
SurTec® 704 ZinkOperator

Dr. Rolf Jansen und Patricia Preikschat, SurTec GmbH, Untergasse 47, 65468 Trebur

1. Einleitung
2. Prozeßparameter bei der cyanidfreien alkalischen Verzinkung
3. Elektrochemische Meßmethoden
4. Automatisierung
5. Zusammenfassung

- ▼ In galvanischen Trommel- und Gestellanlagen wird in schwachsauren, in cyanidischen alkalischen und in cyanidfreien alkalischen Elektrolyten verzinkt.
- ▼ Der cyanidfreie alkalische Elektrolyttyp ist aus ökologischer **und** ökonomischer Sicht der bevorzugte Typ. Dennoch beträgt sein Marktanteil unter 10 %.
- ▼ Das liegt vor allem an Schwierigkeiten bei der Prozeßführung, die allzu häufig zu drastischen Einbußen bei der Qualität der abgeschiedenen Zinkschichten führen.
- ▼ Die wesentlichen Leistungsmerkmale eines Zinkverfahrens werden außer durch die Zusammensetzung des Grundelektrolyten maßgeblich durch die organischen Zusätze geprägt.
- ▼ Zur Abscheidung von hochwertigen Glanzzinkschichten ist die Verwendung von organischen Zusätzen im Zinkbad unerlässlich

- Die Leistungsmerkmale und ihre Einflußgrößen sind:

Merkmale	Beziehungen	Einflußgrößen	
Metallverteilung	←	Grundzusatz	C
Glanz	←	Glanzzusatz	C
Glanztiefenstreuung	←	Zinkgehalt	C
Duktilität	←	Natriumhydroxidgehalt	C
Haftfestigkeit/Flitterbildung	←	Natriumcarbonatgehalt	S
Abscheidungsrate	←	Fremdmetalle (Eisen)	S
Stromausbeute	←	Stromdichte	P
Chromatierbarkeit	←	Temperatur	P
		Bewegung	P

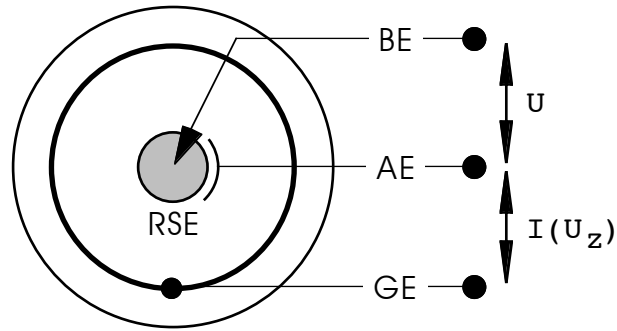
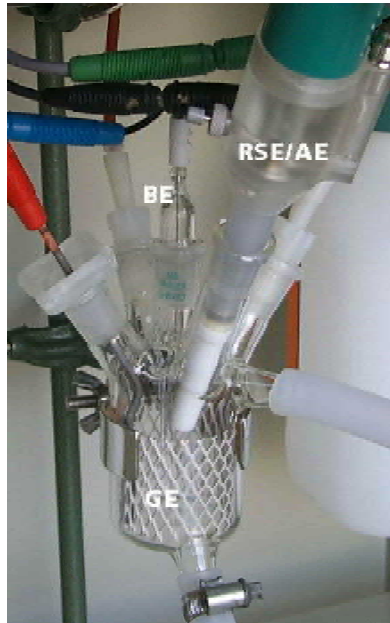
C = chemischer Parameter

P = physikalischer Parameter

S = Störfaktor

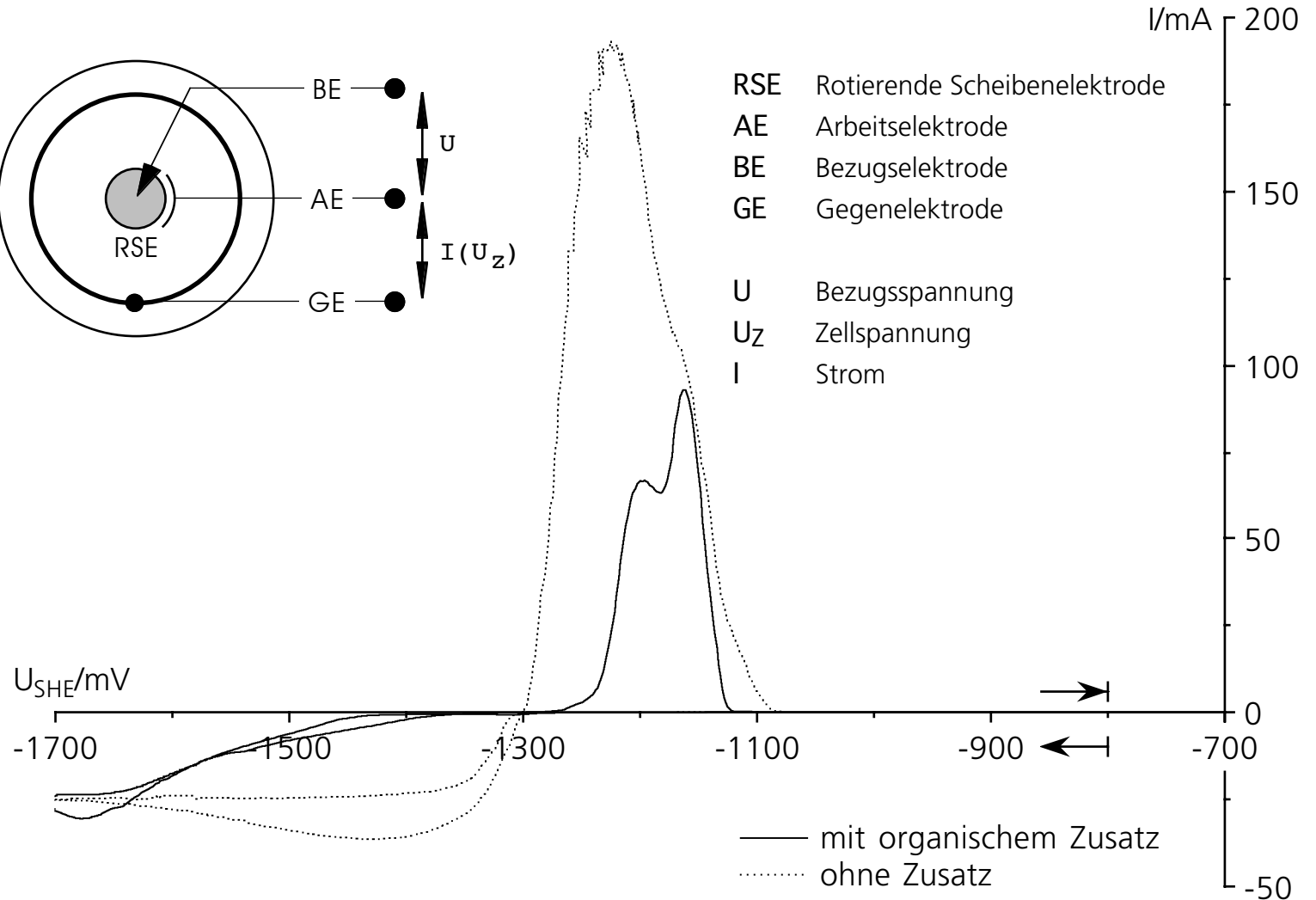
- ▼ Die physikalischen Prozeßparameter **Stromdichte, Temperatur, Bewegung** und **Zeit** lassen sich relativ einfach durch die Anlagentechnik konstant halten.
- ▼ Der Störfaktor **Fremdmetall** wird durch die Verwendung von wirklich inerten Anoden (keine Stahlanoden!) in Verbindung mit einem Zinklöseabteil ausgeschaltet.
- ▼ **Natriumcarbonat** ist erst oberhalb von 70-80 g/l ein Störfaktor. Dieser Wert wird bei konventionellen cyanidfreien alkalischen Zinkverfahren ohne Spülwasserrückführung nur selten erreicht. Durch geeignete Ausfriereinrichtungen kann er in jedem Fall unterhalb der Störgrenzkonzentration gehalten werden.

