

# **INLINE-MESSUNG DER ABSCHIEDEGESCHWINDIGKEIT BEI DER INDUSTRIELLEN METALLABSCHIEDUNG**

Dr. Eckart Giebler, Dresden

## **Einleitung**

Ziel galvanotechnischer Prozesse ist die gezielte Änderung von Bauteileigenschaften. So werden durch die galvanische oder außenstromlose Metallabscheidung dekorative Eigenschaften wie Farbe und Glanz oder funktionelle Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit, Härte und Leitfähigkeit verändert. Die Qualität der erzielten Bauteileigenschaften ergibt sich aus der Dicke, der stofflichen Zusammensetzung und dem Gefügebau der abgeschiedenen Schicht. Diese Schichteigenschaften hängen wiederum von den spezifischen Bedingungen ab, unter denen der Abscheidungsprozess stattfindet.

## **Prozessgröße Abscheidengeschwindigkeit**

Die Abscheidengeschwindigkeit ist ein Schlüsselparameter bei der elektrochemischen Metallabscheidung. Sie muss bekannt sein, um spezifizierte Schichtdicken zu erreichen. Weiterhin ergeben sich eine Reihe von Schichteigenschaften aus der Abscheidengeschwindigkeit. So hängt z. B. bei der chemisch reduktiven Abscheidungen von Nickel-Phosphor-Schichten der Phosphorgehalt von der Geschwindigkeit der Abscheidung ab.

Für die galvanische Metallabscheidung folgt die Abscheidengeschwindigkeit aus dem elektrischen Strom. Dieser mit dem FARADAYSchen Gesetz beschriebene Zusammenhang gilt ideal, wenn der gesamte elektrische Strom die Abscheidung eines einzelnen Metalls bewirkt. Häufig kommt es jedoch zu Konkurrenzreaktionen. Entsprechend kommt es zu einer Minderung der theoretisch möglichen Abscheidengeschwindigkeit. In diesem Fall wird der Anteil des für die Metallabscheidung wirkenden Stroms als Stromausbeute ausgedrückt.

Die Abscheidengeschwindigkeit hängt in komplexer Weise von verschiedenen Prozessparametern ab. Bei der galvanischen, d. h. der durch einen äußeren elektrischen Strom getriebenen Metallabscheidung hat besonders die Stromdichte einen Einfluss auf die Stromausbeute und damit auf die Abscheidengeschwindigkeit. Bei der chemischen, d. h. der außenstromlosen Metallabscheidung ist die Temperatur der wichtigste Prozessparameter. Daneben wird die Abscheidengeschwindigkeit vor allem von den Konzentrationen der im Elektrolyt enthaltenen Stoffe beeinflusst. Während Temperatur und Stromdichte relativ einfach stabilisiert werden können, ergeben sich bei den Stoffkonzentrationen fortlaufend Veränderungen, da während des Abscheidungsprozesses Einsatzstoffe verbraucht und Fremdstoffe gebildet werden. Nicht zuletzt beeinflussen die hydrodynamischen Verhältnisse im Elektrolyt in der Umgebung der zu beschichtenden Oberfläche die Abscheidengeschwindigkeit.

## **Überwachung der Abscheidengeschwindigkeit**

Die Überwachung der Abscheidengeschwindigkeit wird in der galvanotechnischen Praxis bis heute weitgehend per Hand durchgeführt. Dies erfolgt vor allem durch Schichtdickenmessungen am beschichteten Bauteil. Unter Berücksichtigung der Beschichtungszeit lässt sich die Geschwindigkeit der Metallabscheidung berechnen. Nachteilig ist hierbei der personelle Aufwand. Die Schichtdickenmessungen erfolgen i. d. R. nur stichprobenartig. Außerdem liegt die Information zur Abscheidengeschwindigkeit hierbei immer zeitverzögert vor; entsprechend kann auch erst mit Zeitverzug auf Veränderungen der Abscheidengeschwindigkeit reagiert werden.

