

LEHRBUCHREIHE GALVANOTECHNIK

Lehrbuch der Galvanotechnik

Band I: Allgemeine Galvanotechnik

Dr.-Ing. habil. Jürgen N. M. Unruh

1. Auflage mit 151 Abbildungen
und 83 Tabellen



Fachverlag für

■ Oberflächentechnik –
Galvanotechnik

■ Produktion von Leiter-
platten und Systemen

Vorwort

Das vorliegende Lehrbuch ist für die Weiterbildung konzipiert. Die Lehrbücher für die Berufsausbildung

- Lehrbuch für Galvaniseure und Oberflächenbeschichter (Lernstufe 1)
- Lehrbuch für Galvaniseure und Oberflächenbeschichter (Lernstufe 2)
- Lehrbuch für Galvaniseure und Oberflächenbeschichter (Lernstufe 3)

bilden sozusagen die Basis. Auftretende Redundanzen sind gewollt und notwendig, denn „Die Wiederholung ist die Mutter der Weisheit“.

Andere Fachbücher, wie die „Praktische Galvanotechnik“ zeigen, *wie etwas gemacht wird*. Das Lehrbuch hat den Anspruch zu vermitteln, *warum es so gemacht wird*.

Der Umfang ergibt sich daraus, dass die Galvanotechnik auf Elektrotechnik, Chemie bzw. Elektrochemie, Physik, Kristallisation und Kristallkunde und Werkstoffwissenschaften beruht und dabei noch eine Reihe fertigungstechnischer und auch verfahrenstechnischer Probleme lösen muss. Das ist aber auch der Vorteil für den Galvanotechniker – die Galvanotechnik wird nie langweilig.

Wie sich die Aufgaben mit der Weiterbildung ändern, soll hier gegenübergestellt werden, um auch zu zeigen, welchen Sprung im Wissen dieses Lehrbuch vermitteln will.

Galvaniseur

- Arbeiten nach Anweisung; teilweise selbstständig
- Beschaffung und Dokumentation der Arbeitsparameter; und Sorge für ihre Einhaltung an der Anlage tragen
- Wissen, wie vorzubehandeln, zu galvanisieren und nachzubehandeln ist
- Fehler erkennen und zum Teil deren Ursachen kennen
- Maßnahmen zur Lenkung fehlerhafter Produkte ausführen können

Techniker

- Anweisungen mündlich und schriftlich in verständlicher Sprache erteilen und wenn nötig erklären
- Vorgabe der Arbeitsparameter; Überwachung der Dokumentation und finden von Abweichungen in den Fertigungsprozessen
- Wissen warum so vorzubehandeln, zu galvanisieren und nachzubehandeln ist und Festlegung dieser Prozesse anhand der Kundenforderungen
- Fehler erkennen und deren Ursachen kennen oder finden können
- Maßnahmen zur Lenkung fehlerhafter Produkte und Korrekturmaßnahmen festlegen können

Aber auch für Autodidakten, die als Quereinsteiger, die eine andere Vorbildung besitzen, und tiefer in die Galvanotechnik eindringen möchten, ist das Buch gedacht.

Für Qualitätsmanager soll die „Allgemeine Galvanotechnik“ die Basis zur Erklärung der Ursachen vieler Fehler liefern. Auch für die grundsätzliche Qualitätssteuerung soll es die notwendigen Grundlagen liefern. Wir wollen die Zukunft schließlich möglichst zu 100 % voraussagen. Das heißt, wenn wir bestimmte Bedingungen in der Fertigung einstellen, soll eine ganz bestimmte Qualität erzeugt werden. Die Bedingungen betreffen natürlich alle drei Säulen der Qualität.

Gerade gegenwärtig kommt es darauf an, die Prozesse und ihre Eingangsgrößen genauer im Griff zu haben, um mit der Entwicklung der Gesamtwirtschaft Schritt zu halten.

Um die Prozesse besser und einfacher zu beherrschen, muss man sie mathematisch modellieren, das heißt die Zusammenhänge in Formeln darstellen. Damit lassen sie sich deutlich kürzer und prägnanter als mit Worten wiedergeben. Diese Arbeitsweise ist auch die Voraussetzung für die Steuerung und Regelung der Prozesse. Deshalb wird im Gegensatz zu üblichen Galvanotechnik-Lehrbüchern verstärkt Wert auf Berechnungen gelegt. Zu Übungszwecken und Überprüfung des Gelernten dienen die in den Frageblöcken mit enthaltenen Aufgaben.

