



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 23 C 1/02
 C 23 C 1/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 PATENTSCHRIFT A5

11

634 355

<p>21 Gesuchsnummer: 6798/78</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 22.06.1978</p> <p>30 Priorität(en): 02.07.1977 DE 2730064</p> <p>24 Patent erteilt: 31.01.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 31.01.1983</p>	<p>73 Inhaber: Th. Goldschmidt AG, Essen 1 (DE)</p> <p>72 Erfinder: Dr. Erwin Diehl, Mannheim-Rheinau (DE) Arthur Stroh, Rohrhof (DE)</p> <p>74 Vertreter: Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich</p>
---	--

54 Verfahren zur Nassverzinkung.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nassverzinkung von im wesentlichen aus Eisen bestehenden Gegenständen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur Nassverzinkung von Metallgegenständen ohne die Ausbildung störender Ammonchloridnebel, ferner die Vereinigung der Vorteile der Nassverzinkung mit denen der Trockenverzinkung. Nach dem erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Nassverzinkung so, dass man auf die Zinkschmelze zunächst ein aus Zinkchlorid und Kaliumchlorid im Gewichtsverhältnis von 95 : 5 bis 70 : 30 bestehendes Salzgemisch aufträgt und nach dem Aufschmelzen des Salzgemisches dann aus Ammonchlorid und Kaliumchlorid im Gewichtsverhältnis von 70 : 30 bis 90 : 10 bestehende Presslinge in solcher Menge auf die Salzschmelze gibt, dass die Konzentration des Ammonchlorids in der Schmelze maximal 5 Gew.-% beträgt, wobei man diese Konzentration bei der nun erfolgenden Verzinkung durch gelegentliche weitere Zugabe von Ammonchlorid/Kaliumchlorid-Presslingen der vorgenannten Zusammensetzung aufrechterhält.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Nassverzinkung von im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallgegenständen durch Eintauchen der Metallgegenstände in eine Zinkschmelze, die mit einer Salzsäure abgedeckt ist, welche Ammonchlorid und Zinkchlorid enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Zinkschmelze zunächst ein aus Zinkchlorid und Kaliumchlorid im Gewichtsverhältnis von 95:5 bis 70:30 bestehendes Salzgemisch aufträgt und nach dem Aufschmelzen des Salzgemisches dann aus Ammonchlorid und Kaliumchlorid im Gewichtsverhältnis von 70:30 bis 90:10 bestehende Presslinge in solcher Menge auf die Salzsäure gibt, dass die Konzentration des Ammonchlorids in der Schmelze maximal 5 Gew.-% beträgt, wobei man diese Konzentration bei der nun erfolgenden Verzinkung durch gelegentliche weitere Zugabe von Ammonchlorid/Kaliumchlorid-Presslinge der vorgenannten Zusammensetzung aufrechterhält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ammonchlorid/Kaliumchlorid-Presslinge der Salzsäure in solcher Menge zusetzt, dass die Ammonchloridkonzentration in der Salzsäure maximal 3 Gew.-% beträgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nassverzinkung von im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallgegenständen durch Eintauchen der Metallgegenstände in eine Zinkschmelze, die mit einer Salzsäure abgedeckt ist, welche Ammonchlorid und Zinkchlorid enthält.

Bei der Verzinkung von im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallgegenständen unterscheidet man zwei Verfahrensweisen, die als Trockenverzinkung und Nassverzinkung bekannt sind.

Beiden Verfahren ist gemeinsam, dass zunächst die Oberflächen der Metallgegenstände durch einen Beizvorgang von Oxiden und anhaftendem Zunder befreit werden.

