

Zinkatbehandlung von Aluminium

Peter Volk

Juni 2004

1. Einleitung

Die Zinkatbehandlung von Aluminium ist ein essentieller Schritt in der Vorbehandlung vor der Beschichtung mit anderen Metallen oder Metalllegierungen.

Die Metallbeschichtung von Aluminium wird hauptsächlich vorgenommen, um:

- eine optisch ansprechende Oberfläche zu erzeugen
(Dekorativ Nickel und Chrom, Gold, Zink schwarzchromatiert)
- den Korrosionsschutz zu erhöhen
(Kupfer oder Messing als Zwischenschicht, Cadmium, chemisch Nickel)
- die mechanische Beanspruchbarkeit der Verschleißfestigkeit und der Härte zu erhöhen
(Hartchrom, chemisch Nickel)
- die Löt- / Schweißbarkeit zu verbessern
(Zinn, aber auch Kupfer, Zink, Silber und Nickel)
- die elektrische Kontaktfähigkeit zu verbessern
(Silber, Gold, chemisch Nickel)

2. Zinkatverfahren als Vorbehandlung vor der Galvanisierung

Das wichtigste Verfahren zur Vorbehandlung von Aluminium für die anschließende Beschichtung ist das Tauchen in eine Zinkatlösung.

2.1. Grundlagen und Mechanismus des Zinkatverfahrens

Beim Tauchen in eine Zinkatlösung wird die Oberfläche des Aluminiums aktiviert und die natürliche Oxidschicht entfernt. Eine dünne leitfähige Zwischenschicht wird außenstromlos abgeschieden, die die Reoxidation der Oberfläche bis zum Einbringen in das anschließende Beschichtungsbad unterbindet und eine gute Haftung zur Beschichtung bewirkt.

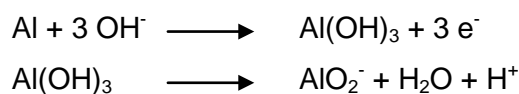
Eine Zinkatbeize ist zusammengesetzt aus:

- Natriumhydroxid
- Zinkoxid
- Komplexbildnern
- Metallsalzen, z. B. Fe, Ni, Cu

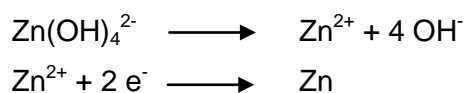
Durch außenstromloses Eintauchen in die hochalkalische Zinkatlösung wird eine feinkristalline Zinkatschicht auf der Aluminiumoberfläche gebildet.

Die Abscheidung der Zinkatschicht begründet sich auf einer Redox-Reaktion mit den folgenden Teilreaktionen:

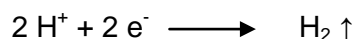
1. Oxidation von Aluminium und Bildung von Aluminat



2. Reduktion von Zink und dessen Abscheidung auf der Aluminiumoberfläche



Eine untergeordnete Nebenreaktion zu der Zinkabscheidung ist die Bildung von Wasserstoff:



Die anderen Metalle (Eisen, Nickel oder Kupfer) werden mit dem Zink zusammen abgeschieden.

2.2. Verfahrensablauf

Eine typische Prozessfolge besteht aus den folgenden Schritten und ist geeignet für Aluminiumlegierungen mit bis zu 1-2 % Silicium:

Entfetten

Mildalkalische wässrige Tauchreinigung, pH 7-10, 50-60°C, 3-15 min;
bei Verschmutzung mit Polierpasten ist Ultraschall-Unterstützung empfehlenswert

Geeignet sind die Vollprodukte SurTec 133 und SurTec 152 oder die modularen Systeme SurTec 131, SurTec 135, SurTec 136 und SurTec 140 in Kombination mit den Tensiden SurTec 089 oder SurTec 092.

Beizen

Hochalkalische Lösung zur Entfernung von Oxiden, pH > 13, 50-60°C, 0,5-5 min

Geeignet sind die Produkte SurTec 181 oder SurTec 405.

Dekapieren

Saure Lösung zur Entfernung des Beizbastes aus Schritt 2, 15-30°C, 1-5 min

Meist wird hier eine 20-40%ige Salpetersäure verwendet. Bei Restriktion gegen Nitrat kann das Produkt SurTec 495 verwendet werden.