An sensiblen Beschichtungsprozessen kommen ergänzend Probekörperverfahren zum Einsatz. Dabei werden Referenzmuster (meist Probebleche) parallel zur Ware für eine definierte Zeit mitbeschichtet. Die Abscheidegeschwindigkeit wird durch Wägung der Massedifferenz oder durch Schichtdickenmessung ermittelt. Der Vorteil an den Probekörperverfahren ist der relativ geringe gerätetechnische Aufwand; meist kann vorhandene Technik genutzt werden. Nachteilig sind auch hier der personelle Aufwand, der Stichprobencharakter, der Mittelungseffekt und der Zeitverzug bei der entsprechenden Ermittlung der Abscheidegeschwindigkeit.

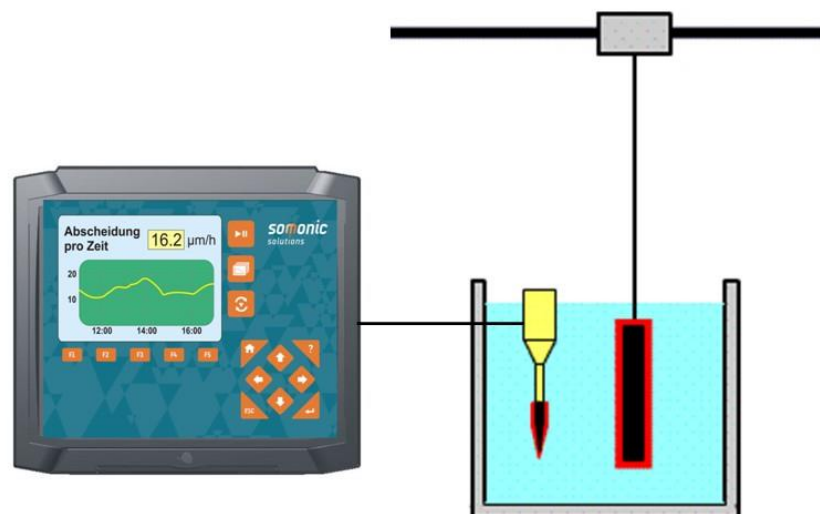
Eine im Prozess fortlaufende Messung der Abscheidegeschwindigkeit findet an industriellen Prozessen derzeit kaum statt. Hauptgrund ist bisher das Fehlen geeigneter Messtechnik. Lediglich bei der Bandbeschichtung sind relativ aufwändige Online-Schichtdickenmessungen auf Basis von Röntgenfluoreszenz im Einsatz [1], [2].

## **Inline-Messung von Abscheidegeschwindigkeit und Stromausbeute**

Ein neuartiges Messverfahren [3] ermöglicht nun die Erfassung der Geschwindigkeit der Metallabscheidung inline, d. h. direkt im galvanischen oder außenstromlosen Prozess. Hierzu wird ein stabförmiger Sensor in den Beschichtungselektrolyten eingetaucht. Auf der metallischen Spitze des Stabsensors findet parallel zur Ware eine Abscheidung statt. Damit handelt es sich vom Grundprinzip um ein Probekörperverfahren. Neu ist die fortlaufende messtechnische Erfassung der an der Sensorspitze stattfindenden Abscheidung. Hierzu wird der Sensorstab in longitudinale Schwingungen versetzt. Mittels einer Eigenfrequenzmessung lässt sich die an der Spitze abgeschiedene Masse kontinuierlich messen. Unter Berücksichtigung der am Sensor beschichteten Fläche und der Dichte des abgeschiedenen Materials kann die Schichtdicke fortlaufend berechnet werden. Aus dem Zeitsignal der Schichtdicke wird wiederum kontinuierlich die Abscheidegeschwindigkeit abgeleitet. Somit liegt eine wichtige Information zum Prozessgeschehen der elektrochemischen Metallabscheidung fortlaufend (online) vor.

