

## 26 Überwachung eines galvanischen Verzinkungsprozesses



Beispiel für eine Gestell- (links) und Trommelgalvanik (rechts) bei MACO.

### Kurzporträt der MACO GmbH

MACO ist ein international führender Hersteller von Fenster- und Türbeschlägen mit Hauptsitz in Salzburg, Österreich. Im Jahr 1947 gegründet, beschäftigt das Unternehmen heute weltweit ca. 2300 Mitarbeiter an drei Standorten in Österreich und zahlreichen internationalen Niederlassungen. Die Fenster- und Türbeschläge werden auf modernsten Anlagen in Österreich gefertigt und weltweit vertrieben. Der hohe Eigenfertigungsgrad schließt auch verschiedene Oberflächenveredlungsverfahren ein wie zum Beispiel galvanisches Verzinken, Eloxieren (elektrolytische Oxidation von Aluminium) oder chromfreies Pulverbeschichten. Zum Schutz von Umwelt und Natur setzt MACO dabei auf neueste Technologien in der Abwasserbehandlung und -aufbereitung.

### Der galvanische Verzinkungsprozess

Fenster- und Türbeschläge sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken und werden in grossen Stückzahlen hergestellt. Je nach Einsatzgebiet müssen sie unterschiedlichste Anforderungen erfüllen und dabei einer Vielzahl von Belastungen wie Wind und Wetter standhalten. Damit diese Produkteigenschaften erreicht werden, überzieht man die Beschläge häufig mit einer zusätzlichen Beschichtung. Stahlbauteile beispielsweise werden korrosionsfester, wenn sie mit einer dünnen Zinkschicht überzogen werden. Beim galvanischen Verzinken wird die Zinkschicht mit Hilfe des elektrischen Stroms aufgetragen. Dazu verwendet man ein Zinkelektrolytbad mit zwei Elektroden, nämlich einer Anode (Pluspol) und die zu verzinkenden Stahlbauteile als Kathode (Minuspol), an die Spannung angelegt wird. Das Bad enthält gelöstes Zink, das als Konzentrat über Dosierpumpen zugegeben wird, und ein Leitsalz, meist Ätzsoda (Natriumhydroxid), zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Unter Einwirkung des elektrischen Stromes wird das im Bad gelöste Zink ( $Zn^{2+}$ ) an der Kathode reduziert und scheidet sich dann langsam auf der Oberfläche der Stahlbauteile ab (Abb. 1).

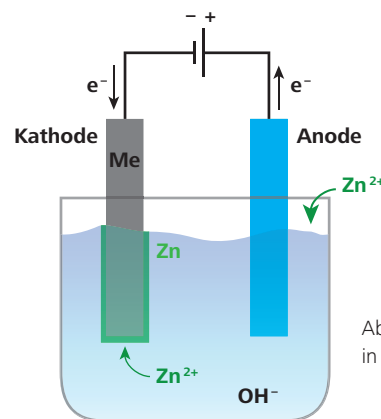
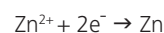


