

Prozeßfähigkeit in der Galvanotechnik am Beispiel der Chromitierung

Patricia Preikschat, Dr. Rolf Jansen, Mathias Opper
SurTec Deutschland GmbH • 64673 Zwingenberg

Themen

- Einleitung
- Prozeßfähigkeit und Fließgleichgewicht
- Maßnahmen für die Prozeßfähigkeit
- Chromitieren
- Verzinken
- Reinigen
- sonstige Prozeßstufen

- Die Galvanotechnik besitzt mit ihren stromgetriebenen Vorgängen, den zahlreichen aufeinanderfolgenden Behandlungsstufen und den vielfältigen Konzentrationen ungleich mehr Parameter als eine mechanische Bearbeitung oder die Lackiertechnik.
- Dennoch ist Galvanotechnik keine „Alchemie“ – auch chemisch-galvanische Prozesse können sicher betrieben werden.
- In chemischen Reaktionen werden Ausgangsstoffe (Edukte) zu Produkten umgesetzt; dabei ist das Reaktionsprodukt abhängig von der Konzentration der Edukte sowie von den Reaktionsbedingungen wie Milieu, Temperatur, Druck und elektrochemischen Potentialen.
- Erschwerend kommt hinzu, daß Konzentrationen und Bedingungen bei technischen Prozessen häufig ortsabhängig sind und durch Diffusion, Migration und Konvektion beeinflusst werden.

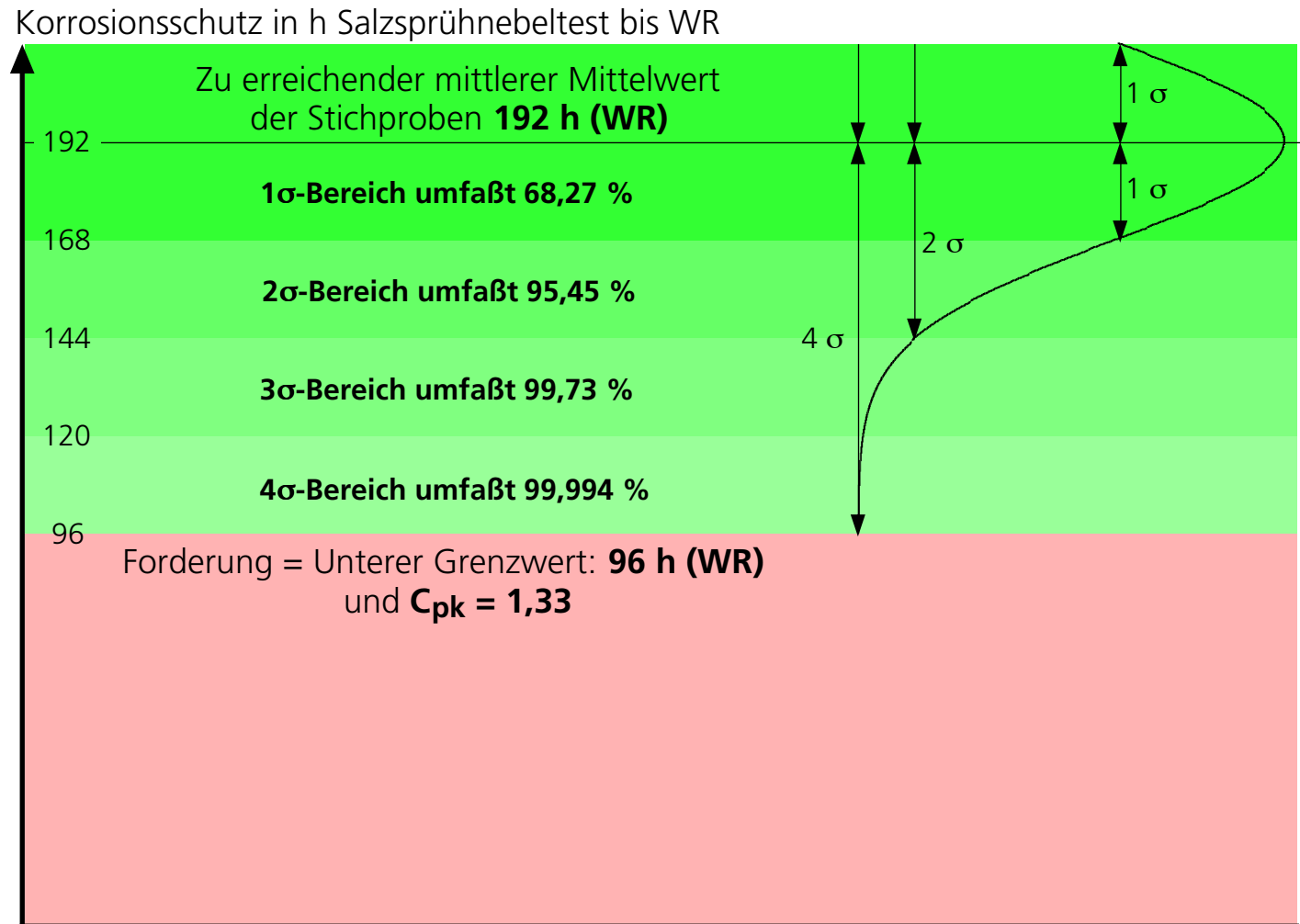
- Ein Prozeß gilt als beherrscht, wenn sich die Verteilung seiner Merkmale nicht oder nur in bekannten Grenzen ändert.
- Ein Prozeß gilt als fähig, wenn er Produkte liefern kann, die die Qualitätsforderungen erfüllen, d.h. der Prozeß nahezu keinen Ausschuß liefert.
- Es gibt Tendenzen in der Automobilindustrie, einen Prozeßfähigkeitnachweis auch von Beschichtungsprozessen zu fordern, z.B. über einen Prozeßfähigkeitsindex C_{pk} von 1,33.