Galvanotechnische Fachbücher legen meist großen Wert auf die Besonderheiten der Abscheidung der einzelnen Metalle. Das vorliegende Buch will dagegen die Gemeinsamkeiten stark hervorheben, um die Übersicht über das Gesamtgebiet zu stärken. Da sich die Galvanotechnik aber auf dem Wege von der Empirie zu einer exakten Wissenschaft befindet, ist es notwendig, die allgemeinen Zusammenhänge stärker hervorzuheben und so eine breitere Wissensplattform zu entwickeln und auf die speziellen Probleme, die sich für einzelne Metalle auf Grund von deren spezifischen Eigenschaften ergeben, von diesem Standpunkt aus hinzuweisen. Dieser Forderung will das vorliegende Lehrbuch gerecht werden. Von hier aus kann man sich dann leicht in jedes Gebiet der „Speziellen Galvanotechnik“, das heißt die Abscheidung und Konvertierung aller Schichten, einarbeiten.

Jedes Kapitel schließt mit Lehrsätzen und drei Aufgabenkomplexen. Mit den Fragen und den zu berechnenden Aufgaben kann das Wissen vertieft und in seiner Anwendung überprüft werden. Der Komplex Praktikumsaufgaben soll dazu dienen, das anschauliche Wissen zu befördern. Er sollte in der Ausbildung gleichzeitig zu einer größeren Auswahl an Praktikumsaufgaben führen.

Jürgen N. M. Unruh
Wolfsberg, im Februar 2016

1 Einführung

Die Galvanotechnik ist eine technologische Wissenschaft. Sie legt die Grundlagen und löst die technisch-wissenschaftlichen Probleme, die mit der galvanischen Metallabscheidung verbunden sind.

Die Galvanotechnik ist also verantwortlich dafür, dass qualitätsgerecht galvanisiert werden kann.

Qualitätsgerecht galvanisierte Teile werden produziert, indem man

- aus galvanisiergeeigneten Rohteilen,
 - aus einem *galvanisierfähigen Grundmaterial*
 - mit *galvanisiergerechter Konstruktion*
 - mit in einer geeigneten Vorbehandlung *entfernbarer Deckschichten*
- durch einen **fähigen Vorbehandlungsprozess**
 - mit zu diesem Prozess *fähigen Behandlungsmedien*
 - in einer zu diesem Prozess *fähigen Anlage*
 - bei *geeigneten Arbeitsbedingungen*

galvanisierbereite Teile erzeugt und darauf

- in einem **fähigen Galvanisierprozess**
 - mit zu diesem Prozess *fähigen Elektrolyten und Spülwässern*
 - in einer zu diesem Prozess *fähigen Anlage*
 - bei *geeigneten Arbeitsbedingungen*

eine **qualitätsgerechte Schicht** abscheidet.

Diese Definition umfasst alle wichtigen Arbeitsbereiche der Galvanotechnik, angefangen von der Qualität der Vorlieferungen über eine fähige Produktionstechnik bis hin zur Qualität der galvanisierten Bauteile.

Eine weitere Voraussetzung zur Erfüllung dieser Forderungen sind geeignete und fähige Messverfahren für die entsprechenden Qualitätsgrößen:

- für die Schichteigenschaften
- in zunehmendem Maße für die Elektrolyteigenschaften und Arbeitsbedingungen

Letzteres, weil wir zunehmend die Zukunft exakt vorhersagen wollen, das heißt wenn wir ganz bestimmte Prozessdaten einsetzen, kommt am Ende eine bestimmte Qualität heraus; vorausgesetzt, auch das Vormaterial war qualitätsgerecht.

Was heißt eigentlich fähig?