Zinkatbehandlung

Raumtemperatur, 0,5-5 min, eventuell leichte Luft- oder Badbewegung

Bei schwieriger zu behandelnden Aluminiumlegierungen und bei besonders hohen Qualitätsanforderungen kann eine doppelte Zinkatbehandlung durchgeführt werden. Hierzu wird die erste Zinkatschicht in Salpetersäure entfernt (vorzugsweise in einem separaten Becken speziell zum Ablösen der ersten Zinkatschicht), dann wird die Aluminiumoberfläche ein zweites Mal in der Zinkatbeize behandelt. Die zweite abgeschiedene Zinkatschicht ist haffester, feiner kristallin und bedeckt die Oberfläche dichter.

2.3 Spültechnik

Vor der Zinkatbeize muss besonders gut gespült werden, damit möglichst wenig Säure aus der Dekapierung eingeschleppt wird, die sonst die Abscheidungsqualität beeinträchtigen kann.

Der pH-Wert der Spüle nach der Zinkatbeize sollte bei pH 7-11 liegen. Bei Werten darüber und darunter wird die Zinkatschicht angegriffen. Um Ausfällungen von Calciumhydroxid auf der Oberfläche zu vermeiden, sollte entsalztes Wasser verwendet werden.

2.4 Anschließende Beschichtungen

Kupfer

Das cyanidische Kupferverfahren SurTec 861 lässt sich am einfachsten direkt auf die Zinkatschicht abscheiden. Die zu behandelnden Teile sollten nicht länger als 10 s stromlos im Bad sein und bei 0,5-0,8 A/dm² beschichtet werden.

Beim cyanidfreien Kupferverfahren SurTec 864 müssen die Teile unter Strom in das Bad eingefahren werden, um eine amorphe Sudabscheidung von Kupfer zu vermeiden.

Nickel

Bei den Nickelverfahren SurTec 854, SurTec 855, SurTec 857 und Watts-Nickel sollten die Teile unter Strom in das Bad eingebracht werden. Durch den relativ niedrigen pH-Wert der Nickelbäder kann sich sonst die Zinkatschicht auflösen. Dadurch kann die Haftung der Nickelschicht verringert werden, und gelöstes Zink kann im niedrigen Stromdichtebereich zu einer fehlerhaften Nickelabscheidung führen. Zur Vermeidung dieses Fehlers sollten die Nickelbäder bei möglichst hohem pH-Wert (pH 4,5-4,8) gefahren werden.

Chrom

Dekorativchrom SurTec 871 wird auf Nickelschichten abgeschieden.

Bei Hartchrom SurTec 875 muss das zinkatbehandelte Aluminium unter Schutzspannung in das Bad eingebracht werden. Bei sehr massiven Teilen empfiehlt sich eine kurze Wartezeit, damit sich die Oberfläche der Badtemperatur anpassen kann. Bei höheren Chromsäuregehalten (> 250 g/l) ist das Prozessfenster für die Beschichtung größer. Da sich mit der Zeit Zink im Chrombad anreichert, sollte ein Kationen-Austauscherharz installiert sein, mit dem das Chrombad regeneriert werden kann.

2.5. Analytik und Qualitätskontrolle

Die Konzentration der Zinkatbeize wird üblicherweise durch Titration des Zinkgehaltes ermittelt und eingestellt. Qualität und Haftung der Beschichtung kann durch verschiedene zerstörende Tests überprüft werden. Damit keine Kundenteile zerstört werden müssen, können Testbleche zusammen mit der Kundenware beschichtet und anschließend geprüft werden.

Folgende Tests dienen der Qualitäts- und Haftungskontrolle:

Sägetest

Das beschichtete Teil wird durchgesägt. Verschärft wird der Test, indem auf die (evtl. verkupferte) Zinkatschicht Nickel 100-250 µm dick abgeschieden wird. An der Schnittkante wird die Haftfestigkeit der Beschichtung überprüft. Die Schnittkante sollte glatt sein und die aufgebrauchte Beschichtung beim Zersägen nicht ausreißen.