- ▼ Der **Natriumhydroxidgehalt** könnte durch Titration automatisch bestimmt werden. Natriumhydroxid geht durch Ausschleppung und Carbonatbildung verloren und wird zur Aufrechterhaltung der Elektrolytleitfähigkeit nachdosiert.
- ▼ Der **Zinkgehalt** könnte durch Titration automatisch bestimmt werden. Zink geht durch Ausschleppung und hauptsächlich durch die gewünschte Zinkabscheidung verloren und wird vorzugsweise mittels Zinklöseabteil nachdosiert.
- ▼ **Grundzusatz** und **Glanzzusatz** werden allgemein über ihre Auswirkung auf die Abscheidung (z. B. anhand von Hullzellentests) eingestellt. Hullzellentests sind jedoch nicht automatisierbar.
- ▼ Bis auf die organischen Additive lassen sich alle Prozeßparameter mit konventioneller Technik automatisch erfassen.
- **Zur Einstellung der organischen Additive müssen neue Methoden gefunden werden.**

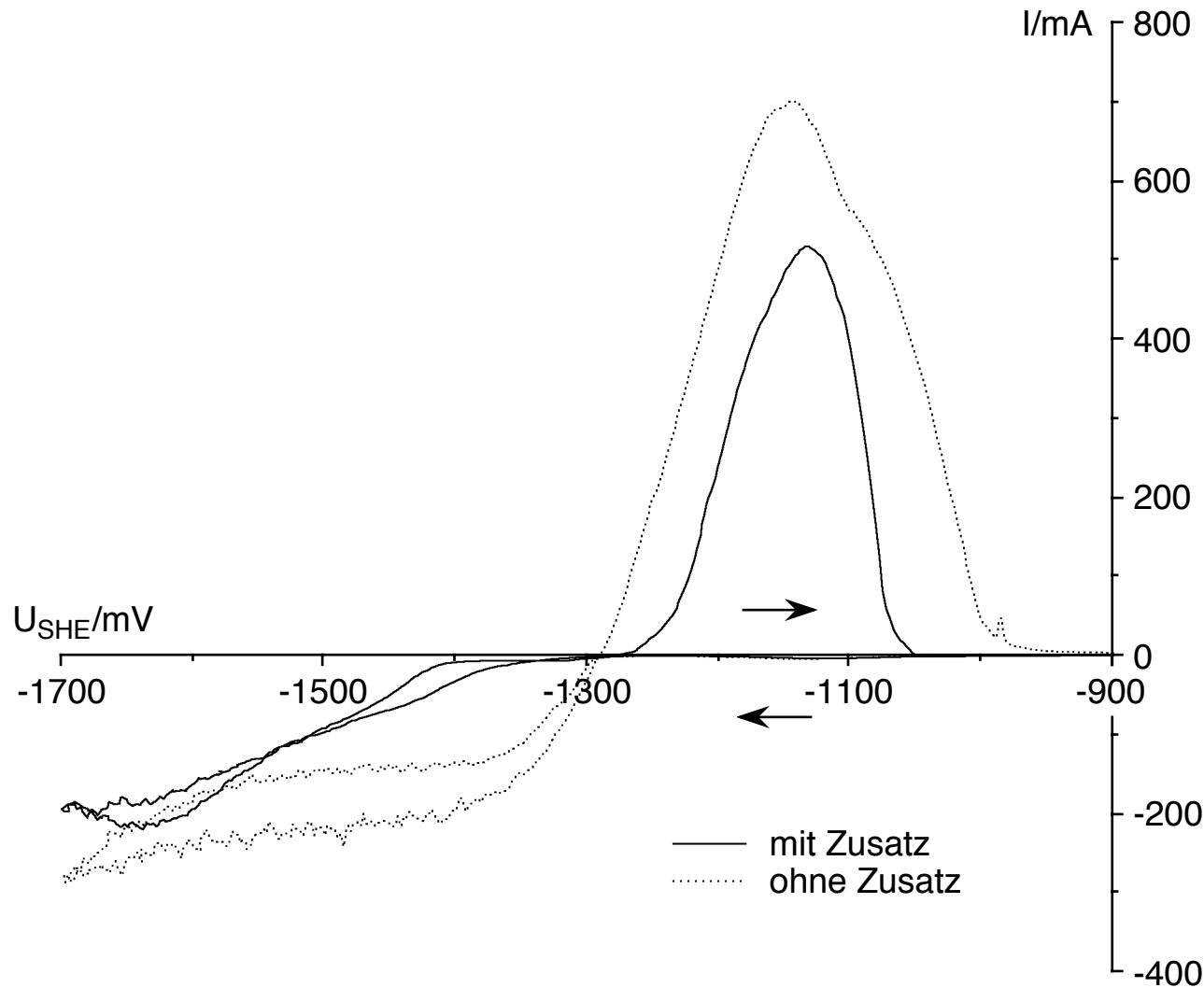


- RSE Rotierende Scheibenelektrode
- AE Arbeitselektrode
- BE Bezugselektrode
- GE Gegenelektrode