Bei der Trockenverzinkung wird der gebeizte Metallgegenstand in die wässrige Lösung von Zinkchlorid und Ammonchlorid eingetaucht. Der Metallgegenstand wird dann aus der Lösung genommen. Anschliessend wird die an dem Metallgegenstand haftende Lösung getrocknet, so dass sich ein Überzug von Zinkchlorid und Ammonchlorid ausbildet. Der so für die Verzinkung vorbereitete Metallgegenstand wird nun in eine Zinkschmelze eingetaucht, wobei sich auf dem Metallgegenstand eine Zinkschicht unter Bildung einer Eisen-Zink-Legierung als Zwischenschicht bildet. Durch das auf dem Metallgegenstand befindliche Ammonchlorid wird eine von Oxiden völlig freie Metalloberfläche, die Voraussetzung für eine einwandfreie Verzinkung ist, gebildet. Die Metalloxide werden dabei zu Metallchloriden umgewandelt, die von dem Zinkchlorid aufgenommen werden.

Bei der Nassverzinkung wird der gebeizte Metallgegenstand durch eine Salzsäure, welche Ammonchlorid und Zinkchlorid enthält, in die Zinkschmelze getaucht. Es entfällt hierbei der Verfahrensschritt, bei dem zunächst auf dem Metallgegenstand durch Eintauchen in eine entsprechende Lösung, welche Zinkchlorid und Ammonchlorid enthält, ein Überzug auf dem Metallgegenstand geschaffen wird. Die auf der Zinkschmelze befindliche Salzsäure wird als Deckflux bezeichnet. Als Deckfluxe sind Mischungen von Zinkchlorid und Ammonchlorid sowie Zinkammonchlorid-Doppel- und Zinkammonchlorid-Tripelsalze im Gebrauch. Bei den in der Praxis üblichen Verzinkungstemperaturen von 450°C ist nur das Zinkmonoamminchlorid beständig.

Beiden Verfahren ist als Nachteil gemeinsam, dass jegliche

Ammonchloridmenge, die über die stöchiometrische Menge im Zinkmonoamminchlorid hinausgeht, sublimiert und gegebenenfalls thermisch zu Ammoniak und Salzsäure zersetzt wird.

5 Es entstehen deshalb sowohl beim Trockenverzinken als auch beim Nassverzinken Ammonchloridnebel mit einer Konzentration zwischen 200 und 500 mg/ncbm. Entsprechend den Richtlinien (VDI-Richtlinie DIN 2579) liegt aber die zulässige Grenze bei 80 mg/ncbm.

10 Es ist ferner bekannt, dem Zinkbad in geringen Mengen Aluminium zuzulegen, um die Bildung der aus Eisen und Zink bestehenden Legierungszwischenschicht gering zu halten. Dies ist insbesondere erwünscht, wenn verzinkte Bleche nach dem Verzinken verformt werden sollen. Das in der Zinkschmelze enthaltene Aluminium reagiert jedoch mit dem Deckflux unter Ausbildung hochviskoser Salzsäuren, wodurch eine einwandfreie Benetzung der Metallgegenstände mit der Salzsäure beeinträchtigt oder verhindert wird.

20 Zum Stand der Technik des Trockenverzinkens wird die US-PS 2 940 870 genannt. Dort ist ein Verfahren beschrieben, entsprechend dem die Gegenstände mit einer wässrigen ammoniakalischen Zinkchloridlösung benetzt und anschliessend getrocknet werden. Die getrockneten Metallgegenstände werden dann in ein Bad von geschmolzenem Zink getaucht, wobei auf der Zinkschmelze eine Salzsäure aufliegt, welche im wesentlichen aus 40 bis 80 Gew.-% Zinkchlorid und 15 bis 45 Gew.-% Kaliumchlorid besteht und frei von Ammoniak ist. Schliesslich werden die verzinkten Gegenstände der Zinkschmelze entnommen. Die Salzsäure aus Zinkchlorid und Kaliumchlorid hat keine desoxidierende Wirkung, da sie frei von Ammonchlorid ist. Sie dient in erster Linie dem Schutz des geschmolzenen Zinks. Das auf den Metallgegenständen befindliche Ammonchlorid sublimiert zum grössten Teil beim Eintauchen des zu verzinkenden Gegenstandes und bildet dabei die das Verfahren beeinträchtigenden Ammonchloridnebel.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu finden, welches ein Nassverzinken von Metallgegenständen ohne die Ausbildung störender Ammonchloridnebel ermöglicht. Dabei ist es eine besondere Aufgabe der Erfindung, eine Nassverzinkung zu ermöglichen, bei der dem Zinkbad geringe Mengen Aluminium, insbesondere Mengen von etwa 0,3 Gew.-%, zulegiert werden können, ohne dass die Viskosität des Deckfluxes wesentlich beeinflusst wird.