Schlagtest

Durch Schlagbelastung (Hammer) wird eine schnelle Verformung der Oberfläche bewirkt, und die Haftfestigkeit der Schicht kann überprüft werden.

Biegetest

Die Testbleche können gebogen werden. Sowohl im Innen- als auch im Außenradius muss die aufgebrauchte Beschichtung haftfest sein.

3. SurTec 652 - Legierte Zinkatbeize

SurTec 652 ist ein cyanidfreies Beizkonzentrat zur Abscheidung einer eisenlegierten Zinkatschicht.

3.1. Badeigenschaften

SurTec 652 hat folgende Badeigenschaften:

- flüssiges Konzentrat, das zum Ansetzen der gebrauchsfertigen Zinkatbeize mit demineralisiertem Wasser verdünnt wird
- besteht aus nur einer Komponente, ist daher einfach zu handhaben, hat eine lange Badstandzeit und wird bei geringer Konzentration verwendet
- die Aluminiumoberfläche - auch von unterschiedlichsten Legierungen - wird vollständig und homogen von der Zinkatschicht bedeckt
- ein spezielles Komplexbildnersystem komplexiert die Metallionen exakt so, dass es zu einer gleichmäßigen und kontrollierten Zinkabscheidung mit ausgezeichneter Haftung kommt
- die Zinklösung ist niedrigviskos, d. h. sie benetzt die eintauchenden Teile schnell und läuft beim Ausheben gut von den Teilen ab; Verschleppungsverluste sind gering
- bewährt als Haftgrund für das anschließende Verkupfern, Vernickeln, Verchromen und Verzinken; die Standzeit beträgt bis zu 40 m²/l

3.2 Schichteigenschaften

Dicke und Struktur der abgeschiedenen Zinkatschicht beeinflussen entscheidend Haftung und Qualität der nachfolgenden Beschichtungen.

Durch SurTec 652 werden folgende Schichteigenschaften gewährleistet:

- aus SurTec 652 wird eine mit hohem Eisengehalt legierte Zinkatschicht abgeschieden
- die Schicht ist dick genug, damit sich die elektrolytische Folgeschicht richtig abscheiden und verankern kann
- die Schicht ist nicht zu dick, damit nicht zu große und übereinander gelagerte Zinkkristallite entstehen (sekundäres Kristallwachstum), deren Berührungsflächen eine Schwachstelle darstellen; außerdem können Hohlräume entstehen, die Herde für spätere Korrosion sind; entstehende Korrosionsprodukte drücken die darüber liegende Beschichtung weg
- die optimal abgeschiedene Zinkatschicht ist grau und leicht fleckig; sie ist wischfest, sehr dicht, feinkristallin, hat ein Schichtgewicht von etwa 5-25 mg/dm² und eine Dicke von ca. 100-400 nm
- die gebildete Zinkatschicht ist haftfest und die anschließende Beschichtung lässt sich gut abscheiden
- die Zinkatschicht ist durch die Mitabscheidung von Eisen edel und beständig und löst sich beim Eintauchen in das nachfolgende Beschichtungsbad nicht zu schnell ab, bzw. die Sudabscheidung aus dem Beschichtungsbad wird unterdrückt
- die Zinkatschicht besitzt schon nach einmaliger Behandlung in der Zinkatbeize eine hervorragende Qualität

Im Folgenden ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer zinkatbehandelten Aluminiumoberfläche dargestellt. Gut erkennbar ist die gleichmäßige und feinkristalline Zinkabscheidung, auch in Vertiefungen und um die siliciumreichen Phasen der Aluminiumlegierung.

