Hochgeschwindigkeitsverzinkung (HGV) geometrisch komplexer Bauteile

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

> vorgelegt von Dipl.-Ing. Christoph Janisch aus Gratwein (Österreich)

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. E. WestkämperMitberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. E. Roos

Tag der Einreichung:24.April 2006Tag der mündlichen Prüfung:06. August 2007

Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart

IPA-IAO Forschung und Praxis

Berichte aus dem

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart, Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO), Stuttgart, Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart und Institut für Arbeitswissenschaft und Technologiemanagement (IAT), Universität Stuttgart

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper und

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Hans-Jörg Bullinger und

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Spath





Fraunhofer Institut Produktionstechnik und Automatisierung

Christoph Janisch

Hochgeschwindigkeitsverzinkung (HGV) geometrisch komplexer Bauteile

Nr. 465



Dr.-Ing. Christoph Janisch

Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper

ord. Professor an der Universität Stuttgart Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Hans-Jörg Bullinger

ord. Professor an der Universität Stuttgart Präsident der Fraunhofer-Gesellschaft, München

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Spath

ord. Professor an der Universität Stuttgart Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO), Stuttgart

D 93

ISBN (10) 3-939890-21-9, ISBN (13) 978-3-939890-21-8 Jost Jetter Verlag, Heimsheim

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils gültigen Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Jost Jetter Verlag, Heimsheim 2007.

Printed in Germany.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Druck: printsystem GmbH, Heimsheim

Geleitwort der Herausgeber

Über den Erfolg und das Bestehen von Unternehmen in einer marktwirtschaftlichen Ordnung entscheidet letztendlich der Absatzmarkt. Das bedeutet, möglichst frühzeitig absatzmarktorientierte Anforderungen sowie deren Veränderungen zu erkennen und darauf zu reagieren.

Neue Technologien und Werkstoffe ermöglichen neue Produkte und eröffnen neue Märkte. Die neuen Produktions- und Informationstechnologien verwandeln signifikant und nachhaltig unsere industrielle Arbeitswelt. Politische und gesellschaftliche Veränderungen signalisieren und begleiten dabei einen Wertewandel, der auch in unseren Industriebetrieben deutlichen Niederschlag findet.

Die Aufgaben des Produktionsmanagements sind vielfältiger und anspruchsvoller geworden. Die Integration des europäischen Marktes, die Globalisierung vieler Industrien, die zunehmende Innovationsgeschwindigkeit, die Entwicklung zur Freizeitgesellschaft und die übergreifenden ökologischen und sozialen Probleme, zu deren Lösung die Wirtschaft ihren Beitrag leisten muss, erfordern von den Führungskräften erweiterte Perspektiven und Antworten, die über den Fokus traditionellen Produktionsmanagements deutlich hinausgehen.

Neue Formen der Arbeitsorganisation im indirekten und direkten Bereich sind heute schon feste Bestandteile innovativer Unternehmen. Die Entkopplung der Arbeitszeit von der Betriebszeit, integrierte Planungsansätze sowie der Aufbau dezentraler Strukturen sind nur einige der Konzepte, welche die aktuellen Entwicklungsrichtungen kennzeichnen. Erfreulich ist der Trend, immer mehr den Menschen in den Mittelpunkt der Arbeitsgestaltung zu stellen - die traditionell eher technokratisch akzentuierten Ansätze weichen einer stärkeren Human- und Organisationsorientierung. Qualifizierungsprogramme, Training und andere Formen der Mitarbeiterentwicklung gewinnen als Differenzierungsmerkmal und als Zukunftsinvestition in *Human Resources* an strategischer Bedeutung.

Von wissenschaftlicher Seite muss dieses Bemühen durch die Entwicklung von Methoden und Vorgehensweisen zur systematischen Analyse und Verbesserung des Systems Produktionsbetrieb einschließlich der erforderlichen Dienstleistungsfunktionen unterstützt werden. Die Ingenieure sind hier gefordert, in enger Zusammenarbeit mit anderen Disziplinen, z. B. der Informatik, der Wirtschaftswissenschaften und der Arbeitswissenschaft, Lösungen zu erarbeiten, die den veränderten Randbedingungen Rechnung tragen.

