

Fortschritte in der Zinkatbehandlung von Aluminium

Die Zinkatbehandlung von Aluminium ist ein essentieller Schritt in der Vorbehandlung vor der Beschichtung mit Metallen oder Metalllegierungen. Durch eine cyanidfreie Zinkatbeize lassen sich Haftfestigkeit, Homogenität und Umweltverträglichkeit deutlich verbessern.

Die Metallbeschichtung von Aluminium, die sowohl elektrolytisch als auch außenstromlos erfolgen kann, wird hauptsächlich vorgenommen, um

- ◆ eine optisch ansprechende Oberfläche zu erzeugen,
- ◆ den Korrosionsschutz zu erhöhen,
- ◆ die mechanische Beanspruchbarkeit und Verschleißfestigkeit zu erhöhen,
- ◆ die Härte zu erhöhen und
- ◆ die Löt- / Schweißbarkeit zu verbessern.

Durch geeignete Wahl des Beschichtungsmaterials können die positiven Eigenschaften des Grundmaterials Aluminium mit denen der jeweiligen Beschichtung kombiniert werden. Entsprechend der gewünschten Eigenschaften der Oberfläche bieten sich verschiedene Beschichtungssysteme an: Dekorativ Nickel und Chrom eignen sich insbesondere für Möbelbeschläge, Autokomponenten und andere Teile, wo eine brillante Optik gewünscht wird.

Hartchrom erhöht die Verschleißfestigkeit und wird unter anderem für Kolben, Zylinder oder Getriebeteile eingesetzt. Zinn, aber auch Kupfer, Zink, Silber und Nickel können zur Verbesserung der Lötbarkeit verwendet werden. Kupfer und, für einen höheren Korrosionsschutz, Messing werden häufig als Zwischenschicht

abgeschieden. Cadmium erhöht die Korrosionsbeständigkeit und Silber wird zur Verbesserung der elektrischen Kontaktfähigkeit genutzt. Gold findet für dekorative Zwecke und zur Verbesserung der elektrischen Kontaktfähigkeit Anwendung.

Außenstromlos abgeschiedenes Nickel verbessert den Korrosionsschutz und erhöht die Leitfähigkeit der Oberfläche. Außerdem ist das stromlose Verfahren wegen seiner ausgezeichneten Metallverteilung insbesondere für geometrisch komplizierte Teile vorteilhaft.

Verfahren zum Direktverkupfern, -vernickeln und -verchromen besitzen ein sehr enges Prozessfenster und sind anfällig gegen Schwankungen und Verunreinigungen. Daher ist generell eine Vorbehandlung der Aluminiumoberfläche empfehlenswert, bei der die Oberfläche aktiviert und die natürliche Oxidschicht des Aluminiums entfernt wird. Eine dünne leitfähige Zwischenschicht wird abgeschieden, die die Reoxidation der Oberfläche während des Einbringens in das Beschichtungsbad unterbindet und eine gute Haftung zu der Beschichtung bewirkt.

