

SCHRIFTENREIHE GALVANOTECHNIK
UND OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Dr. C. Andrie und T. W. Jelinek

Hull-Zelle

zur Untersuchung von galvanischen Elektrolyten

1. Auflage

EUGEN G.
LEUZE
VERLAG

105 JAHRE 1902 – 2007

BAD SAULGAU
GERMANY

Inhaltsverzeichnis

1 Die Hull-Zelle und ihre Anwendung in der Galvanotechnik	13
1.1 Einführung	13
1.1.1 Industrielle Aspekte elektrochemischer Verfahren in der Metallbearbeitung	13
1.1.2 Qualitätsfaktoren der galvanischen Metallabscheidung	13
1.1.3 Prinzip und Anwendung der Untersuchung mit der Hull-Zelle	15
2 Die stationäre Hull-Zelle	18
2.1 Aufbau und Betrieb einer stationären Platten-Hull-Zelle	18
2.1.1 Ausführungen und Material	18
2.1.2 Anode	19
2.1.3 Kathode	20
2.1.4 Elektrische Schaltung und Stromversorgung der Platten-Hull-Zelle ...	21
2.1.4.1 Stromversorgung	21
2.1.4.2 Schaltung	22
2.1.5 Temperieren und Bewegen des Elektrolyten	23
2.1.6 Versuchsdauer	24
2.1.7 Entnehmen und Nachbehandeln der Arbeitselektrode	25
2.2 Stromdichteverteilung in der Platten-Hull-Zelle	25
2.2.1 Zahlenwertgleichungen für die Stromdichte	25
2.2.2 Tabellarische und grafische Darstellung der Stromdichte i_x in Abhängigkeit vom Abstand x	25
2.2.3 Tabellarische und grafische Darstellung der Stromdichte i_x in Abhängigkeit vom bezogenen, dimensionslosen Abstand z	28
2.2.4 Anfertigung einer Kurve für Zwischenwerte der Stromdichte	30
2.3 Beurteilung und Auswertung der Proben	31
2.3.1 Zulässiger Beurteilungsbereich	31
2.3.2 Symbole zum Kennzeichnen des Oberflächeneindruckes	32
2.3.3 Aufbau und Inhalt des Prüfberichtes	32
2.4 Gültigkeitsbereich der herkömmlichen Hull-Zellen-Prüfmethode	33

3 Die Hull-Zelle mit rotierender Zylinderelektrode (RZH-Zelle)	35
3.1 Einleitung	35
3.2 Prinzipieller Aufbau der RZH-Zelle	36
3.3 Die Verteilung der Primärstromdichte in der RZH-Zelle	38
3.4 Der Stofftransport in der RZH-Zelle	39
3.5 Auswertung der Resultate	41
3.5.1 Vergleich von Messungen in RZH-Zellen mit verschiedenem Elektrodenradius	42
3.5.2 Vergleich von Messungen in RZH-Zellen mit verschiedener Primärstromdichteverteilung	42
3.6 Einsatz und Anwendungsbereiche der RZH-Zelle	43
3.6.1 Kontrolle von Kupferverunreinigungen in einem Glanznickelelektrolyt	44
3.6.1.1 Problemstellung	44
3.6.1.2 Kontrolle mit der RZH-Zelle	44
3.6.2 Ermittlung der maximalen Stromdichte bei der Elektroformung	46
3.6.2.1 Problemstellung	46
3.6.2.2 Bestimmung der maximalen Stromdichte mit der RZH-Zelle	46
3.6.2.3 Elektrolytwartung	46
4 Hull-Zellen-Untersuchungen im galvanischen Betrieb	48
4.1 Untersuchungsmöglichkeiten	48
4.2 Vergleichs-Hull-Zellen-Bleche	49
4.3 Einige Hinweise für die Praxis	51
4.4 Beurteilung der Streufähigkeit galvanischer Elektrolyte	52
4.4.1 Mikrostreufähigkeit	52
4.4.2 Makrostreufähigkeit	54
4.4.3 Durchführung der Messung in der Hull-Zelle	57
5 Untersuchungen von Zinkelektrolyten	61
5.1 Untersuchungen von cyanidfreien alkalischen Zinkelektrolyten	61
5.1.1 Hinweise zur Prüfung in der Hull-Zelle	62
5.1.2 Wirkung der anorganischen Bestandteile	64
5.1.3 Wirkung der organischen Bestandteile	65
5.1.4 Wirkungsweise bei unterschiedlichen Arbeitsbedingungen	68