Fähig heißt, die Technik gestattet, dauerhaft in ausreichend engen Grenzen qualitätsgerechte Werkstücke zu produzieren. Dazu müssen die Qualitätsschwankungen deutlich kleiner als die zulässigen Toleranzen sein. Geht man von der Normalverteilung aus (Gaußsche Verteilung), so wird die Streubreite des Prozesses durch die Standardabweichung s gekennzeichnet. Die Streubreite eines praktischen Prozesses nimmt man mit $6s$ an. Da aber auch der Mittelwert schwanken kann, fordert man für das Verhältnis der Toleranz T zur Prozessstreuung einen Wert größer als 1. Die Prozessfähigkeit wird dann mit

$$c_p = \frac{T}{6s} \geq 1,33$$

angegeben. Eingriffsgrenzen für die Prozesssteuerung sind dann

- untere Eingriffsgrenze

$$EUG = \bar{x} - 3s$$

- obere Eingriffsgrenze

$$EOG = \bar{x} + 3s$$

Sie müssen innerhalb der Toleranzforderungen des Kunden liegen, ansonsten kommt es früher oder später zu Reklamationen.

Für die Herstellung qualitätsgerechter Teile (Werkstücke) bzw. einer qualitätsgerechten Schicht muss man die Anforderungen des Kunden kennen. Die Qualitätsparameter müssen dabei mit ihren Werten und entsprechenden Toleranzgrenzen vorhanden sein. Dabei gibt es verschiedene Arten von Qualitätsparametern

- solche, die der Kunde explizit vorgibt,
- solche, die der Kunde stillschweigend voraussetzt,
- solche, die uns durch rechtliche Vorgaben auferlegt sind
- und solche, die wir uns aus Image- oder anderen Gründen selbst auferlegen.

Beispiele für solche Parameter sind

Zu 1)

Die Angabe zur Rauheit des galvanisierten Bauteils mit einem arithmetischen Mittenrauwert von

$$0,6 \mu\text{m} \leq R_a \leq 1 \mu\text{m}$$

mit der zusätzlichen Angabe für die Rautiefe

$$R_t \leq 10 \mu\text{m}$$

Zu 2)

Ausreichende Haftfestigkeit der Schichten bei Montage und Gebrauch.

Um diese Forderung zu realisieren, muss der Galvanotechniker die Belastungen bei der Verarbeitung und dem späteren Einsatz kennen. Das heißt, er muss vom Zulieferer (bei der

Lohngalvanik – dem Kunden) eine Mitteilung erhalten, welche thermischen, chemischen und mechanischen Belastungen das Werkstück bei der Weiterverarbeitung erfährt. Bei den thermischen Belastungen sind die Temperaturgradienten äußerst wichtig.

Zu 3)

Die Schicht darf kein Blei, kein Cadmium, kein Quecksilber und kein Chromat enthalten.

Zu 4)

Das Unternehmensimage gebietet, dass die Ware immer gleichmäßig aussieht und dass nach einem Umweltstandard produziert wird.

Um den Kunden bei der Schichtauswahl beraten zu können und um den Prozess richtig führen zu können, muss man wissen, welche Funktionen durch galvanische Schichten erfüllbar sind. Als Ergänzung dazu muss man aber auch wissen, durch welche Schichteigenschaften bzw. durch welche Eigenschaften des Verbundes Grundmaterial-Schicht sich die Funktionen realisieren lassen und mit welchen Elektrolyten, Arbeitsbedingungen und Rohteilen sich diese Eigenschaften erzeugen lassen.

Galvanisiergerechtes Rohteil heißt, dass es sich im vorhandenen bzw. dafür entwickelten Prozess problemlos qualitätsgerecht beschichten lässt. Dazu muss es aus einem Grundmaterial bestehen, das sich in der installierten Vorbehandlung einwandfrei reinigen und eventuell glätten oder aufräuen lässt. Die galvanisiergerechte Konstruktion ist notwendig, um die Handhabbarkeit und Kontaktierung mit hoher Produktivität zu sichern. Dabei muss die Konstruktion gleichzeitig sichern, dass die Schichtverteilung möglichst gleichmäßig ist und nur geringe Verschleppung eintritt. Das heißt die Konstruktion muss auch entsprechend umweltgerecht sein.

Auf der Rohteiloberfläche dürfen sich nur solche Fremdstoffe bzw. Fremdschichten befinden, die sich mit der installierten Vorbehandlung praktisch vollständig entfernen lassen. Befinden sich auf der Oberfläche andere Verunreinigungen, die sich mit der vorhandenen Vorbehandlung nicht entfernen lassen, so treten unweigerlich Fehler im Prozess auf. Zu diesem Problemkreis gehört auch, dass der Rohteillieferant, sei es ein Fremdhersteller oder der Kunde, der Galvanik qualitätsrelevante Änderungen in seinem Prozess rechtzeitig mitteilt. Das ist übrigens auch eine Forderung von Qualitätsmanagementsystemen, wie ISO 9001 oder TS 16949.