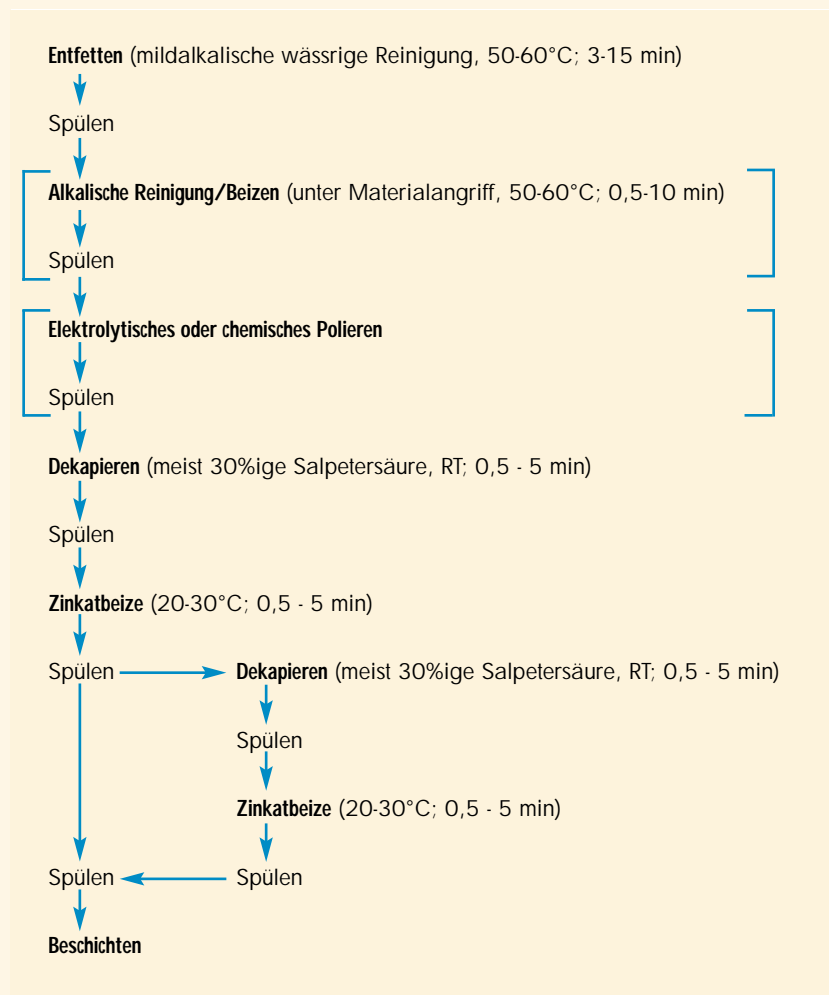


Bild 1: Prozessfolge zur Zinkat-Vorbehandlung, optionale Verfahrensschritte sind durch die Klammern [] gekennzeichnet.

Zinkat-Verfahren in der Vorbehandlung

Eine Zinkatbeize ist die Basis für Haftfestigkeit A und A gleichmäßigen Schichtaufbau. Sie muss zuverlässig arbeiten und hohen Qualitätsansprüchen genügen. Aus ökologischen Gesichtspunkten sollte auf schädliche und giftige Chemikalien verzichtet werden. Das wichtigste Verfahren zur Vorbehandlung ist das Tauchen in einer Zinkatlösung. Untergeordnete Bedeutung haben zum Beispiel das Aufbringen von Zinnschichten aus Stannatlösungen, das Aufbringen von dünnen Metallschichten aus sauren Lösungen oder elektrolytische Zinkabscheidungen.

Eine einfache Zinkatbeize ist aus 400-450 g/l Natriumhydroxid und 40-50 g/l Zinkoxid zusammengesetzt. Durch außenstromloses Eintauchen in die hochalkalische Zinkatlösung wird eine feinkristalline Zinkschicht auf der Aluminiumoberfläche gebildet. Die Abscheidung der Zinkschicht begründet sich auf einer Redox-Reaktion. Eine typische Prozessfolge, einschließlich der Behandlung in der Zinkatbeize, ist in Bild 1 dargestellt.

Anforderungen an die Zinkatschicht

Um sowohl eine einwandfreie Beschichtung, als auch beste Prozess- und Arbeitssicherheit zu gewährleisten, sollten bei der Zinkatbeschichtung folgende Bedingungen erfüllt werden:

- ◆ Die Aluminiumoberfläche – auch von unterschiedlichsten Legierungen – muss vollständig und homogen von der Zinkatschicht bedeckt werden.
- ◆ Die gebildete Zinkatschicht muss haftfest sein und die anschließende Beschichtung muss sich gut abscheiden lassen.
- ◆ Die Zinkatschicht sollte möglichst edel und beständig sein, damit sie sich beim Eintauchen in das Beschichtungsbad nicht ablöst, beziehungsweise die Sudabscheidung aus dem Beschichtungsbad unterdrückt wird.
- ◆ Die Zinkatbeize sollte niedrigviskos sein; sie sollte die eintauchenden Teile gut benetzen und beim Ausheben gut von den Teilen ablaufen, damit Verschleppungsverluste gering sind.
- ◆ Die Zinkatschicht sollte schon nach einmaliger Behandlung in der Zinkatbeize eine ausreichende Qualität besitzen.
- ◆ Die Zinkatbeize sollte einfach zu handhaben sein, eine lange Standzeit und eine möglichst geringe Konzentration besitzen und möglichst ungefährlich und ungiftig sein.