Die von den Herausgebern langjährig geleiteten Institute, das

- Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA),
- Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO),
- Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart,
- Institut für Arbeitswissenschaft und Technologiemanagement (IAT), Universität Stuttgart

arbeiten in grundlegender und angewandter Forschung intensiv an den oben aufgezeigten Entwicklungen mit. Die Ausstattung der Labors und die Qualifikation der Mitarbeiter haben bereits in der Vergangenheit zu Forschungsergebnissen geführt, die für die Praxis von großem Wert waren. Zur Umsetzung gewonnener Erkenntnisse wird die Schriftenreihe "IPA-IAO - Forschung und Praxis" herausgegeben. Der vorliegende Band setzt diese Reihe fort. Eine Übersicht über bisher erschienene Titel wird am Schluss dieses Buches gegeben.

Dem Verfasser sei für die geleistete Arbeit gedankt, dem Jost Jetter Verlag für die Aufnahme dieser Schriftenreihe in seine Angebotspalette und der Druckerei für saubere und zügige Ausführung. Möge das Buch von der Fachwelt gut aufgenommen werden.

Engelbert Westkämper Hans-Jörg Bullinger Dieter Spath

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner dreijährigen Anstellung als Doktorand im Zentralbereich Forschung und Vorausentwicklung bei der Robert Bosch GmbH in Stuttgart und am Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart sowie am IPA der Fraunhofergesellschaft Stuttgart angefertigt.

Mein Dank gilt:

- Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper sowie seinen Mitarbeitern Herrn T. Bolch und Herrn Dr. U. König für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und ihrem Interesse am Fortgang der Arbeit.
- Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. E. Roos für die Übernahme des Zweitberichts.

Auf Seiten der Robert Bosch GmbH gilt mein besonderer Dank:

- Herrn Dr. V. González Mora für die wissenschaftliche Betreuung, die vielen fruchtbaren Diskussionen, konstruktiven Vorschläge und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Herrn Dr. G. Schroll und Herrn Dr. H. Lander für die Möglichkeit, diese Dissertation bei der Robert Bosch GmbH durchzuführen.
- Allen Mitarbeitern der Werkstatt, v.a. den Herren S. Läutzins und S. Maier die immer ihr möglichstes getan haben, wenn es mal wieder ganz schnell gehen musste.
- Herrn Dr. M. Staudacher und Herrn R. Stephensen für die Unterstützung bei der numerischen Simulation der Stromdichteverteilung und der Strömungsfelder.
- Den Mitarbeitern der Fachgruppe Galvanotechnik Herrn S. Hippchen, Herrn T. Jäger, Herrn R. Keller, Herrn M. Ligner, und Herrn Dr. M. Rössler sowie den Kollegen Herrn A. Glock, Herrn L. Görlitz, Herrn Dr. L. Henneken, Herrn Dr. G. Hackenberg, Frau L. Tomaschütz, Frau A. Martin, Herrn Dr. S. Moser, Herrn J. Strobel, Herrn Dr. G. Wiltschko, Herrn Dr. D. Winter und Herrn Dr. D. Zimmermann für die zahlreichen Diskussionen, die gute Arbeitsatmosphäre und Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	11						
	1.1 Wesen und Bedeutung des Problems	12						
	1.2 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit	13						
2	Theoretische Grundlagen							
	2.1 Elektrochemische Abscheidung	15						
	2.2 Elektrolyttypen für Zink	17						
	2.3 Elektrokristallisation	18						
	2.4 Anforderungen an die Hochgeschwindigkeitsabscheidung (HGA)	21						
	2.5 Korrossion und Korrosionsschutz	30						
	2.6 Numerische Simulation	30						
	2.7 Fertigungsintegrierte Oberflächentechnik (FIO)	32						
3	Stand der Technik	35						
	3.1 Hochgeschwindigkeitsabscheidung	35						
	3.2 FIO-Anlagen	38						
	3.3 Die Besonderheiten der komplexen Geometrie	40						
4	Experimenteller Teil	43						
	4.1 Versuchsanlagen und -zellen	43						
	4.2 Methodik zur Auswahl geeigneter Elektrolyte	53						
5	Ergebnisse und Diskussion	63						
	5.1 Erste Elektrolytauswahl	63						
	5.2 Sulfatelektrolyten	65						
	5.3 Chloridelektrolyten	76						
	5.4 Methansulfonsäure-Elektrolyt	79						
	5.5 Alkalischer Elektrolyt	81						
	5.6 Analyse der Zusammenhänge	87						
	5.7 Strom-Spannungs-Kurven	89						
	5.8 Vergleichender Korrosionstest an Zylindern	91						
	5.9 Abscheidungen an realen Bauteilen - High-Speed Reaktor	92						
	5.10 Entscheidungsmatrix	109						
6	Weitere Entwicklungen - ein Ausblick							
	6.1 Elektrolytchemie	117						
	6.2 Verfahrens- und Anlagentechnik	118						
7	Zusammenfassung	119						