Ist der Vorbehandlungsprozess fähig, so ist er in der Lage, alle Fremdstoffe bis auf eine nicht störende Restkonzentration von der Oberfläche zu entfernen und die gewünschte Oberflächenstruktur zu erzeugen. Die dazu eingesetzten Behandlungsmedien sind in der Lage, alle Stoffe abzulösen und die Oberfläche in der gewünschten Weise anzuzüchten (oder auch nicht anzugreifen). Dazu müssen sie in der Regel eine ganz bestimmte Zusammensetzung aufweisen. Zu der geeigneten Zusammensetzung gehören auch entsprechende Arbeitsbedingungen, wie Temperatur, Relativgeschwindigkeit zwischen Werkstückoberfläche und Behandlungslösung usw. Ein besonderes Problem der Galvanik ist, dass sich die Zusammensetzungen der Elektrolyte und Behandlungslösungen mit der Zeit verändern. Bei den Vorbehandlungslösungen ist dieser Effekt besonders stark, weil sich die abgelösten Verunreinigungen und Grundmaterialionen in ihnen anreichern.

Die Anlage muss in der Lage sein, die Behandlungslösungen aufzunehmen und zu bewahren, das heißt vor Verunreinigungen von außen schützen. Sie muss aber auch in der Lage sein, die Umwelt vor den Wirkungen der Behandlungslösungen zu bewahren, das heißt Gesundheitsschäden, Umweltschäden, Altlasten zu vermeiden. Zudem muss sie beim heutigen Stand der Technik den geplanten Prozess selbstständig mit der hinreichenden Produktivität ablaufen lassen.

Ist dieser Prozess abgeschlossen, sind die Werkstücke galvanisierbereit („metallisch rein“). Im nachfolgenden Galvanisierprozess müssen die Elektrolyte in der Lage (d.h. fähig) sein, qualitätsgerechte Schichten abzuscheiden. Auch ihre Zusammensetzung muss sich in engen Grenzen bewegen. Bezüglich der Anlage und der Arbeitsbedingungen gilt im Prinzip die gleiche Aussage wie oben. Da die Galvanisierprozesse sehr häufig mehrstufig sind, muss man in diesem Zusammenhang auch das Spülen, das eigentlich eine Nachbehandlung ist, mit betrachten. Auch die Spülwässer müssen eine ganz bestimmte Zusammensetzung aufweisen. Sie lässt sich meist durch maximal zulässige Konzentrationen angeben. Aber auch die Arbeitsparameter (Temperatur, Bewegungsgeschwindigkeit, Zeit) müssen zum Spülprozess passen.

Den Prozess kann man von verschiedenen Standpunkten aus betrachten.

Galvanotechnische Fachbücher heben im Allgemeinen die Besonderheiten des Prozesses, den sie gerade behandeln, stark hervor. Diese Arbeitsweise ist von Vorteil, wenn man jemanden anleiten will, der „das jeweilige Rezept nachkochen“ soll. Sie ist auch dann von Vorteil, wenn man ein enges Spezialthema unter ausgesprochenen Fachleuten abhandelt. Die oben genannte Arbeitsweise des „Nachkochens“ entspricht einer rein empirischen.

Da sich die Galvanotechnik aber auf dem Wege von der Empirie zu einer exakten Wissenschaft befindet, ist es notwendig, die allgemeinen Zusammenhänge stärker hervorzuheben und so eine breitere Wissensplattform zu entwickeln und auf die speziellen Probleme, die sich für einzelne Metalle auf Grund von deren spezifischen Eigenschaften ergeben, von diesem Standpunkt aus hinzuweisen. Dieser Forderung will das vorliegende Lehrbuch gerecht werden.

Fragen

- 1) Was versteht man unter Prozessfähigkeit?
- 2) Wodurch zeichnen sich galvanisiergeeignete Werkstücke aus?
- 3) Was zeichnet einen fähigen Galvanisierprozess aus?
- 4) Wie kann man die Prozessfähigkeit mathematisch definieren?
- 5) Nennen Sie die vier Arten von Qualitätsparametern mit jeweils einem Beispiel.
- 6) Welche Größen beeinflussen die Fähigkeit eines Vorbehandlungsprozesses?