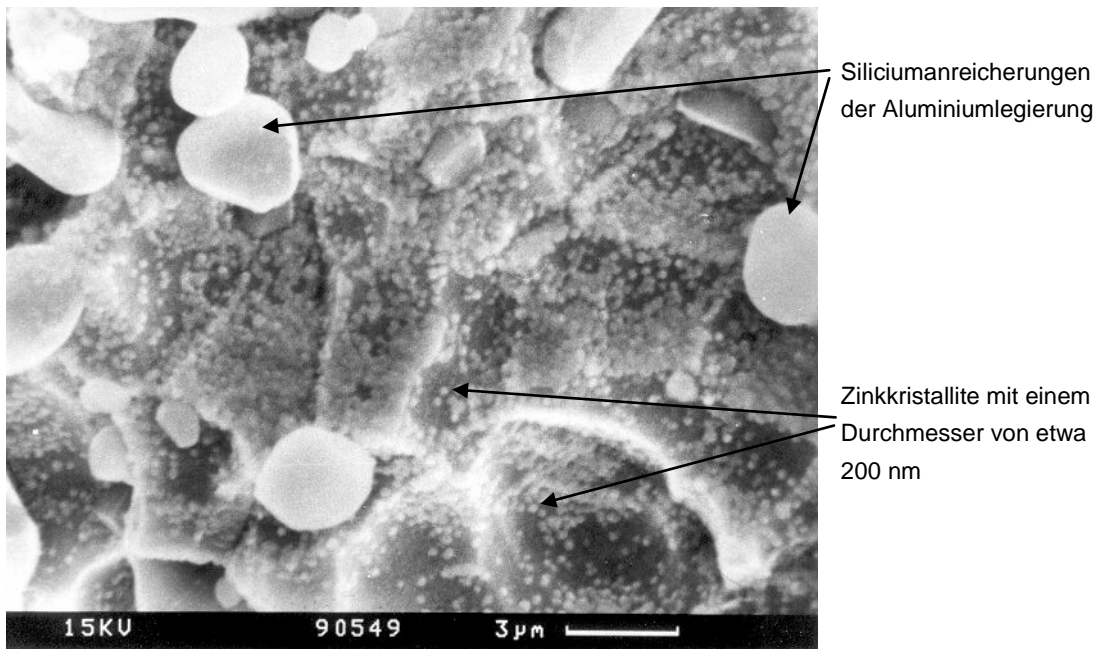


Abb. 1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer SurTec 652-Zinkschicht auf der Aluminiumlegierung AlSi12CuMgNi

3.3. Die Zinkatbeize SurTec 652 im Test

Standzeit

Um Standzeit und Prozesssicherheit zu prüfen, wurden Langzeitversuche durchgeführt.

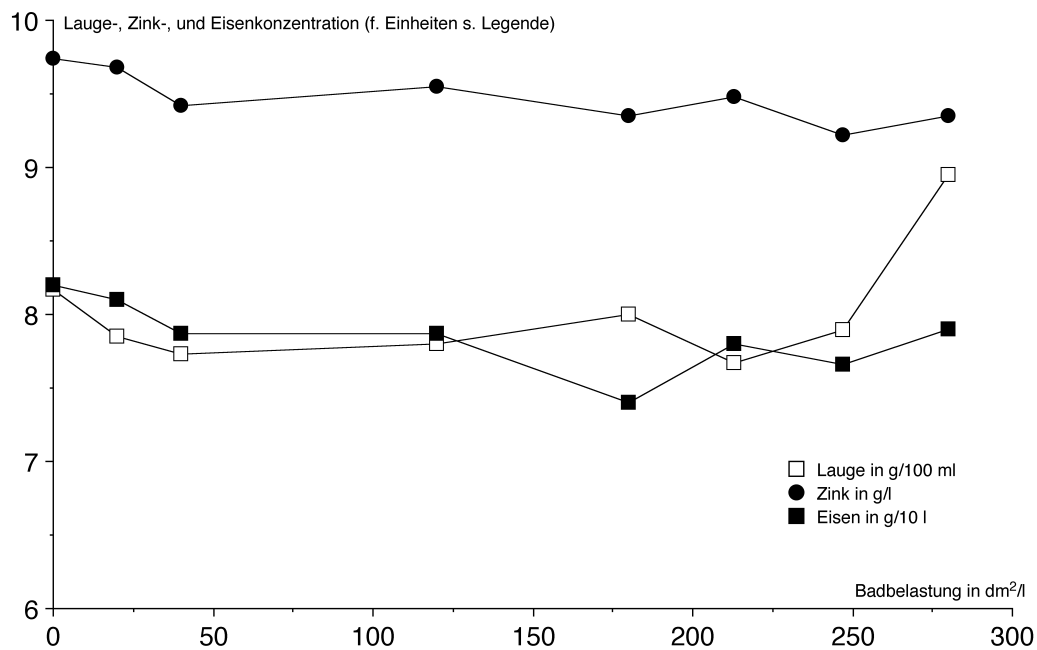


Abb. 2: Langzeitversuch, Entwicklung der Badzusammensetzung über die Badbelastung

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 (siehe Abb. 2).