$$C_{pk} = \frac{\bar{X} - UGW}{3 \cdot \hat{\sigma}} \geq 1,33 \quad \Rightarrow \quad \bar{X} - UGW \geq 4 \cdot \hat{\sigma}$$

- Dies bedeutet, die gemittelten Mittelwerte aller Stichproben müssen mit 4facher Standardabweichung über dem unteren Grenzwert liegen.

■ Beispiel 1:

Der untere Grenzwert (*UGW*) sei 96 h bis Erstangriff im Salzsprühnebel und der Schätzwert für die Standardabweichung der Grundgesamtheit $\hat{\sigma}$ sei 24 h. Zum Nachweis der Prozeßfähigkeit muß der arithmetische Mittelwert der Mittelwerte der Stichproben $4 \times 24 \text{ h} = 96 \text{ h}$ über dem unteren Grenzwert liegen. D.h., im Schnitt muß ein Korrosionsschutz von $96 + 96 = 192 \text{ h}$ erreicht werden.



■ **Beispiel 2:** *UGW* = 96, $\hat{\sigma}$ = 6 h – d.h. im Schnitt ist $96 + 24 \text{ h} = 120 \text{ h}$ zu erreichen.

- Die Forderung nach einem Prozeßfähigkeitsindex C_{pk} von 1,33 bedeutet im Klartext also:
„Liefert uns die Teile mit einem garantierten maximalen Ausschuß von 6 je 100000 Stück.“
- Daraus folgt unmittelbar, daß nur statistische Methoden zur Überprüfung dieser Forderung in Frage kommen, es sei denn der Lieferant ist in der Lage und bereit eine Endkontrolle an allen Teilen vorzunehmen – im Beispiel also von 100000 Stück, um die 6 Ausschußteile zu finden.
- Die Bestimmung des Prozeßfähigkeitsindex C_{pk} ist eine solche statistische Methode.
- In den Beispielen wurde allerdings davon ausgegangen, daß das Merkmal Korrosionsschutz normalverteilt ist. Das ist nicht notwendigerweise der Fall. Beispielsweise ist das Merkmal Schichtdicke üblicherweise nicht normalverteilt, denn es gibt eine absolute untere Grenze (0).
- Zunächst muß also die tatsächliche Häufigkeitsverteilung für jedes einzelne Merkmal ermittelt werden, bevor ein Prozeßfähigkeitsindex Grundlage von Liefervereinbarungen werden kann.
- **Unabhängig davon, ist es aber in jedem Fall sinnvoll, den Schätzwert für die Standardabweichung der Grundgesamtheit $\hat{\sigma}$ klein zu halten!**

...durch mathematische und sonstige Kniffe beim Korrosionstest:

- $\hat{\sigma}$ ergibt sich aus dem Mittelwert der Standardabweichungen der Stichproben \bar{s} dividiert durch einen von der Stichprobengröße n abhängigen Korrekturwert a_n .