Aufgaben

- 1) Ein Kunde fordert eine Nickelschicht mit einer Schichtdicke von $d = 7 \pm 1 \mu\text{m}$, ein anderer eine Schichtdicke von $d = 12 \pm 3 \mu\text{m}$. Können Sie prozessfähig liefern, wenn ihre Prozessstandardabweichung bei $7 \mu\text{m}$ Schichtdicke $s = 0,5 \mu\text{m}$ und bei $12 \mu\text{m}$ Schichtdicke bei $s = 0,86 \mu\text{m}$ liegt?

3 **Rohteileigenschaften und ihre Auswirkungen auf die Schicht**

3.1 **Einführung**

Die Eigenschaften des Rohteils bzw. seine Qualität sind neben der Elektrolytzusammensetzung und den optimalen Arbeitsbedingungen die dritte Säule qualitätsgerechten Galvanisierens (Abb. 11).

Die Rohteile müssen demnach eine ganz bestimmte Qualität besitzen, um sie qualitätsgerecht galvanisieren zu können. Diese notwendigen Eigenschaften sind in der Anlage zur Qualitätssicherungsvereinbarung festzuschreiben. Daneben sollte die Galvanik eine Fehlerkartei nicht nur für die galvanisierten Werkstücke anlegen, sondern auch eine für die Rohteile. Darin sind die Fehlerbilder zu definieren und gleichzeitig die daraus resul-



Abb. 11: Drei Säulen qualitätsgerechten Galvanisierens

tierenden Qualitätsmängel aufzuführen. Diese Kartei sollte Bestandteil der Anlage zur Qualitätssicherungsvereinbarung sein, um den Kunden/Vorlieferanten in dessen Qualitätsmanagement zu unterstützen. Denn normalerweise weiß dieser ja nicht, welche Qualität für die Galvanik möglich und zulässig ist.

3.2 Grundmaterial – seine Eignung, seine Fehler

Eine glatte gleichmäßige Grundwerkstoffoberfläche mit geringer Rauheit ist in der Regel gut zu galvanisieren. Warum „in der Regel“? Der Grundwerkstoff selbst kann ungeeignet sein, auch wenn er die vorgenannten Forderungen erfüllt. Dann muss man mit einem anderen Beschichtungsverfahren eine metallische, bzw. elektronenleitende Zwischenschicht aufbringen, die galvanisierfähig ist. Beispiele sind die chemische Nickel- oder Kupferabscheidung oder auch das Aufbringen von Silberleitlack. Früher wurden zum Beispiel die Erstlingsschuhe des Galvanisierernachwuchses vor dem Galvanisieren mit Grafitpulver angebürstet.

Galvanisierfehler entstehen vor allem auf Ungängen der Grundwerkstoffoberfläche. Solche Ungängen sind in *Tabelle 7* mit ihren möglichen Galvanisierfehlern wiedergegeben.

Eine von Ungängen freie Rohteiloberfläche ist eine unabdingbare Voraussetzung für qualitätsgerechtes Galvanisieren.

Tab. 7: Fehler im Grundwerkstoff führen zu Fehlern in der Schicht

<i>Ungängen im Grundwerkstoff</i>	<i>Galvanisierfehler</i>
Aufwulzung	Fehlstelle, Blase
Einwulzung	Fehlstelle, Blase
Lunker	Pore, Fehlstelle
Pore	Pore, Verfärbungen
Einschluss	Fehlstelle, Pore
Kerbe; Kratzer	Aufwachsungen, Warzenreihen
Grat	(Kanten)Aufwachsung, Korrosion
erhöhte Rauheit	stark erhöhte Rauheit, Korrosion
Doppelungen	Aufstehen, „Abblätterungen“, Spitzenrauheit
Grübchen	Fehlstellen, Korrosion
Schuppen	„Abblätterungen“
Risse	Risse, Verfärbungen

3.2.1 Topographie und Homogenität, elektrochemische Eigenschaften

Die Rohteiloberfläche sollte möglichst glatt sein. Zur Erzielung einer bestimmten Endrautiefe muss man eine ganz bestimmte Ausgangsrautiefe einstellen. Das gilt insbesondere beim Hartverchromen mit seinen hohen Schichtdicken, es gilt aber auch für alle anderen Verfahren, weil die Rautiefe der Schichtoberfläche der Ausgangsrautiefe direkt proportional ist (Abb. 12).