Die Gehalte an Zink und Eisen blieben konstant. Zink und Eisen wurden gleichmäßig verbraucht und durch Zugabe des Einkomponentenproduktes SurTec 652 im richtigen Verhältnis zueinander nachdosiert. Konstante Bedingungen konnten eingestellt werden. Die leichten Schwankungen in der Laugekonzentration sind normal und haben keine Auswirkung auf die Qualität der Zinkatbehandlung.

Gleichzeitig wurden Testbleche in der Zinkatbeize beschichtet, und die Schicht per EDX untersucht. In Abbildung 3 ist der Gewichtsanteil an Zink und Eisen auf der Legierung AISi12CuMgNi als Funktion der Badbelastung dargestellt.

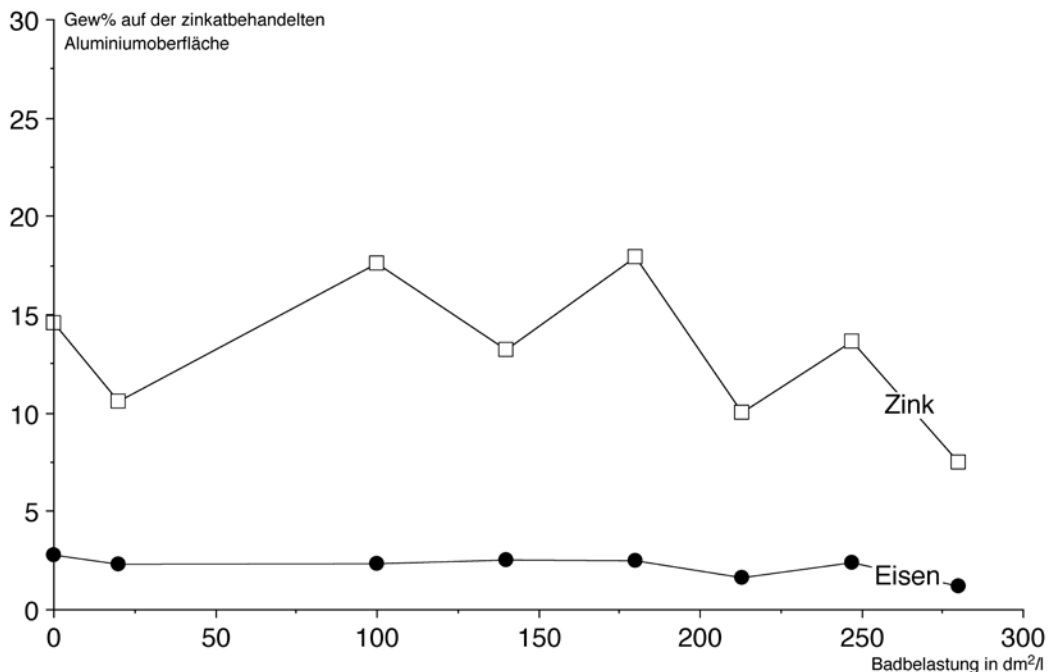


Abb. 3: Langzeitversuch, Zusammensetzung der Zinkatschicht auf Legierung AISi12CuMgNi - EDX-Messung

Wie auf der Abbildung zu erkennen, zeigte das System eine hohe Stabilität mit geringen Konzentrationsschwankungen, die auch bedingt durch Rauigkeiten der Oberfläche und Messwertschwankungen waren.

Auswirkung von Schwankungen in der Badzusammensetzung

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 % abweichend vom Normalansatz variiert wurden.

Abbildung 4 stellt die Ergebnisse des Versuches dar, der bei der Fa. MAHLE GmbH in Stuttgart durchgeführt wurde. Im ersten Feld sind hierbei die Werte für den Standardansatz aufgeführt.