Beispiele für $\bar{s} = 18$ h:

$n = 2$	$\Rightarrow a_n = 0,789$	$\Rightarrow 4 \times \hat{\sigma} = 4 \cdot 18 / 0,789 =$	91,3 h
$n = 4$	$\Rightarrow a_n = 0,921$	$\Rightarrow 4 \times \hat{\sigma} = 4 \cdot 18 / 0,921 =$	78,2 h
$n = 6$	$\Rightarrow a_n = 0,952$	$\Rightarrow 4 \times \hat{\sigma} = 4 \cdot 18 / 0,952 =$	75,6 h
$n = 8$	$\Rightarrow a_n = 0,965$	$\Rightarrow 4 \times \hat{\sigma} = 4 \cdot 18 / 0,965 =$	74,6 h
$n = 10$	$\Rightarrow a_n = 0,973$	$\Rightarrow 4 \times \hat{\sigma} = 4 \cdot 18 / 0,973 =$	74,0 h
$n = 100$	$\Rightarrow a_n = 0,999$	$\Rightarrow 4 \times \hat{\sigma} = 4 \cdot 18 / 0,999 =$	72,0 h

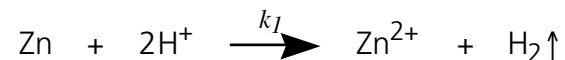
- ① **Stichprobengröße beim Korrosionstest möglichst groß wählen!**
- ② **Korrosionstest einer Stichprobe SOFORT abbrechen, wenn $C_{pk} \geq 1,33$ erfüllt ist!**
(Auch Ausreißer nach oben machen $\hat{\sigma}$ unnötig groß.)
- ③ **Salzsprühschrank warten und Test immer vom selben Mitarbeiter durchführen lassen!**

...durch Konstanthalten möglichst aller Prozeßbedingungen und Einstellung eines **Fließgleichgewichts** = stationärer Zustand bei den Konzentrationen.

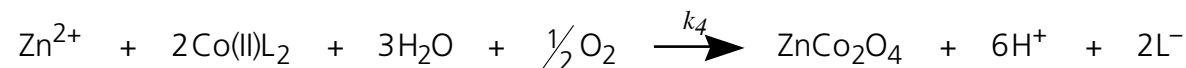
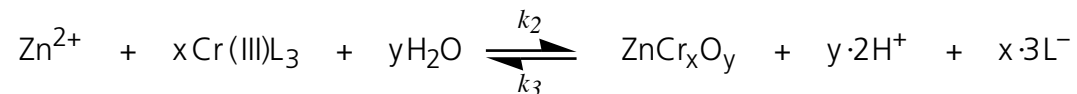
Beispiel Chromitierungsprozeß

- Die Chromitierungslösung besteht im wesentlichen aus komplexgebundenem Chrom(III) und Cobalt(II) sowie Natriumnitrat bei einem pH-Wert von 1,8-2,0.
- Die eingetauchte Zinkoberfläche reagiert chemisch mit dieser Lösung und wird dabei in eine Chromitierungsschicht konvertiert:

I elementares Zink geht durch Säureangriff in Lösung:



II und fällt zusammen mit Chrom(III) und Cobalt als Zinkchromoxid bzw. Zinkcobaltoxid (Rinmanns Grün) auf der Zinkoberfläche aus:



