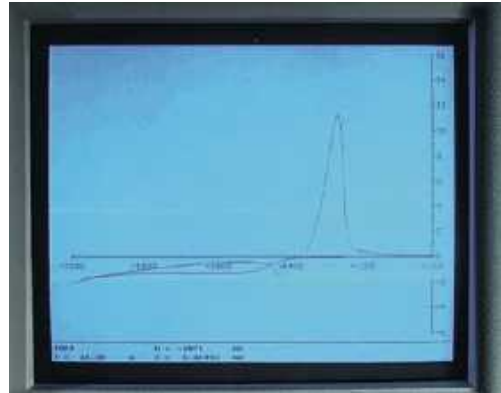


Abb. 3: Monitor des SurTec 704 ZinkOperators mit Stromspannungskurve; anhand eines charakteristischen Peaks wird der Zinkgehalt errechnet und das Zinklöseabteil gesteuert

## 2 Störungen durch Anlagen und Lösungen

Was aber passiert im Falle einer schwerwiegenden Anlagenstörung? Aufgrund einer ungünstigen Verrohrung der Prozessabwasserleitungen gelangten größere Mengen der Salzsäurebeize in den alkalische Zinkelektrolyten, die Teile waren zunächst schwarz und matt. Das Eisen flockte jedoch mit der Zeit aus, der bleibende Einfluss auf die Zinkschicht zeigte sich dann nur noch durch eine gelbstichige Blauchromatierung in den niedrigen Stromdichtebereichen. Der Gehalt an gelöstem Eisen blieb dennoch über 100 ppm, was zu einer starken Abweichung der Messkurve in allen Potenzialbereichen

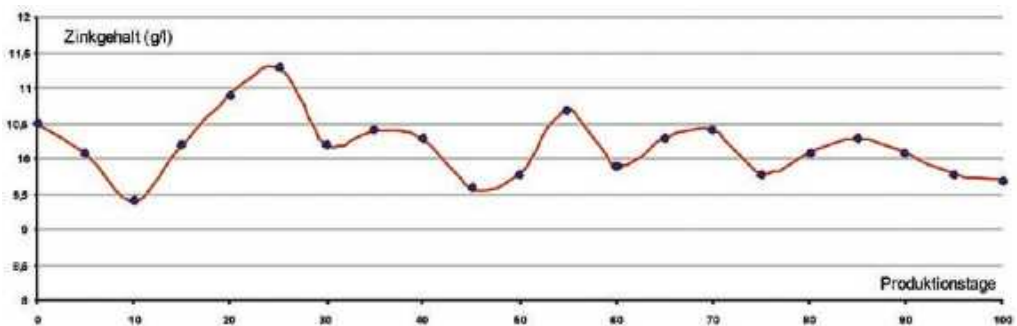


Abb. 4: Der Verlauf des automatisch geregelten Zinkgehaltes im Prozesselektrolyten anhand der manuellen titrimetrisch ermittelten Analysenwerte (Sollwert = 10 g/l); im Laufe von 100 Produktionstagen wurden die Abweichungen durch die Optimierung der Methode immer kleiner

fürte. Der *ZinkOperator* versuchte über eine gewisse Zeit, diese Abweichung über Zusatzdosierung zu kompensieren, als ihm das aber dauerhaft nicht gelang, sandte er eine Fehlermeldung an das Prozessleitsystem. Eine automatische Regelung des Elektrolyten war nicht mehr möglich.

Durch die schlechte Löslichkeit von Eisen im alkalischen Zinkelektrolyten konnte der Elektrolyt dann jedoch durch Filtrations- und Abdekantierungsvorgänge nahezu komplett von der Eisenverunreinigung befreit werden. Nach einigen Aktivierungszyklen war auch die ursprüngliche Aktivität des Elektrodensystems im *ZinkOperator* wieder hergestellt und die automatische Prozessregelung des Elektrolyten konnte wieder gestartet werden. Für diesen *worst case* wurde die Regelungsroutine insofern erweitert, dass bei starken Veränderungen des Elektrolyten innerhalb von zwei aufeinanderfolgenden Analysen sofort eine Fehlermeldung ausgegeben wird, die eine schnelle Reaktion des Anlagenpersonals ermöglicht.