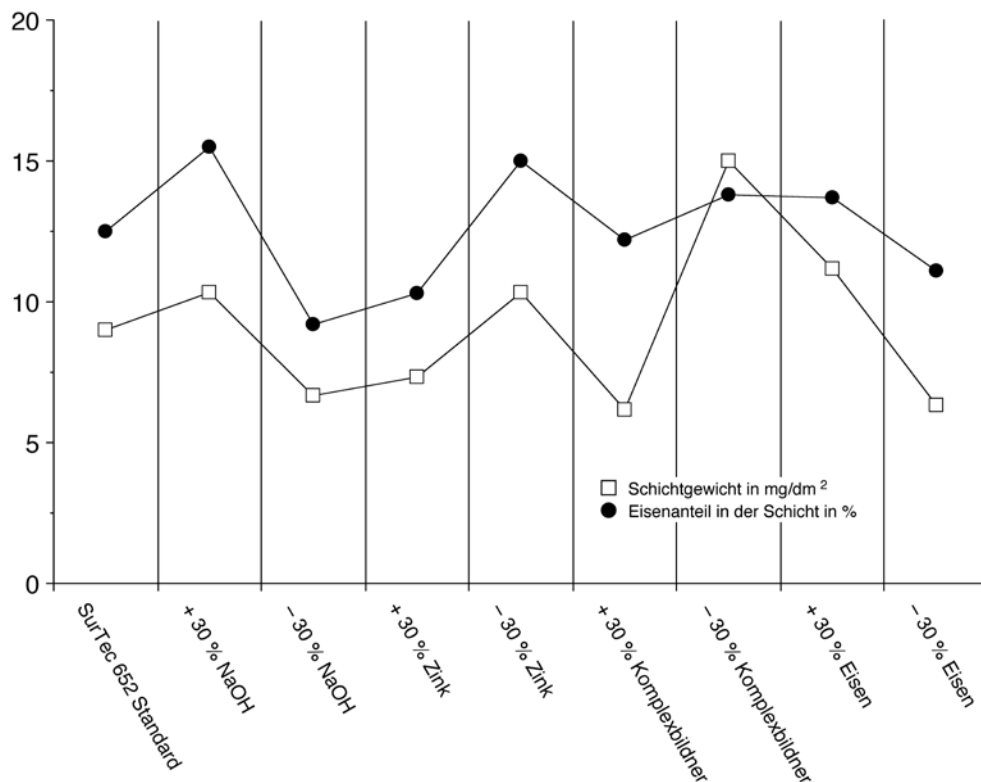


Abb. 4: Schichtgewicht und Eisenanteil als Funktion der Inhaltsstoffe

Folgende Tendenzen sind in der Graphik zu erkennen:

- höhere Hydroxidgehalte führen zu geringfügig höheren Schichtgewichten und umgekehrt
- erhöhte Zinkgehalte (und damit im Verhältnis geringere Hydroxidkonzentrationen) verringern das Schichtgewicht und umgekehrt
- steigende Konzentration an Komplexbildner verlangsamt die Abscheidung und umgekehrt
- höhere Fe-Konzentrationen führen zu höheren Schichtgewichten und umgekehrt

Trotz dieser starken Variationen (je +/- 30 %) arbeitete die Zinkatbeize stabil und lieferte konstant gute Schichtqualitäten.

4. Zusammenfassung

Die aus der cyanidfreien Legierungs-Zinkatbeize SurTec 652 abgeschiedenen Zinkatschichten, auch auf hochlegiertem Aluminium, sind feinkristallin, dicht und haftfest. SurTec 652 arbeitet auch bei hoher Badbelastung stabil, mit gleichbleibender Qualität und hat hohe Standzeiten von bis zu 40 m²/l.

Das Verfahren besteht aus nur einer Komponente, die so konzipiert ist, dass sich die Inhaltsstoffe gleichmäßig verbrauchen und im richtigen Verhältnis nachdosiert werden. Die Zinkatbeize lässt sich daher einfach und prozesssicher kontrollieren und nachdosieren.