Stoff	Prozeßbedingte Veränderungen
<i>reguläre Badbestandteile</i>	
Chrom(III)	- Schichtbildung (Reaktionen II) - Verschleppung
Cobalt(II)	- Schichtbildung (Reaktionen II) - Verschleppung
Komplexliganden L	- Verschleppung - Ausfällung zusammen mit Zink
Säuregehalt (pH-Wert)	- Zinkauflösung (Reaktion I) + Schichtbildung (Raktionen II) + Fremdmementfernung mit Ionenaustauscher
Natriumnitrat	- Verschleppung
<i>Fremdstoffe</i>	
Zink	+ Zinkauflösung (Reaktion I) - Verschleppung - Ausfällung zusammen mit L
Eisen	+ Auflösung von unverzinkten Oberflächen - Verschleppung - Entfernung mit Ionenaustauscher
Fremdmetalle (Cu, Pb, ...)	+ Auflösung von unverzinkten Oberflächen - Verschleppung - Ionenaustauscher

Veränderungen nach Einfluß sortiert:

- ❶ Verschleppung
- ❷ Zinkauflösung
- ❸ Schichteinbau
- ❹ Kontamination mit Eisen und anderen Fremdmetallen

Gegenmaßnahmen:

- ❶ Spülwasserrückführung
<http://Chromitierung.SurTec.com/Berechnung/>
- ❷ Zinkausfällung
- ❸ Dosierung
- ❹ Ionenaustausch

Auslegung SurTec 680

Adresse: <http://Chromitierung.SurTec.com/Berechnung/GestellIS.html>

SurTec® 680
Auslegung einer Chromitierungsstrecke
in einer Gestellverzinkungsanlage mit 3 Spülbädern

Berechnung durchführen Zurücksetzen

Technische Eingabedaten

Warenträgerdurchsatz: 1000 kg/h
 Warenmaterial: Stahl

Warendurchsatz: 4000 kg/h

Verschleppung: 20 l/h

Frischwasser Spritzregister: 0 l/h

Frischwasser ü. Spritzregister 0: 0 l/h

Aussen-temperatur: 20 °C

Chromgehalt: 10 g/l

Temperatur: 65 °C

max. zulässiger Chromgehalt: 0,1 g/l

Zulauftemperatur: 17 °C

Abwasserhaushalt: Abwasser aus Spülbad 3

Abmessungen der Arbeitswannen:
 1,5 m in Tiefe/Badpegel, 0,75 m in Breite, 3,5 m in Länge

\dot{V} : Volumenstrom
 \dot{Q} : Wärmestrom
 A: Ausschleppung
 V: Verdampfung
 T: Teile/Träger
 R: Rückführung
 W: Wandung

Berechnungsergebnisse

Adresse: <http://Chromitierung.SurTec.com/Calculation.acgi>

Technische Ergebnisse

Badvolumen	3938 l
natürliche Verdampfung im Chromitierungsbad	17,9 l/h
Verdampfung in Spülbad 1	8,4 l/h
Verdampfung in Spülbad 2	5,4 l/h
Verdampfung in Spülbad 3	3,6 l/h
Frischwasserdurchfluß Spritzregister über Chromitierung	0,0 l/h
Rückführung in die Chromitierung aus Spülbad 1	17,9 l/h
Durchfluß Spritzregister über Spülbad 1 (Rückführung aus 2)	26,3 l/h
Durchfluß Spritzregister über Spülbad 2 (Rückführung aus 3)	31,7 l/h
Frischwasserdurchfluß Spritzregister über Spülbad 3	116,7 l/h
Chromkonzentration in Spülbad 1	8,94 g/l
Chromkonzentration in Spülbad 2	3,86 g/l
Chromkonzentration in Spülbad 3	0,39 g/l
ausgeschleppte Chromkonzentration nach dem letzten Spritzregister	0,10 g/l
notwendige Verjüngung von Spülbad 3 (Abwasser)	81,3 l/h
Temperatur in Spülbad 1	49,2 °C
Temperatur in Spülbad 2	39,5 °C
Temperatur in Spülbad 3	30,8 °C
Benötigte Heizleistung	39,4 kW