- U Bezugsspannung
- U_z Zellspannung
- I Strom



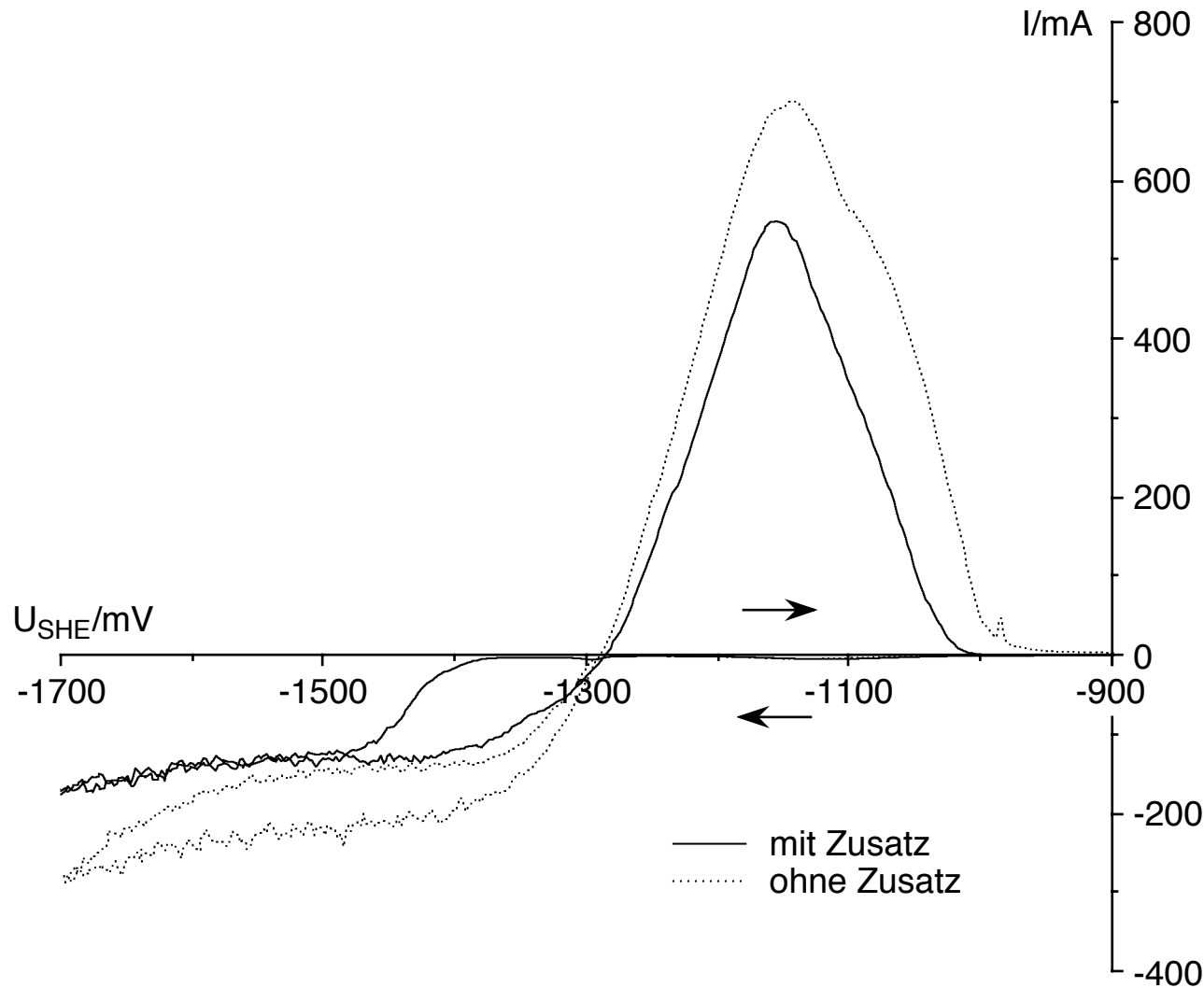
Stromspannungskurven, 20 mV/s, rotierende Au-Scheibenelektrode, 0,196 cm², 1600 U/min, cyanidfreier alkalischer Elektrolyt (10 g/l Zn, 120 g/l NaOH)



Durch Zugabe von 0,5 g/l eines wasserlöslichen **stickstoffhaltigen Polymers** wird die Stromspannungskurve im Bereich der Zinkabscheidung flacher. Der Grenzstrom wird erst bei sehr negativen Potentialen erreicht. Auch die anodische Zinkauflösung im Rücklauf wird inhibiert.

Die Substanz kommt als Grundglanzzusatz in Frage.