8	Summary	121
Ve	erwendete Abkürzungen und Symbole	123
Ał	obildungsverzeichnis	127
Та	bellenverzeichnis	130
Lit	teraturverzeichnis	131

Kapitel 1 Einleitung und Problemstellung

In der Industrie werden viele Bauteile aus kostengünstigen Werkstoffen wie unlegiertem Stahl oder Grauguss gefertigt. Diese besitzen allerdings nur eine geringe Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse. Ohne weitere Korrosionsschutzmaßnahmen treten an diesen Werkstoffen schon nach sehr kurzer Zeit erste Korrosionserscheinungen auf und es bilden sich Korrosionsprodukte wie Rotrost aus [10, 40, 41, 43]. Diese sind nicht nur unanschnlich, sondern können auch die Funktion des Bauteiles beeinträchtigen. Um die Korrosionsbeständigkeit dieser Bauteile zu verbessern, werden diese mit einer schützenden anorganischen oder organischen Schicht versehen. Diese Schichten übernehmen im wesentlichen den Korrosionsschutz. Je nach Schichttyp beruht dieser auf elektrochemischen Phänomenen und/oder auf einer Barrierewirkung zwischen Bauteiloberfläche und der Umwelt. Als Schichtsysteme seien vor allem das Aufbringen von metallischen Schichten durch chemische, elektrochemische oder physikalische Verfahren und das Lackieren, bei der eine organische Schicht aufgebracht wird, erwähnt [20]. In vielen Fällen ist es preiswerter einen einfachen Eisenwerkstoff zu nehmen und diesen mit einer dieser Schutzschichten zu überziehen, als einen der teuren Edelstähle zu verwenden. Unter diesen zahlreichen Korrosionsschutzsystemen hat sich aus Kostengründen das galvanische Verzinken in der Automobilindustrie durchgesetzt [85]. Bei diesem elektrochemischen Verfahren werden das Werkstück und eine dazugehörende Gegenelektrode in einen Elektrolyten eingetaucht, der die abzuscheidenden Metallionen enthält. Durch anlegen eines bestimmten Stromes zwischen dem negativ polarisierten Bauteil und der positiv polarisierten Gegenelektrode werden die Metallionen auf der Bauteiloberfläche zu Metall reduziert.

$$Me^{n+} + n \cdot e^- \to Me$$
 (1.1)

Der exakte Ablauf des Abscheidungsprozesses wird im Kapitel 2.1 näher beschrieben. Eine mehrere Mikrometer (μ m) dicke, geschlossene Zinkschicht bietet einen guten Korrosionsschutz, der durch das Aufbringen weiterer Schichten wie Passivierung (Chromatierung) und Versiegelung noch erheblich gesteigert werden kann. Der so erhaltene Korrosionsschutz erfüllt die Anforderungen der Automobilindustrie [56,65].

Die steigenden Anforderungen an den Korrosionsschutz und der allgemeine Trend die Fertigungskosten zu senken, haben in jüngerer Zeit zur Entwicklung neuer Fertigungskonzepte geführt. Das Ziel all dieser Konzepte ist es, durch bestimmte Maßnahmen einerseits die Qualität der Beschichtung bezüglich Gleichmäßigkeit zu verbessern und andererseits die Fertigungskosten zu senken. In einem weiteren Schritt wurden diese Anlagen so konzipiert, dass die in den Fertigungsprozess integriert werden konnten. Dadurch entfallen nicht wertschöpfende Prozessschritte, wie Verpackung und Transport. So entstand das Konzept der fertigungsintegrierten Oberflächentechnik (FIO) [62, 66, 91, 93].