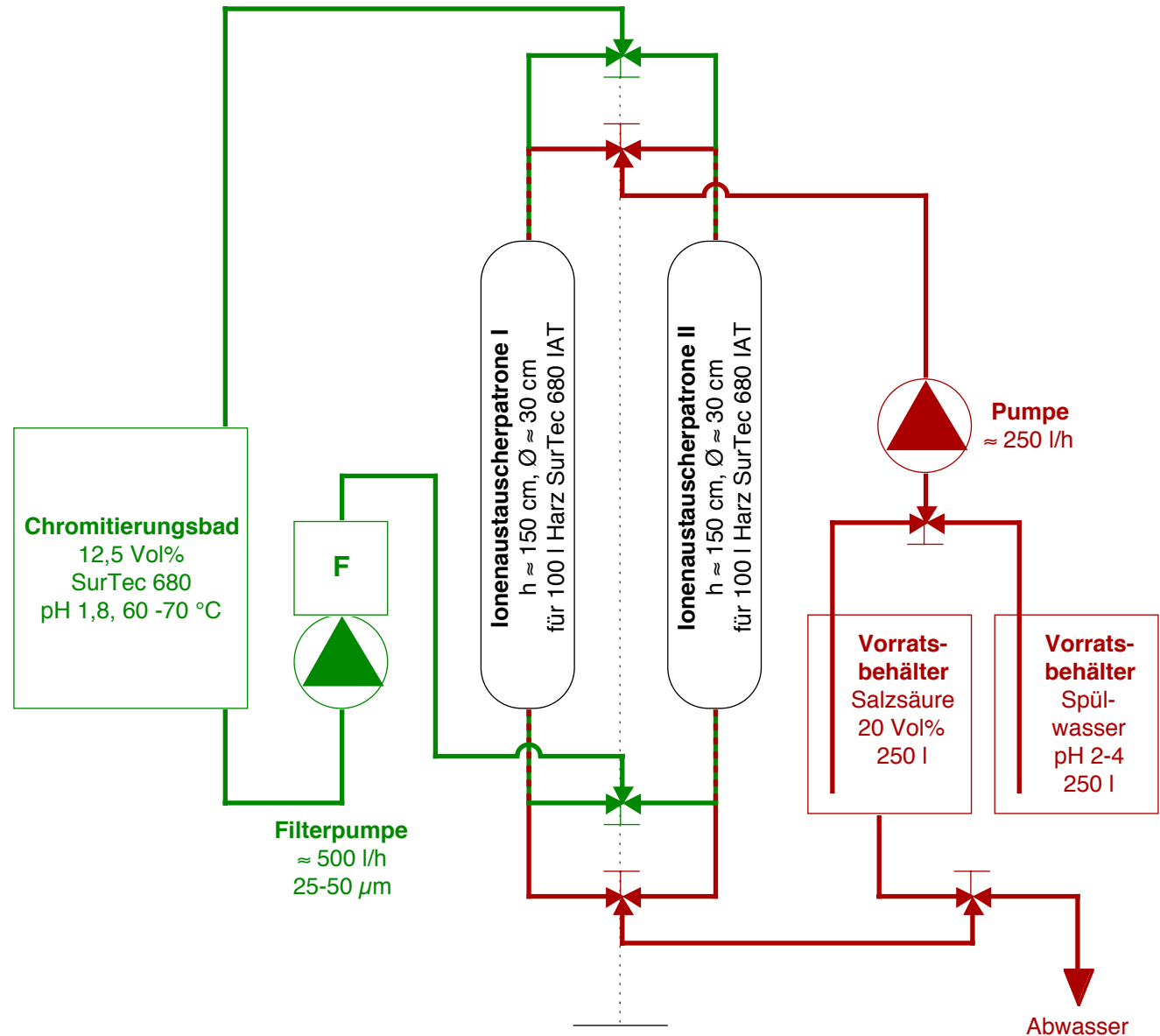
Wirtschaftlichkeit

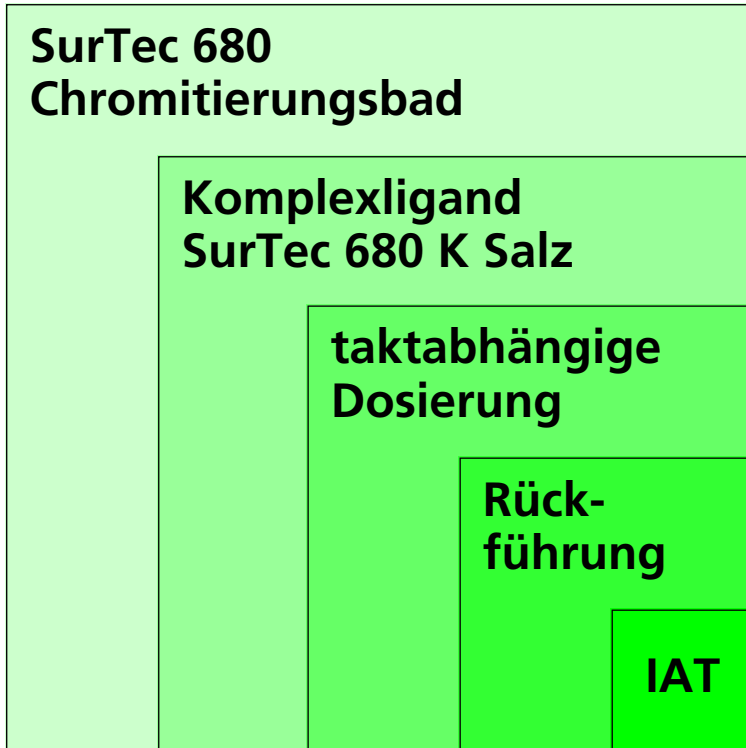
Standzeit der Chromitierung	3600 h	
Ansatzmenge-Kosten SurTec 680 (inklusive aller Spülbäder)	1674 kg	15999 €
Verbrauch SurTec 680 (Ansatz anteilig)	0,465 kg/h	4,444 €/h
Schichteinbau SurTec 680 (ca. 75 mg Cr/m ²)	0,275 kg/h	2,628 €/h
Verlust SurTec 680 durch Verschleppung	0,037 kg/h	0,350 €/h
Verlust SurTec 680 durch Verjüngung von Spülbad 3	0,583 kg/h	5,577 €/h
Verbrauch SurTec 680 K Salz zur Zinkfällung (ca. 14 g/lm ²)	2,800 kg/h	21,756 €/h

- Die dreiwertige Chromitierung trägt 0,5 bis 1 μm von der Zinkschicht ab. Bei einer sechswertigen Gelbchromatierung liegt der Zinkabtrag bei etwa 0,5 μm .
- Bei 100 m^2 Warenoberfläche je Stunde und einem Badvolumen von 1500 l bedeutet das, daß der Zinkgehalt im Chromitierungsbad um bis zu 0,5 g/l je Stunde steigt.
- Zink konkurriert im chemischen Gleichgewicht mit Chrom(III) und Cobalt(II) um den Komplexliganden L, so daß mit steigendem Zinkgehalt immer weniger L für Cr und Co übrigbleibt.
- Die erzeugten Chromitierungsschichten werden in zunehmendem Maße schlierig, milchig und schließlich stumpf.
- Wenn man aber den Komplexliganden L in dem Maße nachliefert, in dem sich das Zink im Bad anreichert, so kann dem beschriebenen Beschichtungsfehler wirkungsvoll begegnet werden.
- Darüberhinaus ist die Verbindung ZnL_2 im Chromitierungsbad oberhalb von ca. 12-15 g/l Zn unlöslich und fällt als feines weißes Pulver aus. Die Chromitierung arbeitet bei 15 g/l Zink einwandfrei, wenn für Cr und Co genügend **L = SurTec 680 K Salz** zur Verfügung steht.