## **Gerätetechnik für den industriellen Einsatz**

Eine schematische Darstellung der Messtechnik zur Erfassung der Abscheidegeschwindigkeit ist in Bild 1 zu erkennen. Der Stabsensor taucht in die Prozesslösung. Am unteren Ende des Sensorstabes ist ein kegelförmiger Probekörper aus Metall eingeschraubt, auf dem die Abscheidung stattfindet. Der Schaft des Stabsensors ist mit einer nichtleitenden Schutzschicht überzogen, sodass dort eine Metallisierung verhindert wird, Bild 2.



**Bild 1: Inline-Messung der Abscheidegeschwindigkeit**



**Bild 2: Sensor und Basisgerät**

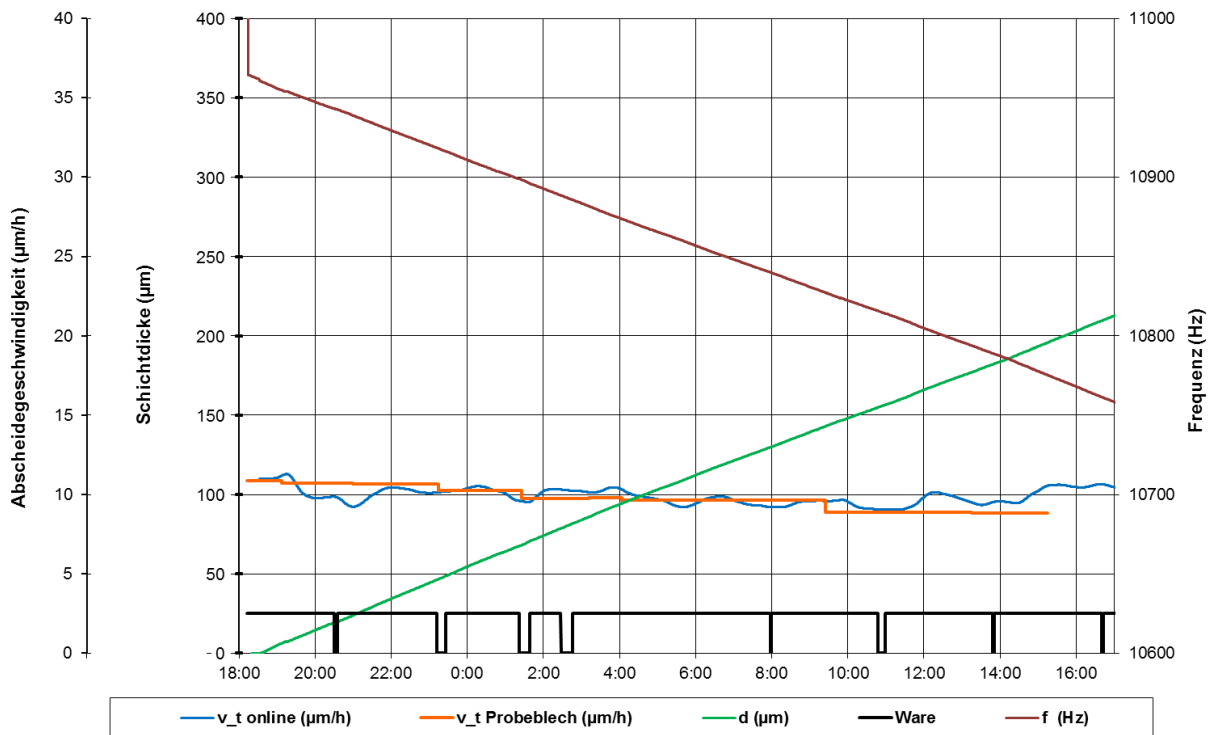
Beim Erreichen einer maximalen Schichtdicke wird ein Wechsel des Probekörpers nötig. Der Sensor ist so gestaltet, dass der Probekörperwechsel unter betrieblichen Bedingungen mit wenigen Handgriffen möglich ist. Die Probekörper können einmalig verwendet werden. Alternativ ist nach Strippen auch eine mehrmalig Nutzung möglich. Für viele galvanische Prozesse besteht ferner die Möglichkeit, die Schicht elektrochemisch rückzulösen.