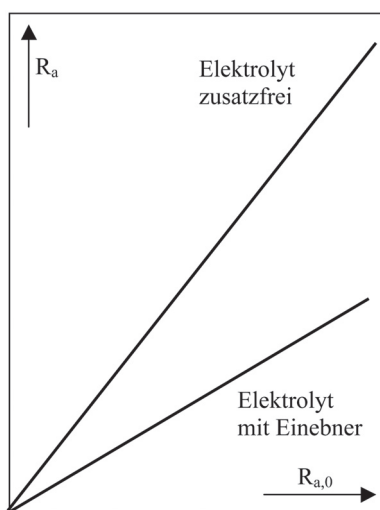


Abb. 12: Abhängigkeit der Rautiefe der Schicht R_a von der Ausgangsrautiefe des Grundmaterials $R_{a,0}$

Die Rautiefe der Rohteiloberfläche ist damit eine der wichtigsten Eingangsgrößen für einen qualitätsgerechten Galvanisierprozess.

Daneben sollte die Rohteiloberfläche keine der oben genannten Fehler, wie Kratzer, Schlagstellen oder Grate aufweisen.

Die Homogenität der Rohteiloberfläche kann aber auch durch die Kristallisation des Werkstoffes beeinträchtigt sein. Deutlich sichtbare Kristallflächen im Grundwerkstoff führen zu sichtbaren Unterschieden in der Schicht; insbesondere beim Versilbern. Sie können aber auch zur Bildung von Ätzgrübchen in der Vorbehandlung und damit zu den oben genannten Fehlern führen. Besonders kritisch wird die Situation, wenn sich die Bestandteile des Grundwerkstoffes beim Kristallisieren entmischen. Dann liegen diese Bestandteile in unterschiedlichen Bereichen an der Oberfläche nebeneinander vor. Da aber jeder Grundwerkstoff eine bestimmte Überspannung erfordert, sind Schichtdickenunterschiede oder gar Fehlstellen vorprogrammiert.

Liegen auf der Oberfläche Fremdstoffbereiche vor, so wird die Schicht unterschiedlich oder erhält Fehlstellen. Ein Beispiel sind Seigerungen von Mangansulfid, die für das Spänebrechen gewünscht, für das Galvanisieren aber völlig ungeeignet sind. Sie führen beim Beizen zur Geruchsbelästigung durch den hoch giftigen Schwefelwasserstoff und nach dem Galvanisieren zu Poren in der Schicht. Das Problem der Fremdstoffbereiche auf der Oberfläche betrifft nicht nur Fremdstoffe aus der Vorfertigung. Stehen die Gestelle mit den sauberen, bestückten Teilen in der Fertigung und geraten Wasserspritzer auf die Oberfläche, so beginnt sie an dieser Stelle zu korrodieren, was unter Umständen zu Fehlstellen führt. Gleiches gilt für das Anfassen der Warenoberfläche mit bloßen Händen. Nach der Beschichtung lassen sich unter Umständen im Elektronenmikroskop noch die Fingerabdrücke identifizieren.

Unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften der Oberfläche in verschiedenen Bereichen und ihre Auswirkungen wurden eben schon genannt. Krasser werden die Probleme, wenn es sich um ein nichtleitendes Werkstück oder ein Werkstück aus einem sehr unedlen Metall handelt, wobei für das „unedel sein“ Potenzialunterschiede von 50 mV ausreichen. Die dabei auftretenden Probleme und ihre Lösungen werden nachfolgend besprochen.

Geringe Unterschiede im Potenzial der Oberfläche können sich schon bei einem reinen Metall ergeben, wenn es grob kristallisiert ist und die Kristalle, wie üblich, in unterschiedlichen Lagen zur Oberfläche liegen. Pro Oberflächeneinheit liegt dann ein unterschiedliches Angebot (unterschiedliche „Konzentration“) an auflösungsfähigen Atomen vor, was zu den Potenzialunterschieden führt.