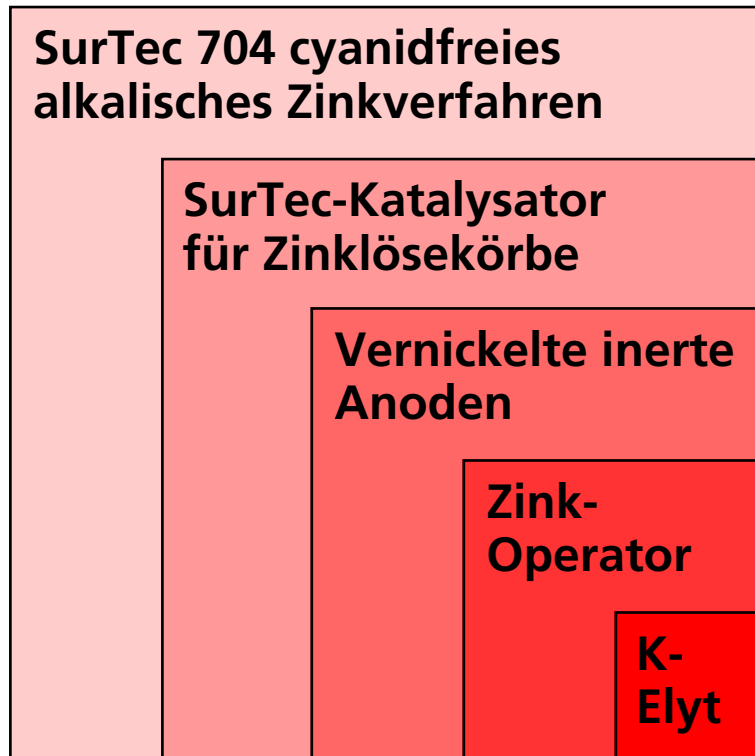
- Die einfachste Methode zur Bestimmung des Chromitierungsgehaltes ist die Photometrie bei 560 nm. Sie genügt zur Kontrolle der laufenden Produktion, sollte aber hin und wieder mittels Titration oder AAS überprüft werden.
- Durch Nachdosierung des **Chromitierungskonzentrates SurTec 680** wird Chrom(III), Cobalt(II) und der Leitelektrolyt (Natriumnitrat) im richtigen Verhältnis aufrechterhalten.
- Zur Einstellung eines stabilen Fließgleichgewichtes ist es erforderlich, das Chromitierungskonzentrat taktabhängig über eine Dosierpumpe zuzuführen. Die exakten Dosiermengen müssen an der gegebenen Anlage experimentell ermittelt werden.
- Der **Komplexligand SurTec 680 K Salz** wird analog zum Zinkanstieg in regelmäßigen Abständen in das Bad dosiert.
- Der pH-Wert steigt prozeßbedingt durch die Zinkauflösung an. Das **Zink** wird mit dem sauren Komplexliganden SurTec 680 K Salz ausgefällt und eingestellt. Dadurch ergibt sich bereits eine erste pH-Wert-Korrektur.
- Der **pH-Wert** wird schließlich temperaturkompensiert gemessen und durch Dosierung von Salpetersäure zusätzlich zum Komplexliganden SurTec 680 K Salz aufrechterhalten.

- Eisen, Kupfer und Blei führen zu Verfärbungen der Chromitierungsschichten und wirken sich mit zunehmender Konzentration negativ auf den Korrosionsschutz aus.
- Fremdmetallverunreinigungen können im Bypass am Chromitierungsbad kontinuierlich mit dem Ionenaustauscherharz **SurTec 680 IAT** beseitigt werden.