Cyanidische Zinkatbeizen

Werden Nickel- und/oder Kupfersalze als Bestandteile in der Zinkatbeize verwendet, scheiden sich diese metallisch zusammen mit dem Zink auf der Aluminiumoberfläche ab. Diese Legierungsabscheidung erhöht die Haftfestigkeit einer anschließenden Beschichtung. Ferner wird die Zinkatschicht durch die Mitabscheidung elektrochemisch gesehen edler, sie wird daher weniger schnell im folgenden Beschichtungselektrolyten angegriffen und die Sudabscheidung wird vermindert.

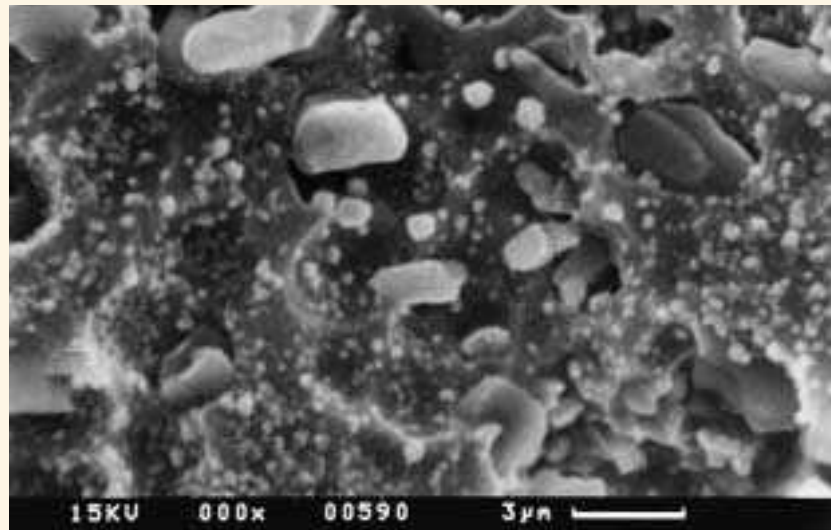
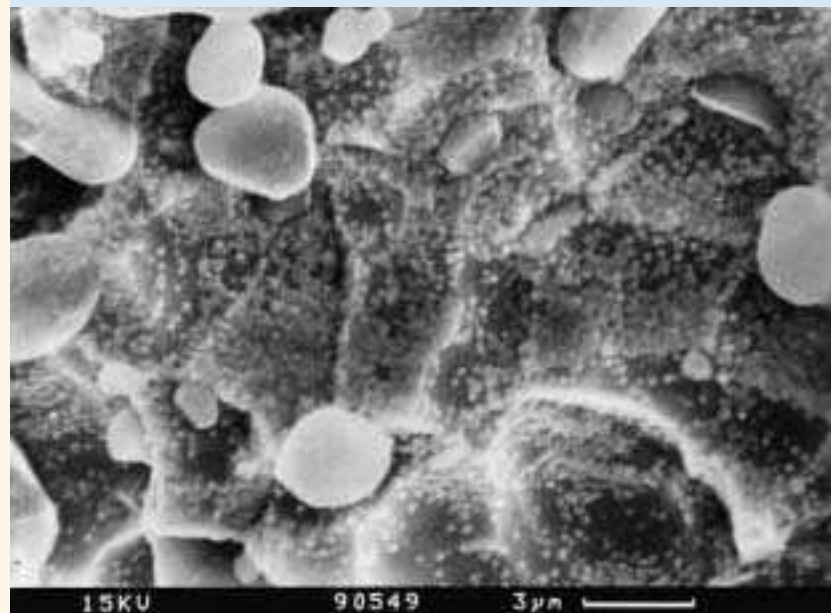


Bild 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer cyanidfreien Zinkatschicht (SurTec 652, Bild unten) im Vergleich zu einer herkömmlichen Zinkatschicht auf einer Al-Legierung AISI12CuMgNi (Bild oben)