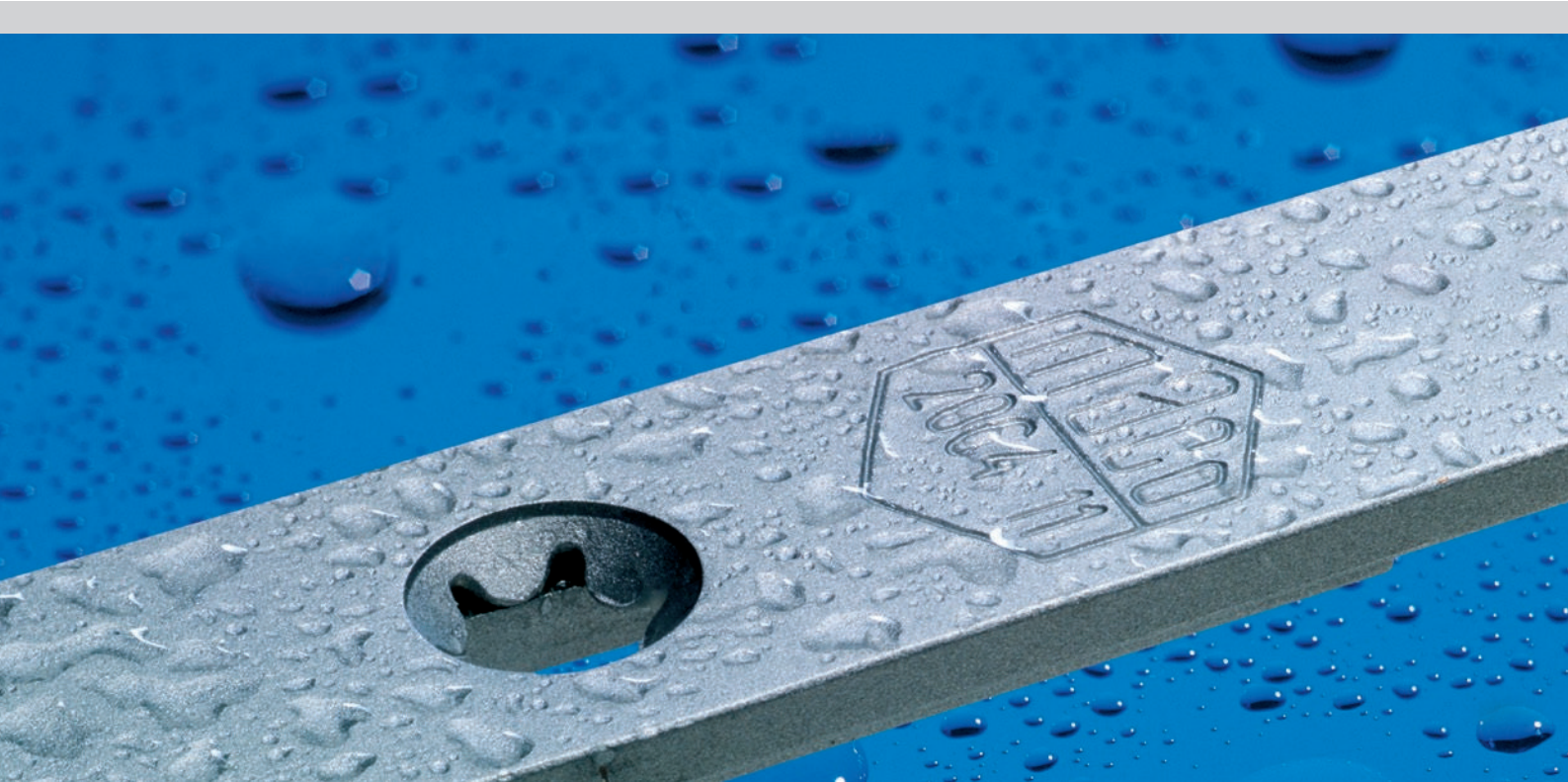
Abbildung 1: Galvanisches Verzinken in einem alkalischen Zinkbad.

Während des galvanischen Verzinkens nehmen die Zinkionen an der Kathode Elektronen auf und werden in Form elementaren Zinks auf dem Bauteil abgeschieden:



Im vorliegenden Fall besteht die Anode nicht aus Zink, sondern aus einem inerten Material. Im Laufe des Verzinkens verringert sich somit die Konzentration an Zinkionen im Zinkbad, so dass diese als Zinkkonzentrat wieder zudosiert werden müssen.

Die Qualität der aufgetragenen Zinkschicht steht und fällt mit der korrekten Führung des gesamten Herstellungsprozesses. Vor- und nachgelagerte Verfahrensschritte sind daher nicht weniger wichtig als die eigentliche Verzinkung, wenn es darum geht, hochwertige und langlebige Beschichtungen herzustellen. Mit Hilfe von vorgelagerten Entfettungs- und Beizbädern werden die Stahlbauteile gereinigt und für den Beschichtungsprozess vorbereitet. Da im Prozess mit einem umweltschonenden cyanidfreien Zinkbad gearbeitet wird, ist es sehr wichtig, dass die zu beschichtenden Teile frei von Rost, Zunder und anderen Verunreinigungen sind. Nach der Beschichtung wird die empfindliche Zinkschicht durch Passivierung weiter geschützt und versiegelt.