Stromspannungskurven, 10 mV/s, Stahlstift, 2,5 cm², cyanidfreier alkalischer Elektrolyt (10 g/l Zink, 120 g/l NaOH)

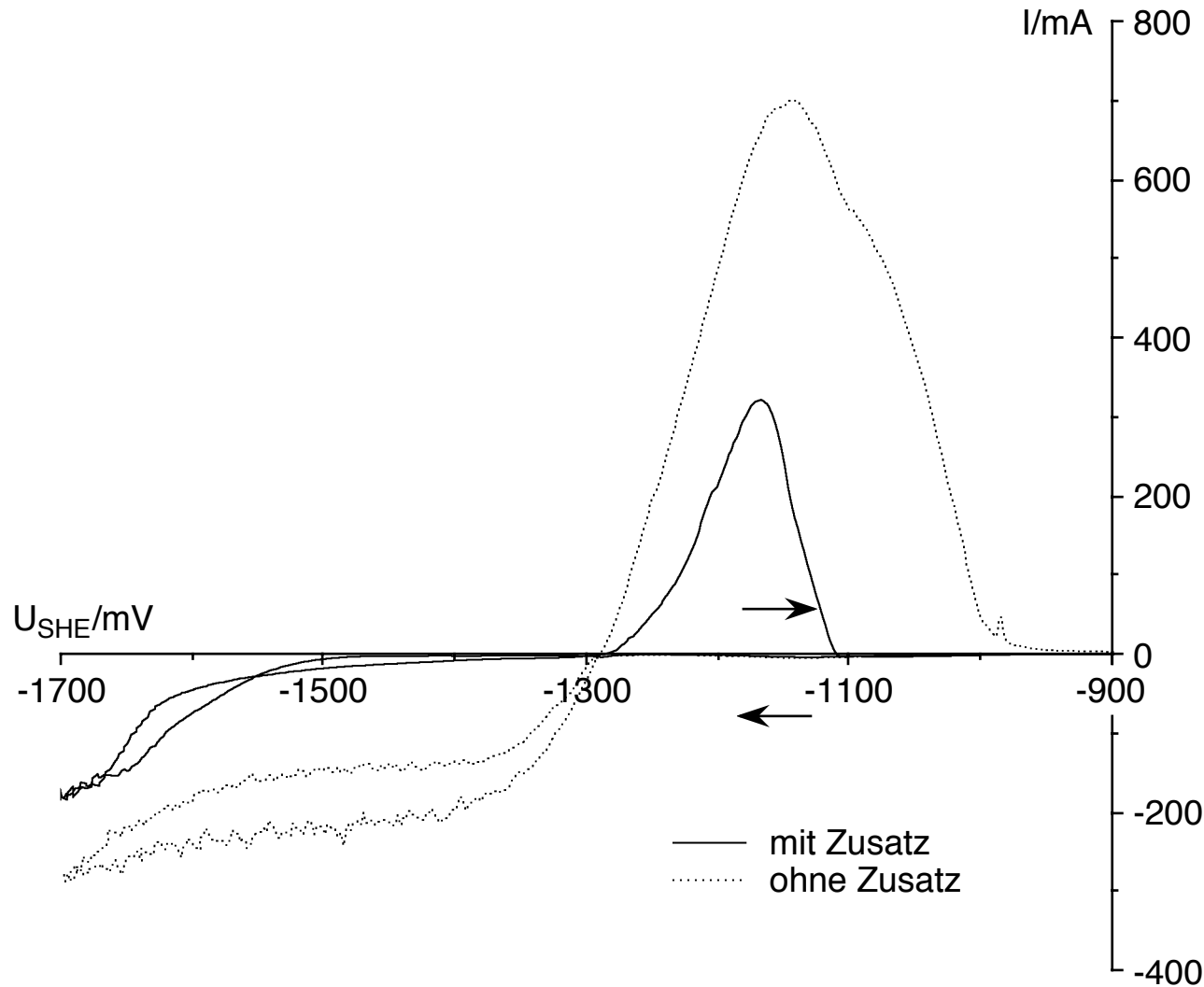


Fettalkoholethoxylate

inhibieren besonders die Keimbildung auf der zunächst noch blanken Eisenoberfläche. Nachdem sich eine deckende Zinkschicht ausgebildet hat, verläuft die Zinkabscheidung ungebremst.

Die Wasserstoffentwicklung wird behindert, und die gebildete Zinkschicht ist weniger rauh als ohne Zusatz.

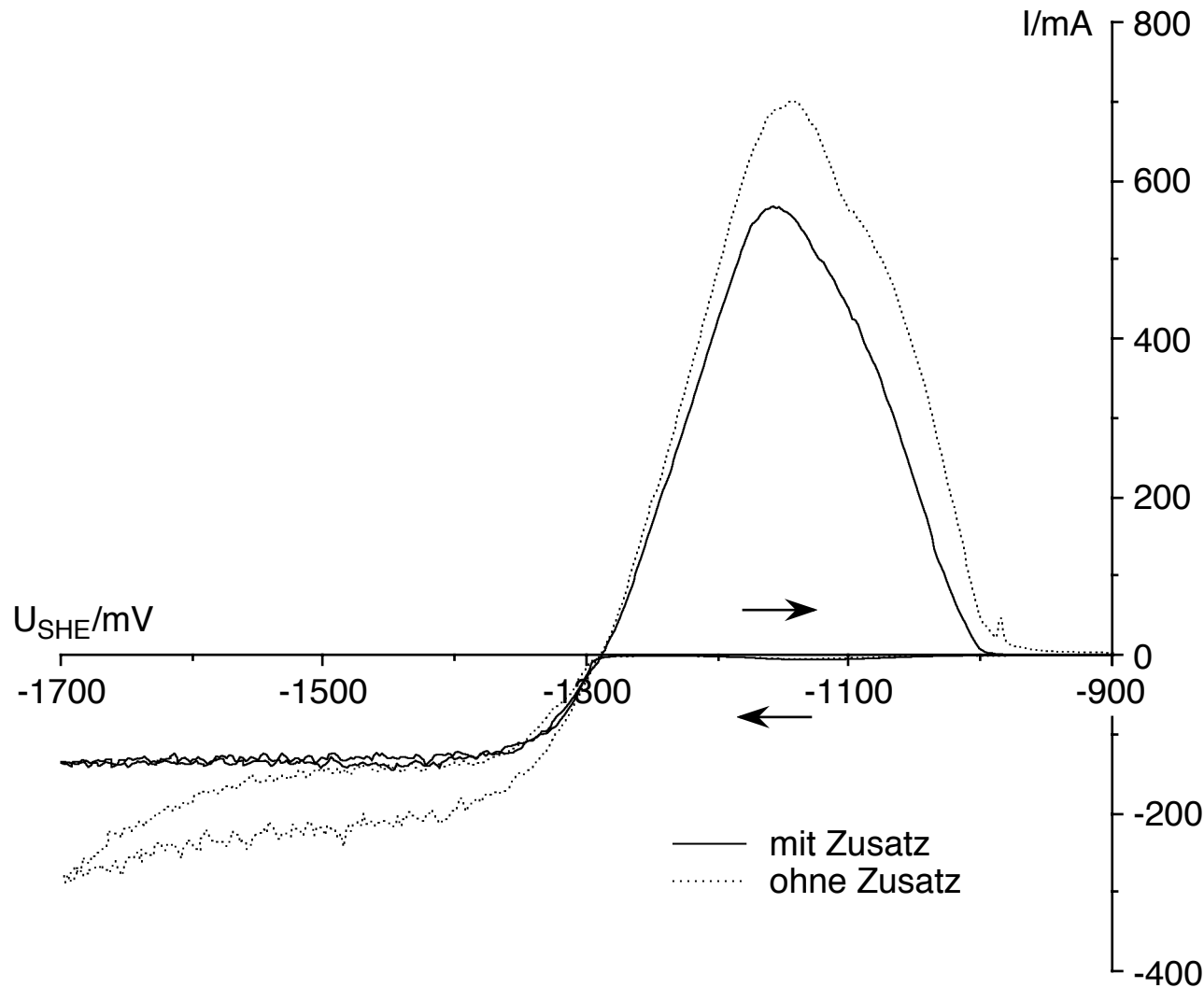
Stromspannungskurven, 10 mV/s, Stahlstift, 2,5 cm²,
cyanidfreier alkalischer Elektrolyt (10 g/l Zink, 120 g/l NaOH)