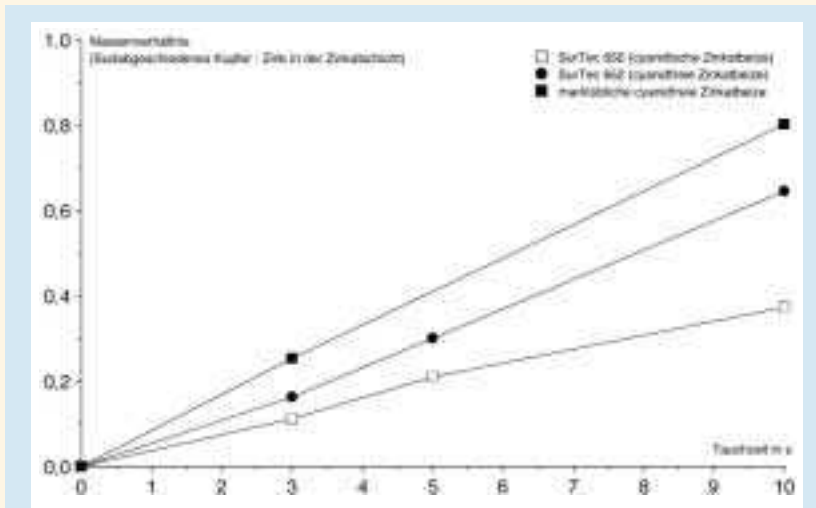


Bild 3: Die Sudabscheidung an der Zinkatschicht aus dem cyanidfreien Prozess ist gegenüber der an einer herkömmlichen Zinkatschicht deutlich verringert

Leider zeigen sich hier insbesondere zwei Nachteile. Um Nickel beziehungsweise Kupfer in Lösung zu halten und eine gleichmäßige Mitabscheidung zu ermöglichen, wird Cyanid als Komplexbildner benötigt. Diese Zinkatbeize ist also akut toxisch und erfordert eine aufwendige Abwasserbehandlung. Aus der begrenzten Löslichkeit des Salzgemisches resultiert Niederschlagsbildung bei Konzentrationen und Ansätzen, deren Konzentrationen bei etwa 50 Prozent und höher liegen.

Cyanidfrei

Durch die Verwendung organischer Komplexbildner an Stelle von Cyanid und von Eisen anstelle von Nickel und Kupfer können die oben genannten Nachteile der cyanidischen Zinkatbeize vermieden werden. Für die cyanidfreie Zinkatbeize SurTec 652 wurde ein spezielles Komplexbildnersystem entwickelt. Die Metallionen werden exakt so komplexiert, dass es zu einer gleichmäßigen und kontrollierten Abscheidung mit ausgezeichneter Haftung kommt. Gleichzeitig erlaubt der Komplexbildner einen schnellen Ionenaustausch und gewährleistet somit einen raschen Schichtaufbau.

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer SurTec 652-Zinkatschicht im Vergleich zu einer herkömmlichen Zinkatschicht auf einer

Al-Legierung AlSi12CuMgNi lässt sich die homogene Verteilung der 0,2-0,5 µm großen Kristallite erkennen, während bei der herkömmlichen Zinkatschicht weite Bereiche der Aluminiumoberfläche nicht bekeimt sind (Bild 2).

Die Eisenkomponente wurde so gewählt, dass ein möglichst hoher Anteil an Eisen in der Schicht mit abgeschieden wird. Durch die hohe Eisenkonzentration ist die Zinkatschicht elektrochemisch recht edel. Sie wird beim Eintauchen in das Beschichtungsbad nur langsam angegriffen und die Sudabscheidung ist stark verlangsamt.

Um die Sudabscheidung an verschiedenen Zinkatschichten zu quanti-

fizieren, wurden zinkatbehandelte Bleche stromlos in einen alkalisch cyanidfreien Kupferelektrolyten getaucht. Anschließend wurde das Verhältnis zwischen dem stromlos abgeschiedenen Kupfer und dem während der Zinkatbehandlung abgeschiedenen Zink per EDX (Energie-Dispersive-Röntgenanalyse) bestimmt. Bild 3 zeigt das Verhältnis Kupfer/Zink als Funktion der Tauchzeit im Kupferelektrolyten. Die Sudabscheidung an der SurTec 652-Schicht ist gegenüber der an einer herkömmlichen Zinkatschicht deutlich verringert.