Für diese Integration müssen die einzelnen Schritte der Oberflächenbehandlung um ein Vielfaches beschleunigt werden, damit deren Prozesszeiten dem Fertigungstakt der mechanischen Fertigung entsprechen. Die Taktzeiten solcher Fertigungsprozesse liegen oft unter einer Minute. In kontinuierlichen Durchlaufanlagen für die Band-, Draht- und Leiterplattenverzinkung werden bereits seit einigen Jahren Verfahren zur sog. Hochgeschwindigkeitsabscheidung (HGA) angewandt [17,69,80,81,99]. Bei diesem Verfahren arbeitet man mit Stromdichten von bis zu 350 A/dm^2 und mehr. Damit können für das Abscheiden von Zink Abscheideraten von 60 μ m/Minute und höher erreicht werden. Bei der konventionellen galvanischen Verzinkung von Schüttgut oder Gestellware werden dagegen Stromdichten von lediglich 1 – 4 A/dm^2 angewandt. Dies entspricht Abscheideraten von unter 1 μ m/Minute. In der konventionellen Galvanik – wie sie heute vielfach für die Beschichtung von Komplexen Bauteilen eingesetzt wird – ist daher der Zeitaufwand für das Verzinken von Bauteilen sehr hoch.

Um bei den hohen Stromdichten brauchbare, d.h. glatte und kompakte Zinkschichten zu erhalten, ist neben der richtigen Elektrolytzusammensetzung eine intensive Badumwälzung notwendig. Nur so können die abzuscheidenden Zinkionen in einer ausreichenden Menge an die Bauteiloberfläche transportiert werden. Je höher die angewandte Stromdichte ist, desto höher ist die erforderliche Umströmung der Bauteiloberfläche. Auf die näheren Zusammenhänge zwischen Stromdichte und Strömungsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von anderen Parametern wird im Kapitel 2.4 eingegangen.

1.1 Wesen und Bedeutung des Problems

Um diese Strömungsbedingungen zu erreichen, wird in Durchlauf-Anlagen das zu beschichtende Substrat (Band oder Draht) mit hoher Geschwindigkeit durch die Verzinkungszelle gezogen. Der Elektrolyt selbst durchströmt diese im Gegenstrom, sodass eine hohe Relativbewegung zwischen Substrat und Elektrolyt entsteht. Dies gewährt den notwendigen Stoffaustausch auf der Bauteiloberfläche. Hinzukommt eine relativ einfache Zellgeometrie mit genau definiertem Kathoden-Anoden-Abstand. Bei komplexeren Bauteilen ist es erheblich schwierigerer, eine gleichmäßige Verteilung der Stromdichte und der Strömung zu erzielen. Diese ist aber die Voraussetzung für die Anwendung von hohen Stromdichten. Einerseits führt die komplexe Geometrie auf Grund der elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten zu einer sehr unterschiedlichen Stromdichteverteilung an der Bauteiloberfläche [40,41]. Andererseits können komplexe Bauteile, die zudem keine Rotationsachse aufweisen, nicht ohne weiteres in eine gerichtete Bewegung versetzt werden. Diese schlechte Verteilung der Stromdichte und der Strömung muss durch einen sorgfältig ausgewählten Elektrolyten sowie durch geeignete hydrodynamische Bedingungen und eine angepasste Zellgeometrie ausgeglichen werden.

Für eine Hochgeschwindigkeitsbeschichtung komplexer Bauteile fehlen zur Zeit die notwendigen Verfahren. Die Auswahl eines geeigneten Elektrolyten und die Optimierung der Geometrie der Beschichtungszelle ist sehr zeitaufwändig. Daher würde es sehr lange dauern bis ein Verfahren zur Hochgeschwindigkeitsverzinkung eingeführt werden könnte. Dies liegt zum Teil auch an der mangelnden Kenntnis betreffen der Hochgeschwindigkeitsabscheidung beeinflussenden, Prozessparameter. Ein neuartiger Ansatz zur beschleunigten Verfahrensentwicklung wäre wünschenswert.

Die Umsetzung des FIO-Konzeptes für den Verzinkungsprozess ist ein Forschungs- und Entwicklungsprojekt der *Robert Bosch GmbH*. Dieses Projekt umfasst mehrere Arbeitspakete, welche die einzelnen Prozessschritte sowie die Anlagentechnik beinhalten. Die elektrochemische Verzinkung komplexer Bauteile ist nicht nur der zeitaufwändigste, sondern wohl auch einer der kompliziertesten Verfahrensschritte. Dieser bietet daher das größte Rationalisierungspotential und stellt gleichzeitig auch eine hohe Herausforderung an die Forschung und Entwicklung dar.