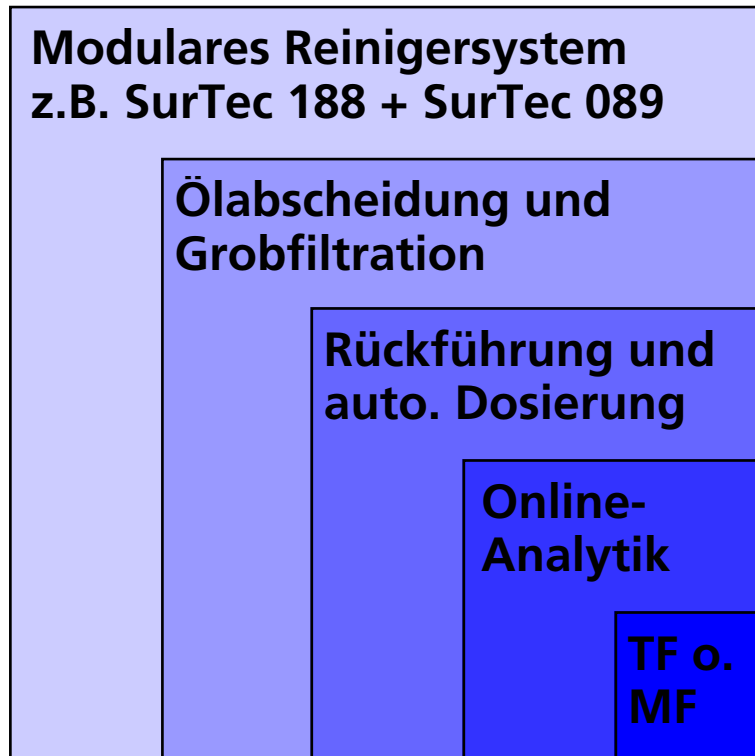




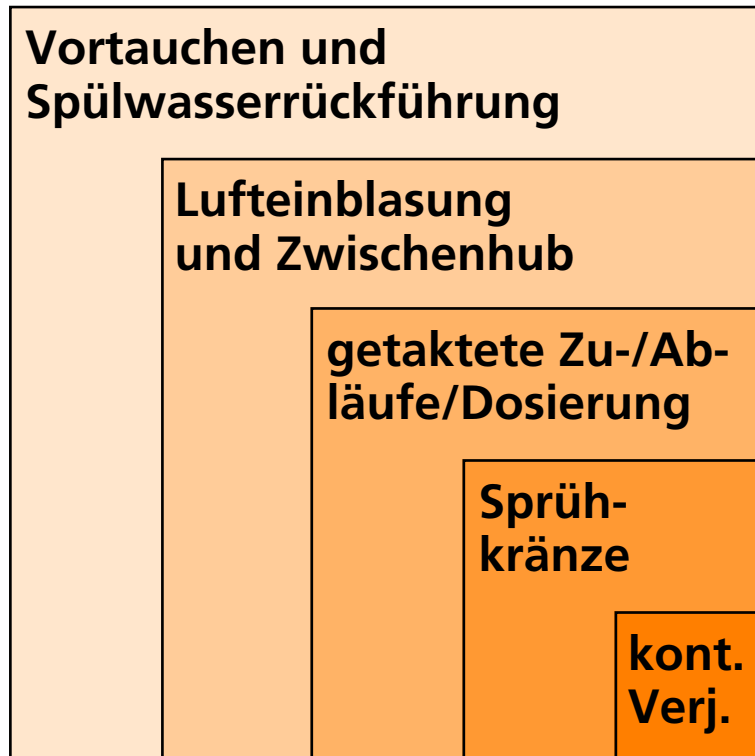
- 1** das Bad selbst (isolierte Wannen, Heizung, Chromitierungskonzentrat)
- 2** im Dauerbetrieb SurTec 680 K Salz zur Zinkausfällung
- 3** taktabhängige Dosierung für gleichbleibende Konzentration
- 4** Spülrückführung zur Verbesserung der Prozeßstabilität und der Wirtschaftlichkeit
- 5** Ionenaustauscher SurTec 680 IAT zur Entfernung von Eisen und anderen Fremdmetallen



- 1** Additivsystem SurTec 704 mit sehr guter Metallverteilung
- 2** Effektives Zinklöseabteil mit SurTec-Katalysator
- 3** Vernickelte inerte Anoden zur Verhinderung von Eiseneintrag
- 4** ZinkOperator zur automatischen elektrochemischen Prozesskontrolle
- 5** Kaliumelektrolyt mit geringer Carbonatempfindlichkeit



- 1** modulares Reinigersystem zur Vermeidung von Aufsalzungseffekten
- 2** Kontinuierliche Ölabscheidung und Grobfiltration
- 3** Rückführung und automatische Dosierung
- 4** Online-Analytik mittels Leitfähigkeitsmessung und Blasendrucktensiometrie
- 5** Tiefenfiltration bzw. Membranfiltration



- 1** Spülwasserrückführung und Vortauchen
- 2** Lufteinblasung in allen Spülbädern und Chromatierungen bzw. Zwischenhub bei Trommelanlagen
- 3** taktabhängige Zu- und Abläufe sowie Dosierung
- 4** Sprühkränze über allen Aktivbädern und Spülbädern
- 5** keine Neuansätze, auch nicht von Spülbädern!, d.h. kontinuierliche Verjüngung (Never Dump)