Typischer MACO-Fensterbeschlag nach Abschluss aller Fertigungsschritte.

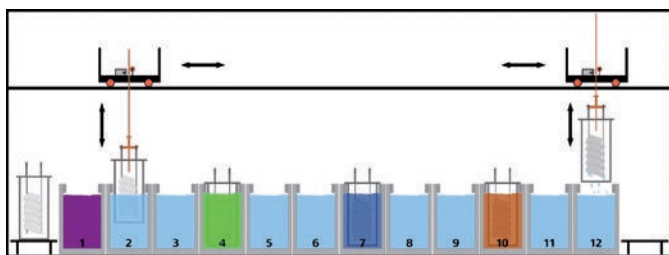


Abbildung 2: Schematische Darstellung der verschiedenen Prozessstufen beim galvanischen Verzinken. Die verschiedenen Bäder sind:

- 1: Saures Entfettungsbad
- 2 + 3: Spülbäder
- 4: Saures Beizbad
- 5 + 6: Spülbäder
- 7: Alkalisches Zinkbad
- 8 + 9: Spülbäder
- 10: Passivierungsbad
- 11 + 12: Spül- und Reinigungsbäder

Der galvanische Verzinkungsprozess besteht somit aus vier Aktivbädern und ergänzenden Spül- und Reinigungsbädern (Abb. 2).

Zur Sicherstellung einer einwandfreien Produktqualität ist es sehr wichtig, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Bäder innerhalb des vorgegebenen Bereichs liegt. Bereits kleine Abweichungen vom Prozessfenster können zu erheblichen Qualitätseinbußen und zu einem höheren Ausschuss führen.

Je nach Grösse der zu beschichtenden Metallteile kommen unterschiedliche Beschichtungstechniken zum Einsatz. Da der Galvanisierungsprozess einen guten Stromfluss voraussetzt, werden kleinere Komponenten in einer Trommel galvanisiert, während grössere Teile in einem Gestell durch die Bäder laufen (Trommel- und Gestellgalvanik). Die Stromdichte im Zinkbad muss hierbei den individuellen Gegebenheiten angepasst werden.

In der Metallveredelung ist die galvanische Verzinkung eines der am häufigsten angewendeten und zugleich kostengünstigsten Verfahren zur Erreichung eines zuverlässigen Korrosionsschutzes.

#### Anforderungen an eine neue Prozessüberwachung

Die Herstellung der Tür- und Fensterbeschläge und die anschließende Beschichtung durch galvanisches Verzinken ist ein aufwändiger Prozess. Um eine möglichst hohe und gleichbleibende Produktqualität zu erreichen, ist es wichtig, dass jeder einzelne Prozessschritt genau überwacht und innerhalb von definierten Grenzen gefahren wird.

Bisher wurden die Badanalysen von den Prozessverantwortlichen neben der normalen Prozessbetreuung durchgeführt. Durch die aufwändigen und überwiegend manuell durchgeführten Analysen ging wertvolle Zeit verloren. Daraus ergab sich die Forderung nach Automatisierung der Badanalysen. Die gesuchte Lösung sollte den Anforderungen des Prozesses gerecht werden und es ermöglichen, die verschiedenen Badparameter ohne zusätzlichen Zeitaufwand schnell und direkt am Prozess zu bestimmen. Auch auf eine einfache Bedienbarkeit wurde grosser Wert gelegt.



Abbildung 3: ProcessLab zeichnet sich durch die prozessnahe Durchführung der Analysen aus (Atline-Analytik). Bei MACO steht das Analysensystem direkt bei den Galvanisierbädern.

### Die Prozessüberwachung im Überblick

Das ProcessLab-System von Metrohm erfüllt die Anforderungen von MACO in idealster Weise. Dabei handelt es sich um ein modular aufgebautes Analysensystem, das massgeschneidert für den Verzinkungsprozess zusammengestellt wird. Es ist somit optimal auf die Anforderungen abgestimmt und erlaubt einfach und schnell Messungen direkt am zu überwachenden Prozess. Das ProcessLab-System für die Badanalytik bei MACO besteht aus zwei Analysenmodulen sowie einem TFT-Bildschirm zur Steuerung des Gesamtsystems (Abb. 3).