Quaternäre Ammoniumverbindungen sind starke Inhibitoren sowohl auf Eisen als auch auf Zink. Die Stromspannungskurve nimmt einen extrem flachen Verlauf und läßt demnach auf eine ausgezeichnete Metallverteilung schließen.

Diese Substanzklasse kann sparsam dosiert als Makroinhibitor im Grundglanzzusatz eingesetzt werden.

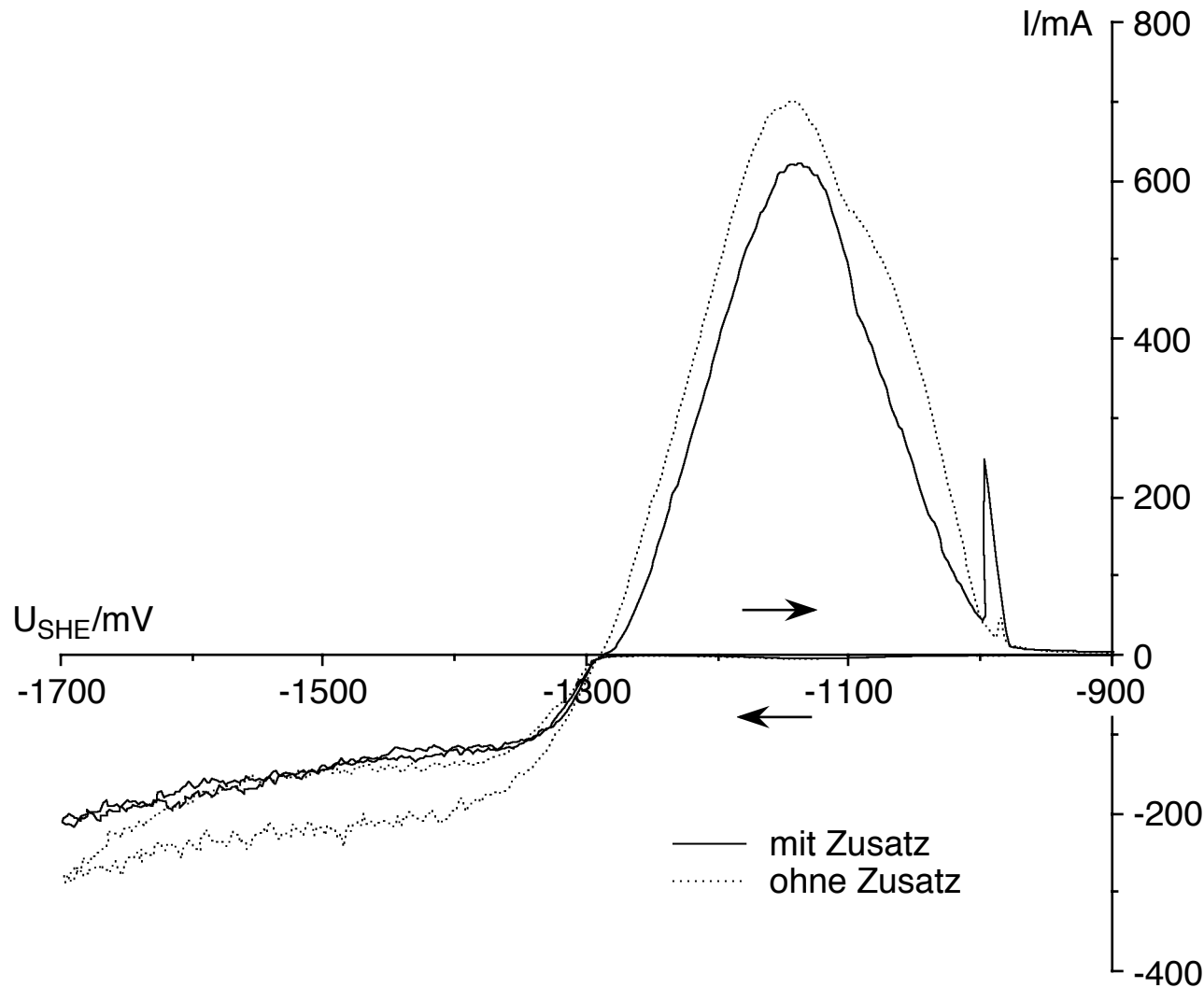
Stromspannungskurven, 10 mV/s, Stahlstift, 2,5 cm²,
cyanidfreier alkalischer Elektrolyt (10 g/l Zink, 120 g/l NaOH)



Kurzkettige anionische Tenside inhibieren weder auf Eisen noch auf Zink; dafür wird jedoch die Wasserstoffentwicklung stark unterdrückt. Man erkennt das am linearen Verlauf der Stromspannungskurve im Grenzstrombereich.