Die Messinformationen werden über eine Leitung zu einem elektronischem Basisgerät (s. Bild 2) übertragen, das in der Nähe des Messortes installiert wird. Dort erfolgt die fortlaufende Berechnung der Abscheidegeschwindigkeit; bei galvanischen Prozessen wird daraus die Stromausbeute abgeleitet. Die entsprechenden Ergebnisse werden am Basisgerät als Zahlenwert und als Zeitverlauf angezeigt. Weiterhin ermöglicht das Basisgerät die Vor-Ort-Bedienung der Messeinrichtung. Nicht zuletzt lassen sich die Messwerte vom Basisgerät über verschiedenen elektronischen Schnittstellen übertragen. Somit können die Messgrößen angezeigt, gespeichert oder als Grundlage einer Prozessregelung genutzt werden.

## **Anwendungsbeispiele**

Von speziellem Interesse ist die Anwendung der vorgestellten Inline-Messtechnik an außenstromlosen Prozessen zur Metallabscheidung. Diese Prozesse reagieren besonders sensibel auf Änderungen der Prozessbedingungen. Daher werden Sie heute schon häufig durch manuelle Probekörperverfahren überwacht.

Erfahrungen wurden mit der Inline-Messung bereits an Chemisch-Nickel-Prozessen gesammelt. Die Überwachung der Abscheidegeschwindigkeit ist bei der chemisch-reduktiven Abscheidung von Nickel-Phosphorschichten von Bedeutung, da wichtige Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit, Duktilität und Härte in besonderer Weise von den Abscheidebedingungen abhängen. Ferner ist die Kenntnis der Abscheidegeschwindigkeit zur Realisierung einer spezifizierten Dicke der Chemisch-Nickel-Schicht unabdingbar. In Bild 3 sind beispielhaft die Verläufe der Messung an einem industriellen Chemisch-Nickel-Automaten dargestellt. Im oberen Teil des Diagramms ist die gemessene Frequenz erkennbar. Die sinkende Frequenz bedeutet eine steigende Masse und damit eine wachsende Schichtdicke auf der Sensor Spitze. Aus der kontinuierlichen Messung der Schichtdicke (Bild 3, grüne Kurve) wird dann ein Verlauf der Abscheidegeschwindigkeit fortlaufend berechnet (blaue Kurve).



**Bild 3: Messung an einem Chemisch-Nickel-Prozess**

Zum Vergleich sind die im Betrieb mittels Probeblechen in größeren Abständen ermittelten Werte dargestellt.

Auch bei galvanischen Prozessen ist die Messung der Abscheidgeschwindigkeit einsetzbar. Durch einen elektrischen Strom getrieben wird auf der Spitze des Stabsensors Metall abgeschieden. Aus der Messung der Abscheidgeschwindigkeit kann unter Berücksichtigung des eingepprägten elektrischen Stroms die Stromausbeute der Metallabscheidung berechnet werden. Entsprechende Messungen wurden an einem alkalisch Zinkverfahren durchgeführt. Gemessen wurde mit einer mittleren Stromdichte. Alternativ fanden Stromausbeutemessungen für unterschiedliche Stromdichten statt. Für die alkalischen Zinkverfahren lässt sich der Aufwand zum Wechsel der Probekörper vermeiden, indem die am Sensor abgeschiedene Schicht durch Umkehr der Stromrichtung wieder aufgelöst wird.

## Literatur

- [1] Wittkopp, A.; Seitz F.: Industrieller Einsatz von Online-Röntgenfluoreszenz-Messsystemen für die Analyse von Beschichtungen. Oberflächentage 1999, Sep. 1999, Aachen
- [2] Piltz, J.: Die Steuerung von Beschichtungsprozessen mittels Röntgenfluoreszenz-Inline-Messsystemen. Oberflächentage 2013, Sep. 2013, Dresden
- [3] Giebler, E; Reich, A.; Gräfenhan, W.; Kramm, U. u. a.: Einrichtung und Verfahren zur Messung der Geschwindigkeit oder der Stromausbeute bei der Abscheidung oder beim Abtrag von Oberflächen und zur darauf basierenden Prozesssteuerung. EP 2 495 357, 25.11.2011