In einem anderen Fall gelangte während einer Dampfstrahlreinigung der Verzinkungsanlage Wasser in den *ZinkOperator*, das Relaisboard und in der Folge der komplette Rechner fielen aus. Hier musste der Computer ausgetauscht werden, denn der *ZinkOperator* ist zwar gegen normales Spritzwasser geschützt, aber kann nicht 100%ig abgedichtet werden.

Die Wartung (Abb. 5) des *ZinkOperators* von Seiten des Anwenders beschränkt sich auf die regelmäßige Überprüfung und das Nachfüllen der Additive, die über ein Mikrodosiersystem während der automatischen Optimierungsroutine in die Messzelle dosiert werden. Die Stromspannungskurven werden während der Messungen am Bildschirm angezeigt. Ein Rauschen in der Kurve deutet auf einen meist verschleißbedingten Fehler im Elektrodensystem und somit eine notwendige Wartung des *ZinkOperators* hin. Die Prozessregelung ist jedoch auch dann weiterhin gewährleistet, allerdings mit geringerer Genauigkeit. Oftmals genügt die Nachjustierung der Arbeitselektrode zur Beseitigung dieser Störung.

Der Zinkgehalt muss zur Kontrolle der Analysenwerte des *ZinkOperators* in regelmäßigen Abständen titrimetrisch bestimmt werden, bei Abweichungen wird die Kalibrierungsroutine ausgeführt. Auch



Abb. 5: Die Messzelle des *ZinkOperators*; Zinkelektrolyte sind nicht immer eine wasserklare Lösung – Wartung ist von Zeit zu Zeit nötig, um die Funktionsfähigkeit aufrechtzuerhalten

ein regelmäßiger prozessbegleitender Hullzellen-test wird weiterhin von allen Anwendern durchgeführt und ist auf jeden Fall zu empfehlen. Das Elektrodensystem und die Mikrodosierungseinheiten werden vom Servicetechniker der Firma *SurTec* in Abhängigkeit von der täglichen Betriebsdauer des *ZinkOperators* im Abstand von drei bis sechs Monaten gewartet.

### 3 Geräte im Einsatz

Zur Zeit befinden sich sieben *ZinkOperatoren* an fünf Gestell- und zwei Trommelverzinkungsanlagen im Einsatz.

In allen durch *ZinkOperatoren* eingestellten Elektrolyten zeigt sich bei Laboranalysen eine konstante Metallverteilung, eine hohe Duktilität und ein gleich bleibender Glanzgrad der Zinkschicht. Ein weiterer Hinweis auf einen gut eingestellten Elektrolyten ist außerdem eine seit Prozessbeginn konstante Abscheiderate des Elektrolyten. Dies deutet darauf hin, dass die Additive nicht überdosiert sind, sondern genau in der erforderlichen Dosis vorhanden sind. Eine Überdosierung von Additiven ist bei der automatischen Dosierung über den *ZinkOperator* nahezu ausgeschlossen. Alle Anwender bestätigen eine konstante Qualität der Zinkschicht bei einem relativ geringen manuellen analytischen Aufwand in der laufenden Produktion.

Durch das eingestellte Analysenintervall von einer Stunde ergibt sich ein sehr hoher Überwachungsgrad, der mittels manuellen Analysen aufgrund des personellen Aufwands nicht rentabel wäre.

Da der *ZinkOperator* die Ergebnisse jeder Elektrolytanalyse speichert, ist eine zusätzliche Möglichkeit der Erhebung von Messdaten für eine qualitätsmanagementrelevante Dokumentation geschaffen. Neben den Ergebnissen werden auch die Messkurven abgespeichert und können bei auftretenden Problemen mit dem System für eine erste Fehlererkennung und -rückverfolgung verwendet werden. Zusätzlich ist eine Bedienung aller Programmfunktionen und das Auslesen der Messkurven über die Fernwartung per Modem möglich. In den meisten Fällen war dadurch bereits eine Ferndiagnose und eine anschließende Fehlerbehebung durch den Anwender zur Störungsbeseitigung gewährleistet.