Damit sind kurzkettige anionische Tenside zur Justierung der Stromausbeute geeignet.

Stromspannungskurven, 10 mV/s, Stahlstift, 2,5 cm²,
cyanidfreier alkalischer Elektrolyt (10 g/l Zink, 120 g/l NaOH)



Aromatische Aldehyde

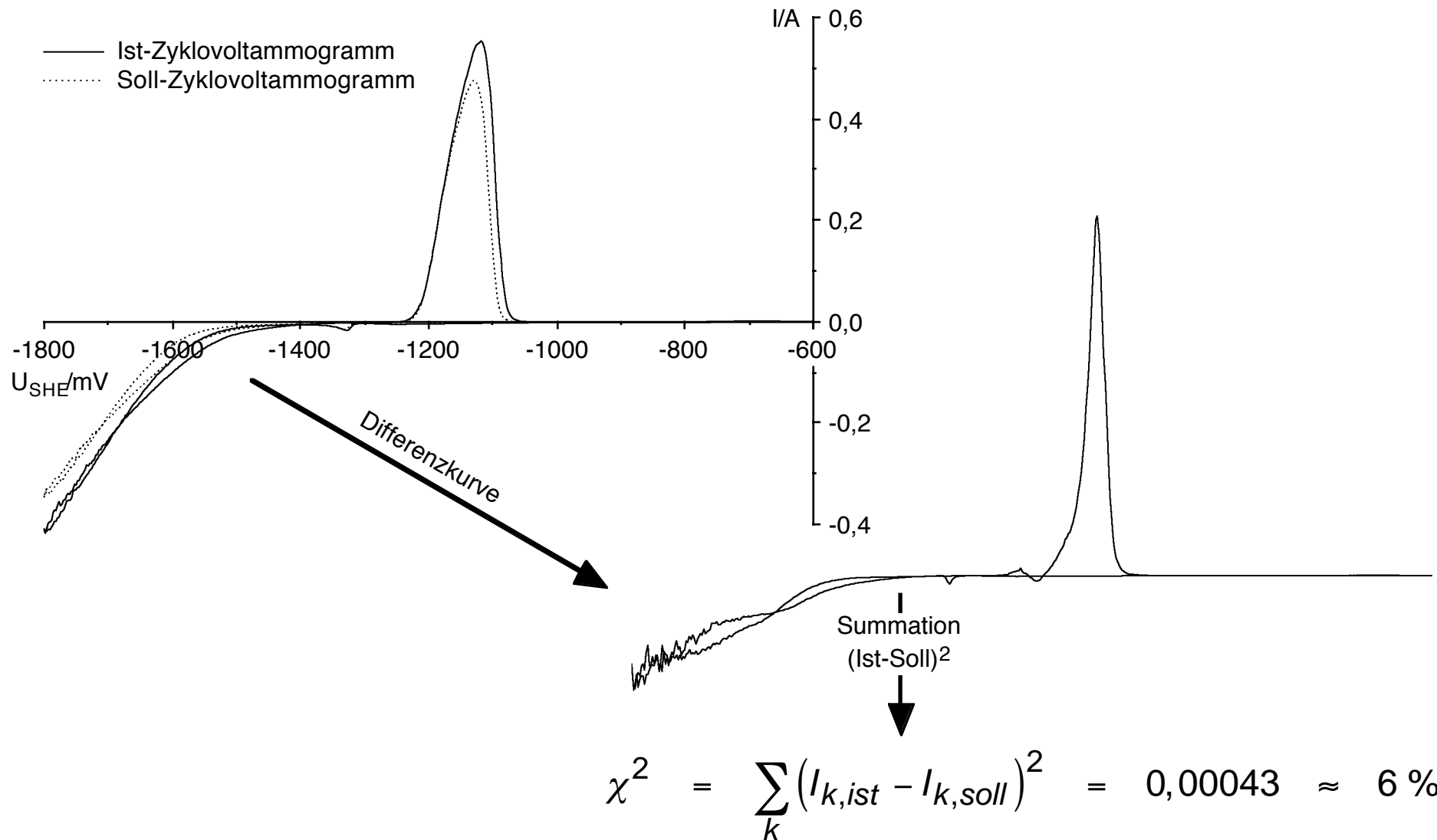
bewirken eine feinkörnige bis glänzende Zinkabscheidung auch im Grenzstrombereich. Dieser Effekt läßt sich jedoch anhand der einfachen Stromspannungskurve nicht ohne weiteres nachvollziehen.

Die Wirkung dieser Zusätze läßt sich mit Impedanzmessungen näheruntersuchen.