Erfindungsgemäss gelingt dies dadurch, dass man auf die Zinkschmelze zunächst ein aus Zinkchlorid und Kaliumchlorid im Gewichtsverhältnis von 95:5 bis 70:30 bestehendes Salzgemisch aufträgt und nach dem Aufschmelzen des Salzgemisches dann aus Ammonchlorid und Kaliumchlorid im Gewichtsverhältnis von 70:30 bis 90:10 bestehende Presslinge in solcher Menge auf die Salzsäure gibt, dass die Konzentration des Ammonchlorids in der Schmelze maximal 5 Gew.-% beträgt, wobei man diese Konzentration bei der nun erfolgenden Verzinkung durch gelegentliche weitere Zugabe von Ammonchlorid/Kaliumchlorid-Presslinge der vorgenannten Zusammensetzung aufrechterhält.

Die aus Zinkchlorid und Kaliumchlorid im Gewichtsverhältnis von 95:5 bis 70:30 bestehende Grunddecke hat zunächst noch keine desoxidierende und die Verzinkung aktivierende Wirkung. Diese wird erst durch die gezielte Zugabe der aus Ammonchlorid und Kaliumchlorid bestehenden Presslinge erzielt. Durch die Einhaltung der maximalen Konzentration des Ammonchlorids in der Salzsäure und durch die gelegentliche weitere Zugabe der Presslinge bei der nun erfolgenden Verzinkung wird erreicht, dass die Ammonchloridnebelbildung durch Sublimation des

Ammonchlorids so niedrig gehalten wird, dass die maximal zulässige Grenze von 80 mg/ncbm Ammonchlorid nicht überschritten, sondern im Regelfall erheblich unterschritten wird.

Besonders bevorzugt dabei ist eine Verfahrensweise, bei der die Ammonchloridkonzentration in der Salzschnmelze maximal 3 Gew.-% beträgt. Die untere Grenze für die Ammonchloridkonzentration in der Salzschnmelze ist durch die für die Aktivierung notwendige Mindestmenge vorgegeben. Sie liegt bei etwa 1 Gew.-%.

Das Zinkchlorid in der Grunddecke wird durch die Reaktion des im Pressling enthaltenen Ammonchlorids mit dem flüssigen Zink ständig erneuert. Bei dieser Reaktion bilden sich unter anderem Zinkchlorid und Zinkmonoamminchlorid. Das Kaliumchlorid, welches in der Grunddecke enthalten ist, kann ebenfalls durch die Zugabe der Presslinge mit ihrem Gehalt an Kaliumchlorid nicht verarmen. Die Grunddecke bleibt somit stets niedrigviskos.

Presslinge aus Ammonchlorid und Alkalichloriden sind bekannt. Ihre Herstellung ist z.B. in der DT-PS 1 133 959 beschrieben. In einem Beispiel dieser Patentschrift wird die Herstellung eiförmiger Presslinge von etwa 15 g Gewicht genannt. Nach dieser Patentschrift werden die Presslinge Flussmittelschnmelzen auf Basis Ammonchlorid zugesetzt. Diese Verfahrensweise hat zwar den Vorteil, dass beim Ansetzen des Deckflusses und beim späteren Zugeben der Presslinge zum Deckfluss weniger Ammonchloridnebel entstehen, als wenn man pulverige Gemische von Ammonchlorid und Alkalichloriden zusetzen würde. Dieser Deckfluss ist jedoch jederzeit über die stöchiometrische Zusammensetzung des Zinkmonoamminchlorids mit Ammonchloriden so übersättigt, dass die Rauchentwicklung über den zulässigen Werten liegt. Ausserdem ist es aus den vorgenannten Gründen nicht möglich, mit Aluminium enthaltenen Bädern zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens sind Presslinge bevorzugt, die eine eiförmige oder zylinderförmige Gestalt bei einem durchschnittlichen Gewicht von etwa 10–20 g haben. Die Länge und Breite solcher Presslinge beträgt etwa 1–3 cm.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren gelingt es, die Nassverzinkung von Metallgegenständen ohne die Entwicklung von unzulässigen Mengen Ammonchlorid durchzuführen. Es ist ferner möglich, ein mit Aluminium legiertes Zinkbad einzusetzen, ohne dass die Viskositätseigenschaften des Deckflusses nachteilig beeinflusst werden. Das erfindungsgemässe Verfahren vereinigt somit die Vorteile der