Der Anwender muss die Badprobe lediglich dem System zuführen und die Analyse starten. Alle weiteren Schritte führt das ProcessLab-System automatisch durch. Es misst das notwendige Probenvolumen ab, überführt es in das Messgefäß und fügt die Reagenzien und Hilfsstoffe hinzu. Die Konzentration des Analyten wird dann durch eine Titration im linken Analysenmodul oder durch eine photometrische Messung im rechten Analysenmodul bestimmt. Die photometrische Messung erfolgt dabei durch ein voll integriertes Photometer. Berechnungen und Auswertungen erfolgen automatisch mit der integrierten Software **tiamo™** für ProcessLab. Diese Steuer- und Messsoftware speichert alle Analyseergebnisse in einer zentralen Datenbank und ermöglicht jederzeit den einfachen und direkten Zugriff auf alle Messdaten.

Mit Hilfe des in ProcessLab integrierten Input/Output-Controllers können Statussignale weitergeleitet werden, beispielsweise bei einer Unter- beziehungsweise Überschreitung eines Grenzwerts oder einer möglichen Systemstörung. Die gemessenen Bad-Konzentrationen können ausserdem als Analogsignal 4...20 mA an die Leitwarte übermittelt werden. Auf Basis dieser Messwerte werden alle weiteren Prozessschritte voll automatisch eingeleitet und gesteuert.



Beschichtete Werkstücke aus der Fenster- und Türbeschlagsproduktion von MACO

MACO nutzt ProcessLab als Atline-System zur Überwachung des Gesamtprozesses. Alle prozessrelevanten Parameter in den Aktivbädern können schnell und direkt mit nur einem System analysiert und Prozesschemikalien bei Bedarf nachdosiert werden. Da am Standort Trieben insgesamt sieben parallele Prozesslinien im Einsatz sind, wird hier aufgrund der hohen Analysenfrequenz zusätzlich ein Online-Analysator ADI 2040 von Applikon eingesetzt. Applikon ist eine Tochterfirma der Metrohm AG und entwickelt und fertigt seit über 25 Jahren Prozessanalytoren. Während der ADI 2040 den Zink- und NaOH-Gehalt in den Zinkbädern überwacht und automatisch nachregelt, wird das ProcessLab-System eingesetzt, um den Gesamtprozess mit allen Aktivbädern zu überwachen. Am Standort in Salzburg sind weniger parallele Linien in Betrieb, so dass dort ProcessLab zur alleinigen Prozessüberwachung eingesetzt wird. Dieses Beispiel verdeutlicht, wie sich Online- und Atline-Analysatoren ideal ergänzen, insbesondere bei Lösungen aus einer Hand.

### Detaillierte Beschreibung der Methode

Mit einem einzigen Analysensystem werden alle relevanten Parameter des galvanischen Verzinkungsprozesses automatisiert bestimmt und sämtliche Aktivbäder überwacht.

### Säurekonzentration im Entfettungsbad

Die Bestimmung der Säurekonzentration erfolgt durch eine einfache Titration mit Natronlauge und einer pH-Elektrode (Profitrode). Aus dem Verbrauch an NaOH lässt sich die Säurekonzentration ermitteln.

### Säurekonzentration im Beizbad

Die Bestimmung der Säurekonzentration im Beizbad erfolgt ebenfalls durch eine Titration mit NaOH und einer pH-Elektrode. Die Säurekonzentration berechnet das System automatisch aus dem NaOH-Verbrauch.

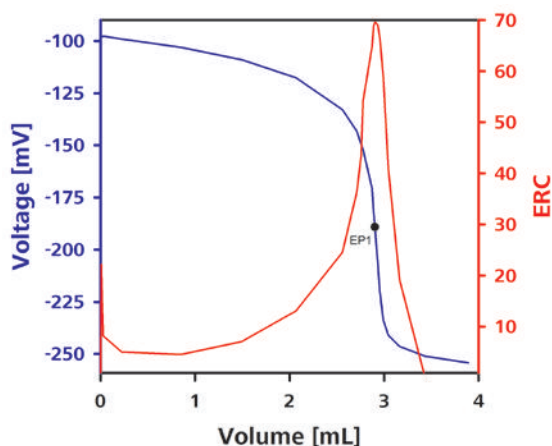


Abbildung 4: Typische Titrationskurve der komplexometrischen  $Zn^{2+}$ -Bestimmung.