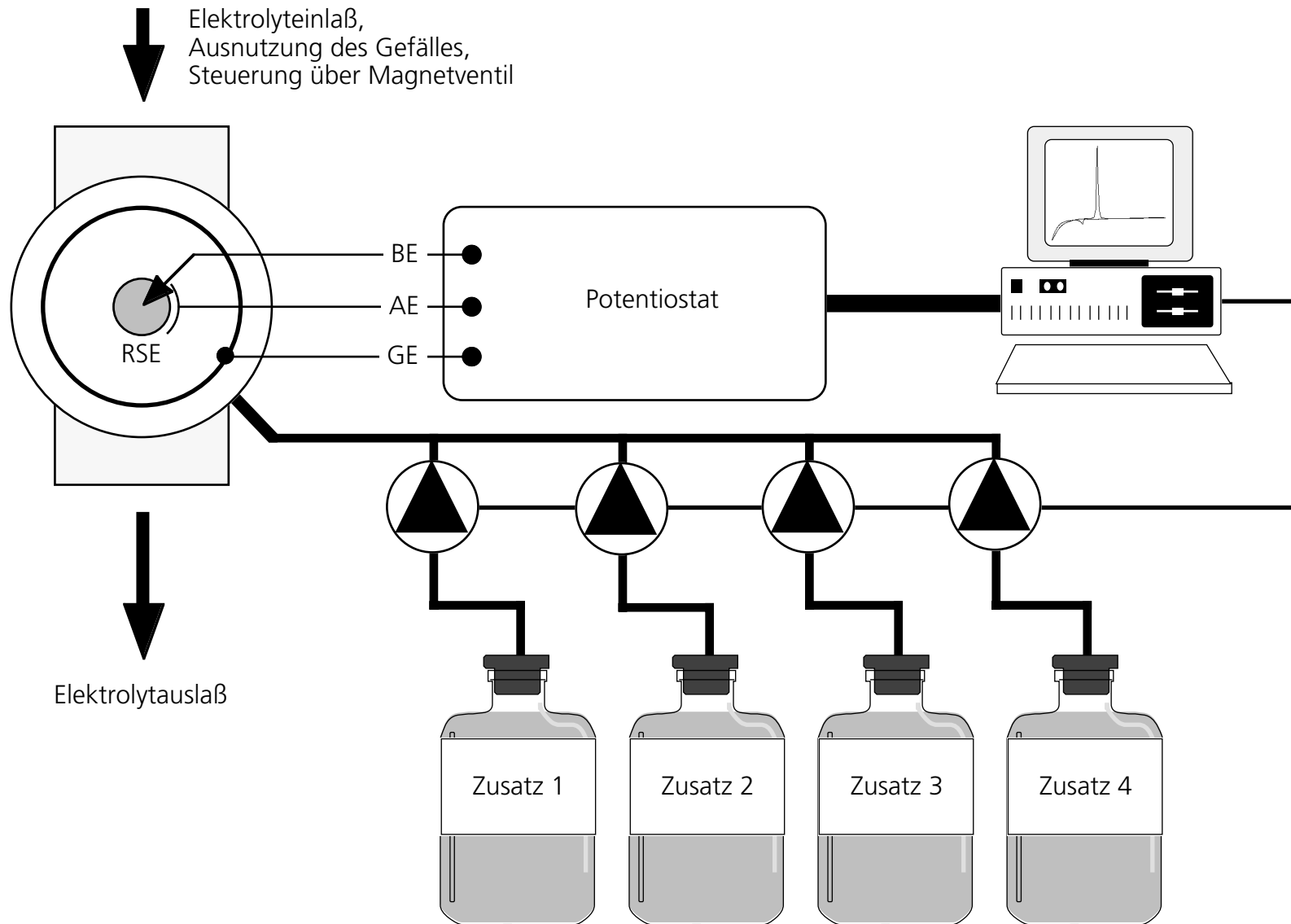
Stromspannungskurven, 10 mV/s, Stahlstift, 2,5 cm²,
cyanidfreier alkalischer Elektrolyt (10 g/l Zink, 120 g/l NaOH)

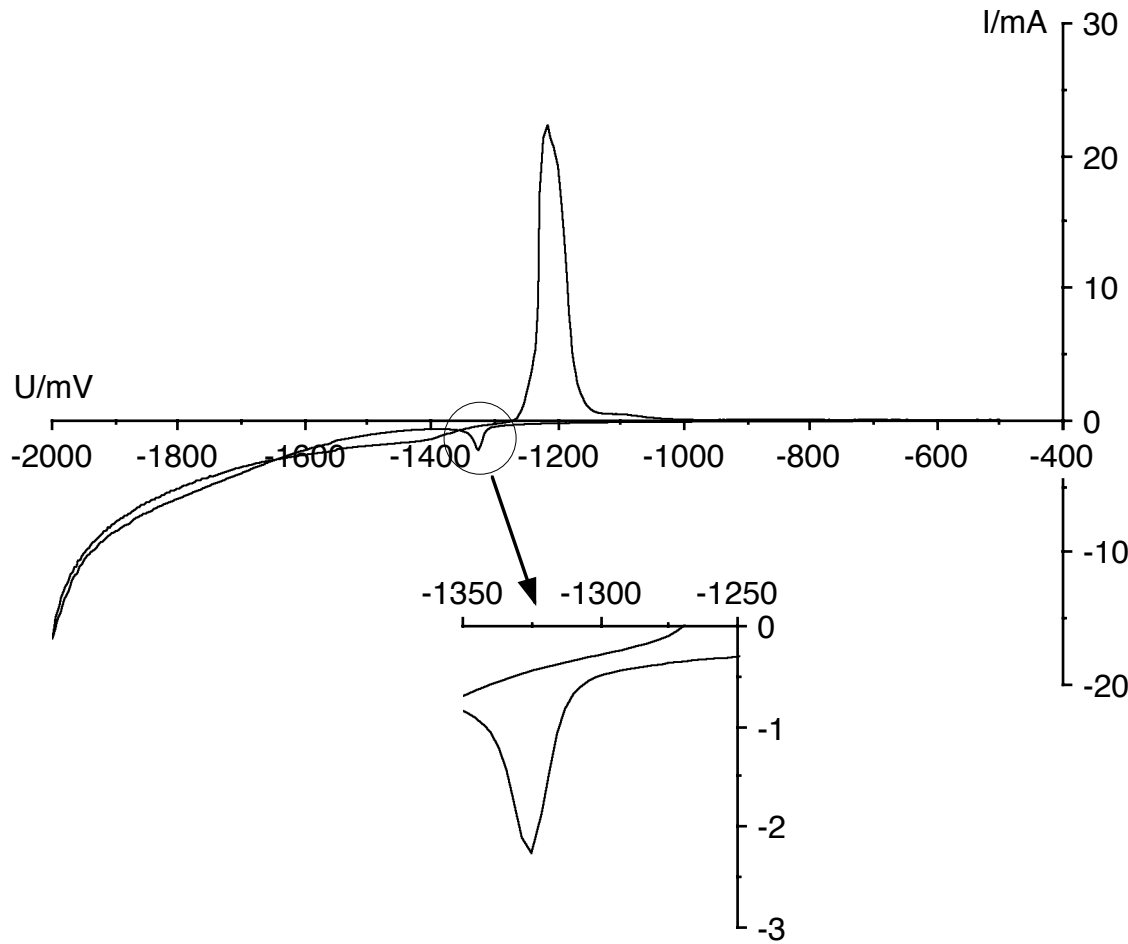
- ▼ Stromspannungskurven sind ein **direktes** Maß für die Abscheidungsbedingungen in einem Elektrolyten und ein **indirektes** Maß für die Konzentration der Badbestandteile
- ▼ Zielgröße sind die Abscheidungsbedingungen und nicht die Konzentrationen
- ▼ Eine Badkontrolle auf der Basis von Stromspannungskurven erscheint demnach möglich.
- ▼ Die Idee ist, Stromspannungskurven, die den jeweiligen Badzustand charakterisieren, aufzunehmen und mit einer Sollstromspannungskurve zu vergleichen
- ▼ Durch Testeinspritzungen der Additive in die Meßzelle kann man sich dann schrittweise an den Sollzustand annähern.