3.2.2 Knetwerkstoffe

Knetwerkstoffe (engl. wrought materials) und Stähle sind Werkstoffe, die sich auf Grund ihrer Duktilität gut umformen lassen (Walzen, Pressen, Schmieden, Ziehen). Die daraus gefertigten Rohteile sind umgeformt worden, bevor sie in die Galvanik kommen. Sie besitzen eine dichte Struktur und lassen sich gut galvanisieren.

3.2.3 Gusswerkstoffe, Sinterwerkstoffe

Gusswerkstoffe und Sinterwerkstoffe sind Werkstoffe von Rohteilen, die durch die Urformverfahren Gießen (Urformen aus dem flüssigen Zustand) bzw. Sintern (Urformen aus dem pulverförmigen Zustand) hergestellt wurden. Sie sind vergleichsweise spröde und lassen sich deshalb nicht umformen. Sie wurden, weil sie nicht umformbar sind, vor dem Galvanisieren durch abtragende Verfahren bearbeitet. Diese Verfahren können mechanische (Schleifen, Hobeln, Drehen, Fräsen), chemische (Ätzen), elektrochemische (Erodieren) oder thermische (Brennen) Verfahren sein.

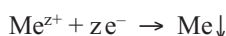
Sinterwerkstoffe sind immer mehr oder weniger porig. Sie müssen vor dem Galvanisieren mit einem anderen Material „getränkt“ werden, um eine durchgängige Oberfläche zu erhalten. Auch Gusswerkstoffe können je nach dem Bereich des Gussblockes aus dem sie stammen, mehr oder weniger porig sein. Je später der Bereich im Gussblock erstarrt, umso mehr Lunker und damit Poren enthält er, weil sich die Verunreinigungen und Gaseinschlüsse dort sammeln, wo das Metall noch flüssig ist. So sollte die Zinklegierung für Zinkussteile mit hoher Geschwindigkeit in die Form geschossen werden, damit die Ober-

fläche hinreichend glatt, das heißt ohne Fließlinien ist und nicht mechanisch bearbeitet werden muss. Beim Bearbeiten wird die glatte Guss Haut zerstört und darunterliegende Lunker kommen zum Vorschein.

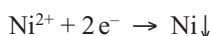
Solche Fehler können auch bei Knetwerkstoffen auftreten. Wird der Stahl auf dem Weltmarkt knapp, schneiden die Metallurgen die Gussköpfe etwas weiter oben ab. Die Folge ist, dass dann winzige Lunker und Gasbläschen im Metall vorhanden sind, die in der Folge beispielsweise zu Poren bei der Verchromung führen.

3.2.4 Nichtleiter

Die galvanische Metallabscheidung kann ausschließlich über eine elektrochemische Reaktion erfolgen.



zum Beispiel



Damit muss in der Rohteiloberfläche ein Elektronenleiter zur Verfügung stehen, der die Elektronen liefern kann. Deshalb muss man die Oberfläche des Rohteils aus nichtleitendem Material zunächst mit einem anderen Beschichtungsverfahren mit einer elektronenleitenden Schicht beschichten.

Die geschichtlich erste Variante dazu war das Anbürsten von Grafit (damals noch Graphit) auf die Oberfläche. Die erzielte dünne Grafit schicht war hinreichend haftfest und ausreichend für die galvanische Beschichtung mit sehr geringen Stromdichten. Aber die Stromdichten waren damals sowieso relativ gering.

Die heute bevorzugte Methode besteht im Aufbringen metallischer Keime auf die Oberfläche, die dann als Ausgangspunkte für eine chemisch-reduktive Abscheidung dienen. Für die Bekeimung wird ein gut abscheidbares Edelmetall, Ag oder Pd, verwendet. Für die chemisch-reduktive Abscheidung werden anschließend außenstromlos arbeitende Kupfer- oder Nickelelektrolyte eingesetzt. Zur Einsparung von Prozessschritten werden für die Bekeimung heute meist Aktivierung und Bekeimung zusammengelegt, indem man an der Oberfläche kolloidale Palladiumkeime adsorbiert.

Die Keime bilden noch keine zusammenhängende leitfähige Schicht, das heißt auf ihnen kann man noch nicht galvanisch abscheiden. Deshalb verstärkt man den Keimbelag durch reduktive Abscheidung mit Nickel oder Kupfer bis die Möglichkeit der galvanischen Abscheidung gegeben ist.