5.2	Untersuchungen von alkalischen cyanidhaltigen Elektrolyten	71
5.2.1	Einfluss der anorganischen Elektrolytbestandteile	72
5.2.1.1	Zink	72
5.2.1.2	Quotient M_{CN}	74
5.2.1.3	Natriumhydroxidgehalt	74
5.2.2	Einflüsse bei unterschiedlichen Abscheidungsbedingungen.	75
5.2.2.1	Temperatur.	75
5.2.2.2	Stromdichte	76
5.2.3	Einflüsse von organischen Elektrolytbestandteilen.	76
5.2.4	Wirkung von Verunreinigungen in alkalischen cyanidhaltigen Elektrolyten	77
5.2.4.1	Metallische Verunreinigungen.	77
5.2.4.2	Natriumsulfid Na_2S zur Ausfällung von Schwermetallverunreinigungen	78
5.3	Untersuchungen von schwachsauren Glanzzinkelektrolyten	79
5.3.1	Einfluss der Elektrolytzusammensetzung	80
5.3.1.1	Zink	80
5.3.1.2	Chlorid.	82
5.3.2	Einfluss der Abscheidungsbedingungen	82
5.3.2.1	Temperatur.	82
5.3.2.2	pH-Wert.	82
5.3.2.3	Stromdichte	82
6	Untersuchungen von Zinnelektrolyten	83
6.1	Elektrolyttypen.	83
6.2	Zinnabscheidung aus sauren Elektrolyten	83
6.2.1	Verfahren zur konventionellen Abscheidung	83
6.2.1.1	Elektrolytparameter für Mattzinnelektrolyte	84
6.2.1.2	Elektrolytparameter für Glanzzinnelektrolyte.	84
6.2.2	Verfahren zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung	84
6.2.2.1	Elektrolytparameter für Mattzinnelektrolyte für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung.	85
6.2.2.2	Elektrolytparameter für Glanzzinnelektrolyte für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung.	85
6.3	Zinnabscheidung aus alkalischen Elektrolyten	86
6.4	Prüfung von Zinnelektrolyten.	86
6.4.1	Zusammensetzung von Zinnelektrolytadditiven	86
6.4.2	Prüfbedingungen für die Hull-Zellen-Prüfung	87

6.4.3	Untersuchungen von Glanzzinnelektrolyten	88
6.4.3.1	Einfluss der Glanzzusatzkonzentration	88
6.4.3.2	Einfluss der Elektrolyttemperatur	91
6.4.3.3	Einfluss von Verunreinigungen	92
6.4.4	Grenzen der Hull-Zellen-Prüfung	94
6.5	Prüfung von Mattzinnelektrolyten	100
6.5.1	Prüfung der Deckfähigkeit	100
6.6	Prüfung von Elektrolyten für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung.	102
7	Untersuchungen von Nickelelektrolyten	106
7.1	Watts'sche Nickelelektrolyte	107
7.1.1	Hinweise zur Untersuchung in der Hull-Zelle	108
7.1.2	Wirkung und Untersuchung der anorganischen Elektrolytbestandteile	109
7.2	Glanznickelelektrolyte	112
7.2.1	Organische Elektrolytbestandteile	112
7.2.2	Verunreinigung mit Fremdmetallen	125
7.3	Halbglanznickelelektrolyte.	131
7.4	Satinnickelelektrolyte.	132
8	Untersuchungen von Chromelektrolyten	137
8.1	Einfluss der Abscheidungsparameter	138
8.2	Hull-Zellen-Untersuchungen	139
8.2.1	Einfluss der Elektrolytzusammensetzung	139
8.2.1.1	Gehalt an Chromsäure CrO_3	139
8.2.1.2	Gehalt an Chrom(III)oxid Cr_2O_3	141
8.2.1.3	Gehalt an Schwefelsäure H_2SO_4	143
8.2.1.4	Gehalt an Compound.	145
8.2.1.5	Chloridverunreinigung	147
8.2.2	Einfluss der Abscheidungsbedingungen	150
8.2.2.1	Temperatur.	150
9	Untersuchungen von Kupferelektrolyten	152
9.1	Schwefelsaure Kupferelektrolyte	152
9.1.1	Grundzusammensetzung schwefelsaurer Kupferelektrolyte.	152
9.1.2	Hinweise zur Untersuchung in der Hull-Zelle	154
9.1.3	Wirkung und Untersuchung der anorganischen Bestandteile	156
9.1.4	Wirkung und Untersuchung der organischen Bestandteile	157
9.1.5	Verunreinigungen im sauren Kupferelektrolyten	164
9.1.6	Wirkungsweise bei unterschiedlichen Arbeitsbedingungen	165