### Zinkkonzentration im Zinkbad

Die Bestimmung der Zinkkonzentration erfolgt mit Hilfe einer komplexometrischen Titration. Nach Zugabe einer Cu-EDTA-Pufferlösung zu einem Badaliquot titriert man die freigesetzten  $Cu^{2+}$ -Ionen mit einer EDTA-Lösung und einer ionenselektiven Kupferelektrode (Cu-ISE). Aus dem EDTA-Verbrauch lässt sich die Zinkkonzentration im Zinkbad ermitteln. Da während des Beschichtens die Zinkkonzentration im Bad abnimmt, wird durch Zudosieren von Badkonzentrat die ursprüngliche Zinkkonzentration wiederhergestellt. Exemplarisch für die verschiedenen Titrations zeigt Abb. 4 einen typischen Kurvenverlauf der titrimetrischen  $Zn^{2+}$ -Bestimmung.

### NaOH-Konzentration im Zinkbad

Die NaOH-Konzentration im alkalischen Zinkbad wird durch Titration mit Salzsäure und einer pH-Elektrode bestimmt. Aus dem HCl-Verbrauch wird die NaOH-Konzentration im Zinkbad ermittelt.

### Badkonzentrat im Passivierungsbad

Das Passivierungsbad wird durch Auflösen eines Badkonzentrats hergestellt. Durch die Badzusätze hat das Bad eine Eigenfärbung, die zur photometrischen Überwachung des Passivierungsbades genutzt wird.

### Metallbestimmung im Abwasser

Neben der Überwachung der prozessrelevanten Parameter muss auch eine Kontrolle der Schwermetalle im Abwasser durchgeführt werden, da strenge gesetzliche Vorgaben einzuhalten sind. Durch den modularen Aufbau des Systems kann das photometrische Analysenmodul ebenfalls für diese Messungen eingesetzt werden und es lassen sich je nach Aufgabenstellung Chrom, Zink, Kupfer oder Eisen bestimmen. Dabei wird Chrom mit Hilfe von 1,5-Diphenylcarbazid, Zink mit Zincon, Kupfer mit 2,2'-Bichinolin und Eisen mit 5-Sulfosalicylsäure automatisiert photometrisch bestimmt.

### Fazit

Das ProcessLab-System von Metrohm erfüllt alle von MACO gestellten Anforderungen, ermöglicht eine einfache und schnelle Routineanalytik vor Ort und liefert zuverlässige und reproduzierbare Messwerte aller Badparameter des Verzinkungsprozesses. Zusätzlich erfasst das System noch die Schwermetallkonzentrationen im Abwasser. Besonders wichtig bei der Auswahl des Systems war es, die Prozessverantwortlichen durch den Einsatz eines automatisierten Systems zu entlasten und ihnen mehr Zeit für die eigentliche Prozessüberwachung zu geben. Die Modularität und eine zukünftige Erweiterbarkeit des Systems waren Voraussetzung dafür, dass sich MACO für ProcessLab entschieden hat.

### Informationen zu den Autoren

Wir danken Frau Rath und Herrn Angerer von der Firma MACO in Trieben, Österreich, recht herzlich für die freundliche Unterstützung bei der Verfassung des Artikels.

### Weiterführende Literatur

- Monografie: Praktikum der Titration, 2005, 164 Seiten, Metrohm AG, Schweiz.
- T. W. Jelinek, Galvanische Verzinkung, 2003, 283 Seiten, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau.
- T. W. Jelinek, Prozessbegleitende Analytik in der Galvanotechnik, 1999, 440 Seiten, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau.
- Mordechai Schlesinger, Modern Electroplating, Fourth Edition, 2000, 870 Seiten, John Wiley & Sons, New York.