3.2.5 Unedle Metalle

Unedle Metalle sind ebenfalls nicht galvanisierbar. Unedle Metalle im hier gemeinten Sinne sind Grundwerkstoffe, die im verwendeten Elektrolyten ein um mindestens 50 mV niedrigeres Potenzial als das Schichtmetall aufweisen. Bei ihrem Eintauchen in eine Lösung des Salzes des edleren Schichtmetalls findet sofort eine pulverförmige Abscheidung statt. Die Schichten sind damit technisch unbrauchbar. Woran liegt das?

Mit dem Eintauchen in den Elektrolyten sind in diesem praktisch keine Ionen des Grundwerkstoffes vorhanden. Der Grundwerkstoff ist damit entsprechend der Nernstschen Gleichung sehr unedel. Einige seiner Atome gehen als Ionen in Lösung und lassen ihre Elektronen zurück. Das Werkstück ist damit kathodisch geladen und das edlere Schichtmetall beginnt sich abzuscheiden. Der bisher beschriebene Vorgang findet praktisch immer statt, das heißt bei jedem Metallpaar. Ist der Grundwerkstoff jedoch nicht deutlich unedler als das Schichtmetall, so hört die Abscheidung bald wieder auf. Entweder sehr schnell (der Grundwerkstoff ist der edlere Werkstoff) oder spätestens, wenn die Oberfläche mit dem Schichtwerkstoff bedeckt ist (Sudabscheidung). Dann können keine Ionen mehr in Lösung gehen.

Von der normalen galvanischen Abscheidung her ist bekannt, dass sehr raue und später pulverförmige Abscheidungen auftreten, wenn die Stromdichte größer als 90 % der Grenzstromdichte ist. Wie groß muss die Abscheidungsspannung – das ist nicht die Badspannung, sondern die Potenzialdifferenz zwischen Grundwerkstoff und Elektrolyt – sein, dass 90 % der Grenzstromdichte erreicht werden (wenn man andere Überspannungen als die Diffusionsüberspannung vernachlässigt)? Die Formel für die Diffusionsüberspannung lautet

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(1 - \frac{j}{j_{gr}} \right)$$

oder

$$\eta_D = \frac{60 \text{ mV}}{z} \cdot \lg \left(1 - \frac{j}{j_{gr}} \right)$$

Bei 90 % der Grenzstromdichte wird der Klammerausdruck 0,1 und der Logarithmus $\lg 0,1 = -1$. Das ergibt für die Potenzialdifferenz $\eta_D = -60 \text{ mV}/z$. Bei einer größeren Potentialdifferenz als $-50 \text{ mV}/z$ wird die sich chemisch abscheidende Schicht sehr rau beziehungsweise bei wenig höherer Potenzialdifferenz pulverig.

Nimmt man an, dass sich in einem Kupferelektrolyten 1 mg/L Fe^{2+} -Ionen befinden, so ergibt sich für ein eingetauchtes Stahlteil folgendes Potenzial.

$\beta = 1 \text{ mg/L Fe}^{2+}$ entspricht $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,791 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Mit dem Standardpotenzial von $E_0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = 440 \text{ mV}$ ergibt sich für das Eisenpotenzial ein Wert von -582 mV . Vergleicht man das mit dem Standardpotenzial des Kupfers, so ergibt sich beim Eintauchen des Stahlwerkstückes in den sauren Kupferelektrolyten eine Potenzialdifferenz von 919 mV. Selbst bei der Berücksichtigung eines sehr kleinen Aktivitätskoeffizienten der Kupferionen mit $f(\text{Cu}^{2+}) = 0,04$ und dem daraus folgenden Kupferpotenzial von $+295 \text{ mV}$ ist die Potenzialdifferenz noch 877 mV. Unter diesen Bedingungen kann sich das Kupfer nur pulverförmig abscheiden.

Um eine technisch brauchbare Abscheidung erzielen zu können, muss man die Potenziale annähern. Dazu stehen verschiedene Wege zur Verfügung.

- 1) Man verringert die Konzentration der abscheidungs-fähigen Ionen im Elektrolyten.
- 2) Man verringert die Konzentration der abscheidungs-fähigen Ionen im Elektrolyten drastisch durch deren Komplexbildung.