1.2 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Gerade bei Bauteilen die in hohen Stückzahlen produziert werden, sind die Herstellungskosten oft von entscheidender Bedeutung für den Wettbewerb am Absatzmarkt. Dies gilt insbesondere für die Automobilindustrie. Daher wird vielfach eine Steigerung der Produktivität bei gleichzeitiger Senkung der Kosten in der Fertigung angestrebt. Die Integration von Beschichtungsprozessen in die Fertigungslinie ermöglicht den Unternehmen das Erreichen dieser Ziele. Wie eingangs erwähnt, muss dazu der Beschichtungsprozess stark beschleunigt werden. Für die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung komplexer Bauteile fehlen bisher noch die elektrochemischen und verfahrenstechnischen Grundlagen.

Die vorliegende Doktorarbeit behandelt als Teil des FIO-Projektes bei der Robert Bosch GmbH die elektrochemische Verzinkung mit dem Schwerpunkt der Erarbeitung der Verfahrensparameter zur HGA an komplexen Bauteilen. Zunächst sollen geeignete Elektrolyte, die ein ausreichend großes Prozessfenster aufweisen, ausgewählt werden. Diese sollen dann bezüglich ihrer Prozessgrenzen weiter optimiert werden. Insbesondere sollen dabei die Parameter Elektrolytzusammensetzung, Badtemperatur und Strömungsgeschwindigkeit in der Beschichtungszelle untersucht werden. Darauf aufbauend sollen allgemein gültige Zusammenhänge erarbeitet werden, die die Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Metallen wesentlich beeinflussen.

Die so erarbeiteten Grundlagen sollen auf reale Bauteile übertragen werden. Dies soll an Hand zweier exemplarischer Beispielbauteile, die bei der *Robert Bosch GmbH* gefertigt werden - der Bremssattel und das Common Rail, erfolgen. Dazu wurde eigens ein Versuchsreaktor konzipiert, mit dessen Hilfe und der Unterstützung von Simulationsprogrammen zur Berechnung der Stromdichteverteilung auf der Bauteiloberfläche, bzw. der Strömungsbedingungen im Reaktor, sollen die Grundlagen für eine spätere industrielle Umsetzung erarbeitet werden. Abschließend soll in einem Ausblick die mögliche Erweiterung des hier gewählten Ansatzes erörtert werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Erarbeitung der erforderlichen elektrochemischen und verfahrenstechnischen Grundlagen sowie Prozessparameter für die Hochgeschwindigkeitsverzinkung komplexer Bauteile. Auf diesen Grundlagen aufbauend sollen "FIO-taugliche" Konzepte zur schnellen Beschichtung komplexer Bauteile entwickelt werden. Die Prozessdauer für den Verzinkungsschritt soll dabei 5 Minuten nicht überschreiten. Die Umsetzbarkeit der erarbeiteten Grundlagen soll beispielhaft am Bremssattel und am Common Rail demonstriert werden.

Zum Schluss dieser Arbeit soll eine Entscheidungsmatrix aufgestellt werden. Dieses allgemein gültige Schema soll eine systematische und strukturierte Vorgehensweise bei der Auswahl eines geeigneten Elektrolyten und der Optimierung des Beschichtungsverfahrens ermöglichen. Dadurch sollte der Beschichtungsprozess für eine gegebene Bauteilgeometrie und dem dazugehörigen Anforderungsprofil (Schichtdicke, Taktzeit) wesentlich schneller und effizienter entwickelt werden können dies als bisher der Fall war.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Zum Verständnis der in dieser Arbeit verwendeten Zusammenhänge werden hier die theoretische Grundlagen vorgestellt. Diese sind in keiner Weise erschöpfend dargestellt. Der interessierte Leser sei hier auf einige Standardwerke der Elektrochemie, wie HAMANN [26], JELINEK [40] und KANANI [41] verwiesen.