Prozesssicher

Um Standzeit und Prozesssicherheit zu prüfen, wurden Langzeitversuche durchgeführt. Ein Testbad wurde bis zu einer Belastung von 280 dm² Aluminiumoberfläche pro Liter Zinkatlösung gefahren. Der durch Beschichtung und Verschleppung bedingte Chemieverbrauch wurde mit frischer Zinkatlösung ausgeglichen. Die Bestandteile Zink, Lauge und Eisen der Zinkatlösung wurden überwacht (Bild 4). Gleichzeitig wurden Testbleche in der Zinkatbeize beschichtet und die Schicht per EDX untersucht. In Bild 5 ist der Gewichtsanteil an Zink und Eisen auf der Legierung AlSi12CuMgNi als Funktion der Belastung dargestellt. Wie auf den Abbil-

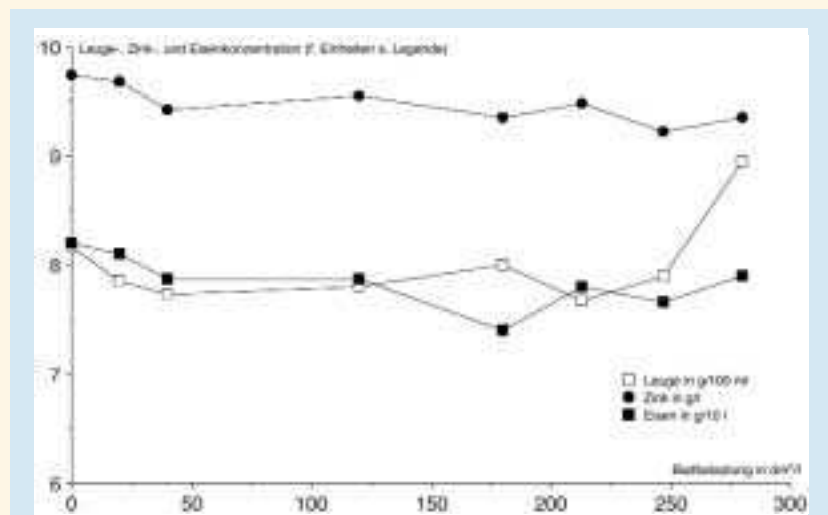


Bild 4: Die Prozesssicherheit wurde im Langzeitversuch (Badzusammensetzung/Badbelastung) geprüft

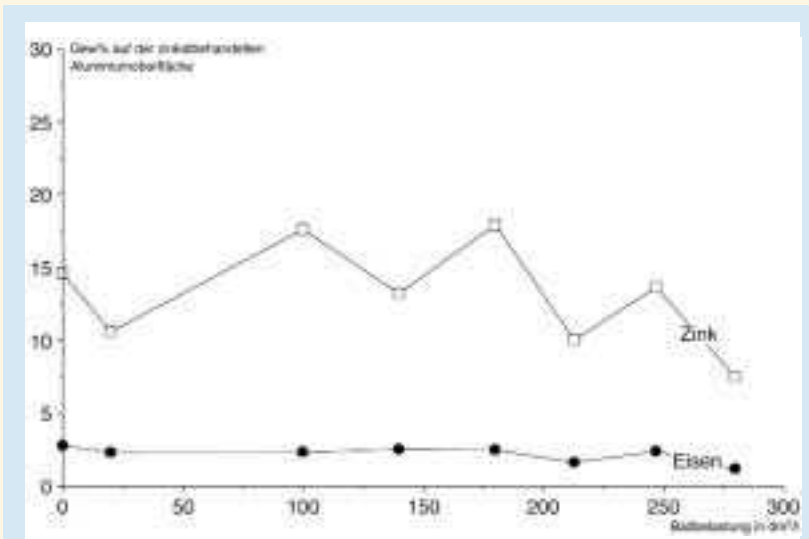


Bild 5: Zusammensetzung der Zinkschicht auf Legierung AlSi12CuMgNi im Langzeitversuch

dungen zu erkennen, zeigte das System eine hohe Stabilität mit geringen Konzentrationsschwankungen.

Um die Auswirkungen der An- oder Abreicherung von Bestandteilen der Zinkatbeize abzuschätzen, wurden Testlösungen hergestellt, bei denen die Inhaltsstoffe Natronlauge, Zink, Eisen und Komplexbildner, jeweils +30 und -30 Prozent abweichend von dem Normalansatz variiert wurden (Bild 6). Die Zinkatbeize arbeitet trotz Variation der Bestandteile stabil. Es ist zu erkennen,

dass eine Verschiebung des Hydroxidgehaltes nur einen geringen Einfluss hat und höhere Fe-Konzentrationen zu höheren Schichtgewichten und umgekehrt führen. Steigende Konzentrationen an Komplexbildner verlangsamen die Abscheidung.