#### Literatur

- [1] Jansen, R. und Preikschat, P.: Elektrochemische Prozessregelung – Cyanidfreie alkalische Verzinkung automatisch Regeln, Metalloberfläche 53 (1999) 11, S. 46
- [2] Jansen, R. und Preikschat, P.: Cyanidfreie alkalische Verzinkung – Neue Konzepte, Metalloberfläche 51 (1997) 6, S. 430–434
- [3] Opper, M., Preikschat, P. und Jansen, R.: Prozesssicherheit in der Galvanotechnik – Teil II: Verzinken, Metalloberfläche 56 (2002) 5
- [4] Preikschat, P. und Jansen, R.: Elektrochemische automatische Prozessregelung für galvanische Elektrolyte, Galvanotechnik 90 (1999) 9, S. 2416–2424
- [5] Jansen, R. und Preikschat, P.: Metalle schneller Auflösen – Ein neuer Wasserstoffkatalysator, Metalloberfläche 53 (1999) 1, S. 37–39

#### Autoren

Michael Gramatke, Jahrgang 1978, 1994–1997 Ausbildung zum Galvaniseur mit Abschluss, 1997–1998 tätig als Galvaniseur, 1998–2000 Technikerkurs in Schwäbisch Gmünd, 2000–2001 Produktionsleiter Galvanik. Seit 2002 als Anwendungstechniker im Außendienst bei der SurTec Deutschland GmbH tätig.

Dipl.-Ing. (FH) Mathias Opper, Jahrgang 1972, studierte in Darmstadt Chemische Technologie. Diplomarbeit 1998 zum Thema „Prozeßführung eines cyanidfreien alkalischen Zinkelektrolyten“. Seit 1999 in der Abteilung Galvanotechnik bei der SurTec Deutschland GmbH tätig.

#### Kontakt

SurTec Deutschland GmbH, SurTec-Straße 2, D-64673 Zwingenberg

## Zusicherung einer Eigenschaft beim Kauf

Bei einem Kaufvertrag kommt es grundsätzlich in Frage, dass der Verkäufer eine Eigenschaft des Kaufobjekts zusichert. Ergibt sich dann später, dass es an der Eigenschaft fehlt, kann der Käufer Schadensersatz wegen Nichterfüllung beanspruchen.

Die Zusicherung einer Eigenschaft kann aber nicht einfach behauptet werden. Voraussetzung ist die Erkennbarkeit des Vertragswillens der Verkäufers, die Gewähr für das Vorhandensein einer bestimmten Eigenschaft zu übernehmen und für die Folgen eines Fehlens dieser Eigenschaft einstehen zu wollen und den Käufer insoweit schadlos zu stellen. Die Annahme einer Zusicherung setzt also nicht eine ausdrückliche Willenserklärung voraus, sondern kann auch konkludent erfolgen. Entscheidend ist, wie der Käufer die Äußerung des Verkäufers unter Berücksichtigung dessen sonstigen Verhaltens und der Umstände, die zum Vertragsschluss geführt haben, nach

Treu und Glauben und mit Rücksicht auf die Verkehrssitte auffassen durfte.

Im übrigen ist davon auszugehen, dass die Haftung für eine zugesicherte Eigenschaft nicht in Allgemeinen Geschäftsbedingungen wirksam ausgeschlossen werden kann. Einem solchen Ausschluss steht die Klausel, wonach sämtliche Angaben nicht als zugesicherte Eigenschaften anzusehen sind, gleich.

Dies gilt auch im vollkaufmännischen Verkehr. Dabei ist allerdings die Grenzziehung zwischen Zusicherung und Beschaffungsangabe/Warenbeschreibung von enormer Bedeutung. Regelmäßig dienen in diesem Sinn die Deutschen Industrienormen (DIN) nur einer verkürzten und effizienten Beschreibung des Kaufgegenstands, nicht aber der Zusicherung bestimmter, in den Normen beschriebener Eigenschaften (Urteil des *Oberlandesgerichts Naumburg* vom 17.4.2003 – 7 U 75/02). –Dr. O. –