Nassverzinkung mit denen der Trockenverzinkung, ohne deren Nachteile aufzuweisen.

Das erfindungsgemässe Verfahren soll durch die folgenden Beispiele noch näher erläutert werden.

5

Beispiel 1

In einer beheizten Wanne wird Zink aufgeschmolzen und mit 0,3 Gew.-% Aluminium legiert. Die Oberfläche der Metallschnmelze beträgt 3 m². Auf diese Oberfläche werden 10 120 kg eines Salzgemisches aufgetragen, welches aus 90 Gew.-% Zinkchlorid und 10 Gew.-% Kaliumchlorid besteht. Diese Salzdecke ist nach etwa 3 Min. geschmolzen. In die Salzschnmelze werden nun 3,6 kg Presslinge, bestehend aus 80 Gew.-% Ammonchlorid und 20 Gew.-% Kaliumchlorid, ein- 15 gebracht. Die Presslinge lösen sich sofort ohne Entwicklung von Ammonchloridnebeln in dieser Grunddecke auf. Gebeizte Metallgegenstände werden in an sich bekannter Weise durch den Deckfluss in die Zinkschnmelze getaucht. Entsprechend der verzinkten Oberfläche der Metallgegen- 20 stände verarmt nun der Deckfluss an Ammonchlorid. Diese Verarmung wird durch Zugabe weiterer Presslinge ausgeglichen, wobei man in Abhängigkeit von der Oberfläche des Verzinkungsgutes etwa 1 bis 2 kg Presslinge pro Tonne verzinkter Metallgegenstände in kleinen Portionen nachdosiert.

25

Beispiel 2

(Vergleichsbeispiel)

In einer beheizten Wanne wird Zink aufgeschmolzen und mit 0,3 Gew.-% Aluminium legiert. Die Oberfläche der 30 Metallschnmelze beträgt 3 m². Auf diese Oberfläche werden ca. 50 kg verbrauchter Flux aufgetragen und geschmolzen. Unter verbrauchtem Flux versteht man dabei ein Flussmittel, dessen ursprünglicher Ammonchloridgehalt durch Verzinkung von Metallgegenständen verbraucht worden ist. Es handelt sich also um eine Restsalzschnmelze, die im wesentlichen ammonchloridfrei ist. Diese Restschnmelze hat keine Aktivität 35 mehr. In diese Decke werden 70 kg Ammonchlorid eingetragen. Hierbei entsteht eine sehr starke Ammonchloridnebelentwicklung. Würde man auf den verbrauchten Flux verzichten, wäre die Nebelentwicklung noch grösser.

40

Gebeizte Metallgegenstände werden durch die Schnmelze des Deckflusses in die Zinkschnmelze getaucht. Die Viskosität des Deckflusses steigt nun innerhalb von 1 bis 1½ Stunden so an, dass eine einwandfreie Verzinkung nicht mehr möglich 45 ist. Der Deckfluss muss neu angesetzt werden. Dies resultiert in einem erhöhten Ammonchloridverbrauch von etwa 10 bis 20 kg pro Tonne verzinkter Metallgegenstände. Die bei diesem Versuch beobachtete Emission von Ammonchloridnebeln betrug 400 bis 500 mg Ammonchlorid/ncbm.