3. Automatisierung: Vergleich zwischen Ist- und Sollstromspannungskurve



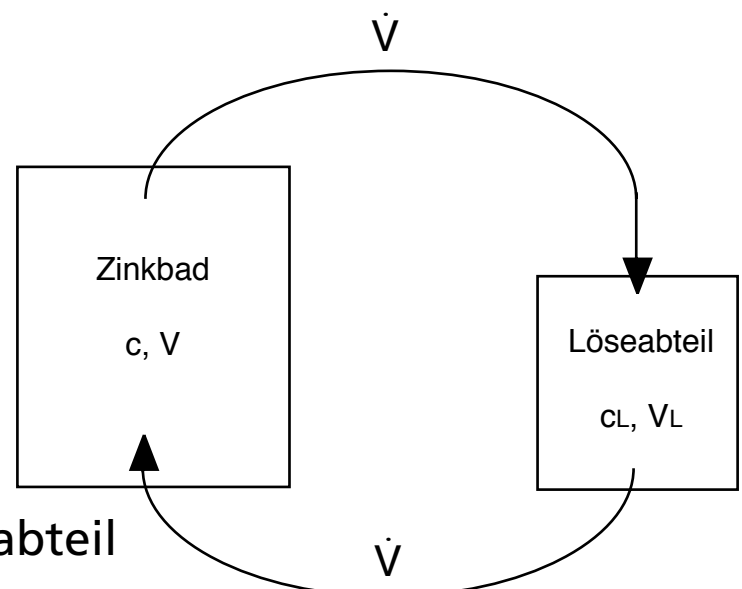
2. Automatisierung: Testeinspritzungen in eine Meßzelle





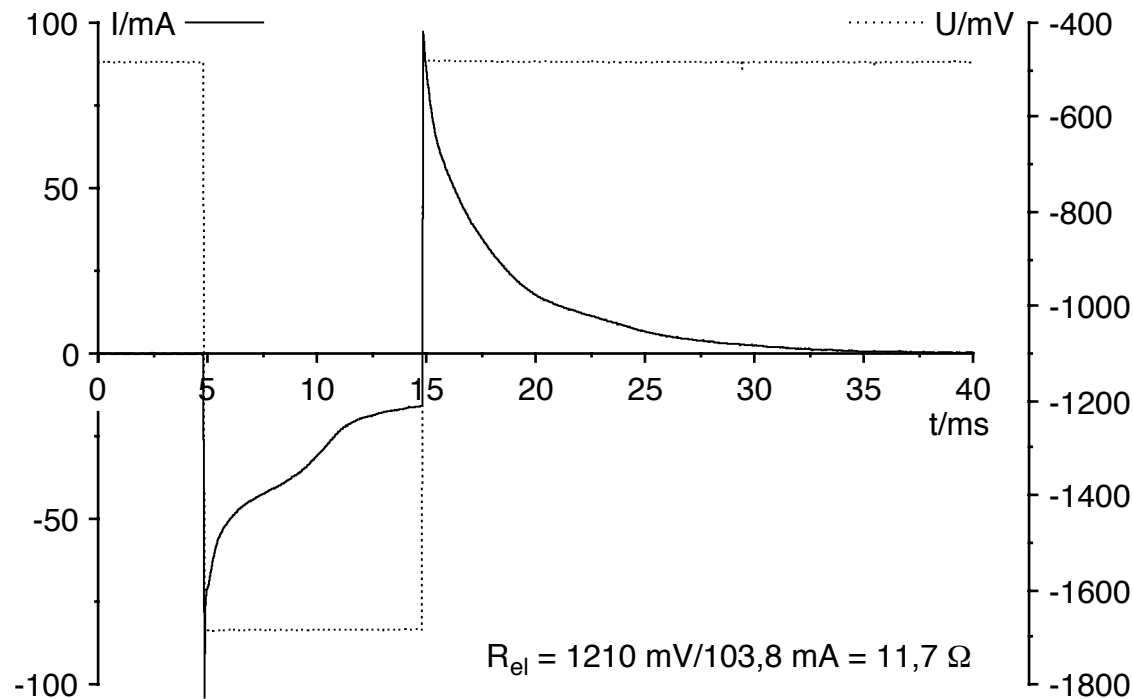
$$\frac{dc}{dt} = -\dot{V} \cdot \frac{c}{V} + \dot{V} \cdot \frac{c_L}{V} - cA$$

$$\frac{dc_L}{dt} = -\dot{V} \cdot \frac{c_L}{V_L} + \dot{V} \cdot \frac{c}{V_L} + \dot{c}_l$$



- Durch Auswertung des vergrößerten Peaks läßt sich der Zinkgehalt bestimmen. Das Gerät regelt den Durchfluß zwischen Zinkbad und Lösabteil

- ▼ Der NaOH-Gehalt trägt maßgeblich zur Elektrolytleitfähigkeit bei.
- ▼ Die Elektrolytleitfähigkeit ist die Zielgröße für die Badeinstellung



- Das Gerät dosiert Natron- bzw. Kalilauge zur Aufrechterhaltung des Leitwertes.

- Das *elektronische Hullzellenblech* enthält alle notwendigen Informationen.
- Gemessen und korrigiert werden die *Abscheidungsbedingungen* als Summenfaktor.
- Ein automatischer *Operator* für die cyanidfreie alkalische Verzinkung wurde entwickelt. Zwei Geräte sind bereits in Lohngalvaniken installiert.
- Der Zink-Operator ist in der Lage, die *automatische Dosierung* der Additive, der flüssigen Natron- bzw. Kalilauge und des Zinkkonzentrates aus dem Löseabteil anzusteuern.
- Mittels *Datenfernübertragung* könnte zukünftig sogar eine Art Fernheilung möglich werden.