9.2 Alkalische cyanidische Kupferelektrolyte	166
9.2.1 Grundzusammensetzung cyanidischer Kupferelektrolyte	166
9.2.2 Hinweise zur Untersuchung in der Hull-Zelle	168
9.2.3 Wirkungsweise und Untersuchung bei unterschiedlichen Arbeitsbedingungen	168
9.2.3.1 Temperatur	168
9.2.3.2 pH-Wert	170
9.2.3.3 Stromdichte	170
9.2.3.4 Elektrolytbewegung	172
9.2.3.5 Vorbehandlung	172
9.2.3.6 Filtration	173
9.2.4 Wirkung und Untersuchung der anorganischen Elektrolytbestandteile	173
9.2.4.1 Kupfer(I)cyanid	173
9.2.4.2 Freies Cyanid	173
9.2.4.3 Hydroxid	176
9.2.4.4 Carbonat	177
9.2.5 Wirkung und Untersuchung der organischen Elektrolytbestandteile	180
9.2.5.1 Organische Säuren	180
9.2.5.2 Glanzzusätze	181
9.2.5.3 Netzmittel	181
9.2.6 Wirkung von Verunreinigungen und ihre Untersuchung	182
9.3 Sonstige Kupferelektrolyte	185
10 Untersuchungen von Silberelektrolyten	187
10.1 Untersuchungen in der Hull-Zelle	187
10.2 Wirkung und Untersuchung der wichtigsten Elektrolytbestandteile	188
10.2.1 Einfluss des Silbergehaltes	188
10.2.2 Einfluss des Kaliumcyanidgehaltes	188
10.2.3 Einfluss des Carbonatgehaltes	188
10.2.4 Einfluss des Glanzzusatzes	190
10.3 Wirkung und Untersuchung von Elektrolytzusätzen und -verunreinigungen	197
10.3.1 Wirkungsweise der Elektrolytzusätze	197
10.3.1.1 Glanzzusatz A	197
10.3.1.2 Glanzzusatz B	198
10.3.1.3 Zusatz N	202
10.3.1.4 Zusatz K	204

10.3.2	Einfluss der Gehalte an Silber, Cyanid und Carbonat	206
10.3.3	Einfluss von Fremdmetallverunreinigungen	208
10.3.3.1	Kupfer	208
10.3.3.2	Eisen	209
10.3.3.3	Nickel	209
10.3.4	Einfluss von organischen Verunreinigungen	212
10.3.4.1	Einschleppungen aus Entfettungen	212
10.3.4.2	Lösemittel für Abdecklack	214
11	Untersuchungen von Goldelektrolyten	216
11.1	Schwach saure Goldelektrolyte	216
11.1.1	Hinweise zur Untersuchung in der Hull-Zelle	217
11.1.1.1	Einfluss des pH-Wertes	218
11.1.1.2	Einfluss des Glanzzusatzes	223
11.1.1.3	Einfluss des Leitsalzgehaltes	225
11.1.1.4	Einfluss von Fremdmetallverunreinigungen	226
11.1.1.5	Einfluss von organischen Verunreinigungen	230
11.2	Stark saure Goldelektrolyte	231
11.3	Neutrale Goldelektrolyte	231
11.3.1	Farbgoldelektrolyte	231
11.3.2	Feingoldelektrolyte	236
11.4	Cyanidische Goldelektrolyte	237
11.5	Sulfitische Goldelektrolyte	238
12	Untersuchungen von Palladium- und Palladiumlegierungselektrolyten	240
12.1	Hinweise zur Untersuchung in der Hull-Zelle	241
12.1.1	Einfluss der Abscheidebedingungen	241
12.1.1.1	Einfluss des pH-Wertes	241
12.1.1.2	Einfluss der Elektrolytzusammensetzung	244
12.1.1.3	Einfluss der Temperatur	245
12.1.1.4	Einfluss von metallischen Verunreinigungen	246
12.1.1.5	Einfluss des Cyanidgehaltes	249
12.1.1.6	Einfluss von organischen Verunreinigungen	250
13	Stichwortverzeichnis	251