Weitere Forderungen an eine moderne Zinkatbeize werden durch SurTec 652 ebenfalls erfüllt. Die Ansatzkonzentration beträgt 20 Volumenprozent. Damit ist die Lösung niedrigviskos, gut benetzend und zeigt

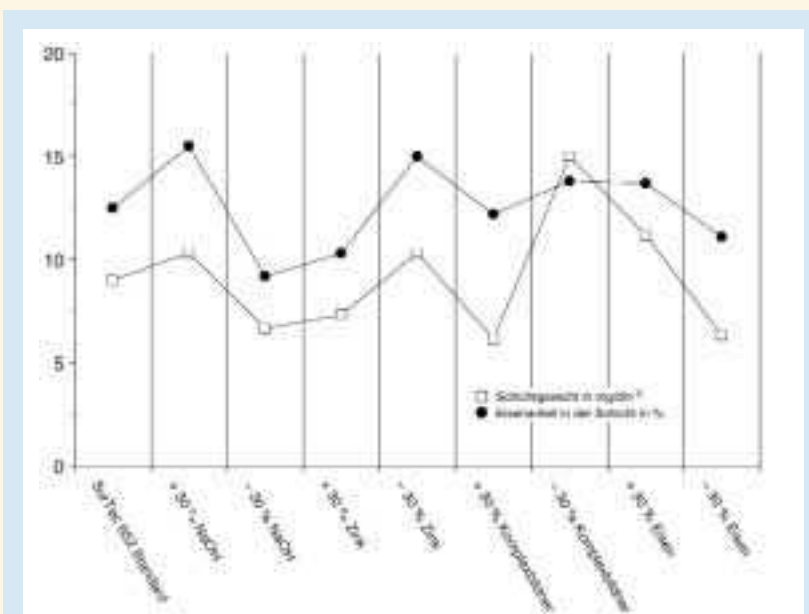


Bild 6: Schichtgewicht und Eisenanteil wurden als Funktion der Inhaltsstoffe untersucht (Ergebnisse des Versuches bei Mahle GmbH in Stuttgart)

ein ausgezeichnetes Ablaufverhalten. Die Prozesslösung lässt sich problemlos nachschärfen. Schon nach einmaliger Behandlung in der Zinkatbeize lassen sich die meisten Aluminiumlegierungen mit sehr guter Qualität beschichten. Außerdem ist SurTec 652 nicht toxisch und zeigt keine störenden Einflüsse auf die Abwasserbehandlung

Dicht, stabil und elektrochemisch edel

Durch die komplexkontrollierte Abscheidung in SurTec 652 und die Einlagerung hoher Eisenanteile, ist die Zinkatschicht dicht und elektrochemisch edel. Sie ist beim Einbringen in den Elektrolyten stabil und eine Sudabscheidung von Kupfer in einem nachgeschalteten Cu-Elektrolyten ist im Vergleich zu marktüblichen Zinkatbeizen geringer. Auch nach einer hohen Badbelastung von fast 3 m²/l werden noch ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. Es ist keine wesentliche Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse der Bestandteile zu bemerken. Auch ändert sich die Zusammensetzung der Zinkatschicht mit der Badbelastung nur geringfügig.

Bei der Firma Mahle in Stuttgart wurde die mit SurTec 652 zinkatbehandelte Al-Legierung AlSi12CuMgNi auf Haftfestigkeit geprüft und als ausgezeichnet bewertet. Zum Test wurde die zinkatbehandelte Oberfläche mit einer Schichtdicke von 130 µm vernickelt. Die Haftfestigkeit wurde am Sägeschnitt mit einer Handsäge bestimmt. Kriterium zur Beurteilung waren Abplatzer am Sägeschnitt. Hierbei wurden keine Abplatzer festgestellt.

Wir danken Herrn Dr. Rose, Abteilung FEL, der Firma Mahle GmbH für die Untersuchungen an der Zinkatschicht und für die Bereitstellung der Testergebnisse.

Die Autoren: Peter Volk, Dr. Karl Brunn, SurTec GmbH, Zwingenberg, Tel.: 06251/171-700, e-mail: pv@surtec.com, www.surtec.com