2.1 Elektrochemische Abscheidung

Eine elektrochemische Zelle besteht grundsätzlich aus zwei meist metallischen Elektroden, die in eine - meist wässrige - Lösung aus Metallionen tauchen. An den Elektroden stellt sich spontan ein elektrochemisches Gleichgewicht ein:

$$Me^{z+} + z \cdot e^- \rightleftharpoons Me$$
 (2.1)

Dieses Gleichgewicht wird durch die sog. Nernst'sche Gleichung

$$E^{0} = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$
(2.2)

beschrieben, wobei E^0 das Gleichgewichtspotential der Metallelektrode, E^{00} das Standardpotential der Metallelektrode, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, z die Anzahl der Ladungen, F die Faraday´sche Konstante und a die Aktivität der Metallionen ist. Durch Anlegen einer äußeren Spannungsquelle an die Elektroden kann dieses Gleichgewicht in eine gewünschte Richtung verschoben werden. Die Abweichung des Elektrodenpotentials E vom Gleichgewichtspotential E^0 wird als Überspannung η bezeichnet (siehe Gleichung 2.3). Wird dieses Gleichgewicht in Richtung des Metalls verschoben, erfolgt die Metallabscheidung.

$$\eta = E - E^0 \tag{2.3}$$

Bei der elektrochemischen Metallabscheidung treten folgende Überspannungen auf:

Durchtrittsüberspannung	η_D :	Ladungsdurchtritt
Diffusionsüberspannung	η_d :	Zu- und Abdiffusion der Ionen (bei schnellem Ladungs- austausch)
Reaktionsüberspannung	η_R :	Vorgelagerte chemische Reaktion
Kristallisationsüberspannun	g η_K :	Einbau der Ionen oder Atome in das Kristallgitter
Widerstandsüberspannung	η_{Ω} :	Zutritt der Ionen durch eine Adsorptionsschicht ist gehemmt

Ist der Durchtritt von Elektronen oder Ionen durch die Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt (*Helmholtzschicht* [41]) geschwindigkeitsbestimmend, dann besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen Stromdichte und Überspannung. Der mathematische Zusammenhang wird durch die sog. *Butler-Volmer-Gleichung* beschrieben:

$$i = i_0 \{ \exp[\frac{(1-\alpha)zF\eta_D}{RT}] - \exp(-\frac{\alpha zF\eta_D}{RT}) \}$$
(2.4)

wobei i_0 die Austauschstromdichte und α der Durchtrittsfaktor ist (siehe auch [26]). Spielen bei der Abscheidung auch noch andere Überspannungen eine Rolle, so ist die *Butler-Volmer-Gleichung* zu modifizieren (siehe auch Kapitel 2.4.1 und [26]).

Die bei der Abscheidung umgesetzte Metallmenge m ist dem fließenden Strom I proportional (Faraday 'sches Gesetz):

$$m = \frac{M}{nF} I t \tag{2.5}$$

wobei M die molare Masse und t die Zeit ist. Daraus ergibt sich ein Abscheideäquivalent für Zink bei 100 % Stromausbeute von:

$$m = 0,337 \ mg/A \cdot s \tag{2.6}$$

bzw. für die Schichtdicke d:

$$d = 0,285\,\mu m/A \cdot dm^{-2} \cdot Min \tag{2.7}$$

Die Abscheiderate ergibt sich aus:

$$\frac{d}{t} = \frac{\varphi M i}{n F \rho} \tag{2.8}$$

wobei d die Schichtdicke, t die Abscheidezeit, φ die Stromausbeute, M die Molmasse des abzuscheidenden Metalls, i die Stromdichte, n die Ladung der Metallionen, F die Faraday-Konstante und ρ die Dichte des Metalls ist. Variiert werden kann nur die Stromdichte, alle anderen Größen sind durch das gewählte Badsystem vorgegeben.

2.2 Elektrolyttypen für Zink

Die Zusammensetzung der Elektrolyte für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung ist sehr entscheidend für das erreichbare Beschichtungsergebnis. Daher soll hier kurz auf die grundlegende Zusammensetzung galvanischer Bäder eingegangen werden. Der Hauptbestandteil eines jeden Elektrolyten ist das gelöste Metallsalz jenes Metalls, welches abscheiden werden sollte. Dabei handelt es sich meist um wässrige Lösungen, die je nach Typus sauer oder alkalisch sein können. Für manche Elektrolyttypen sind Komplexbildner zwingend erforderlich, um eine brauchbare Abscheidung zu erzielen. Bei anderen werden diese lediglich zur Verbesserung des Schichtaufbaus eingesetzt. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, werden oft inerte Salze (das sind jene, die nicht an der Kathode abgeschieden werden) hinzugegeben. Zur Steigerung des dekorativen Erscheinungsbildes können organische Verbindungen sog. Additive dem Elektrolyten zugesetzt werden. Diese führen zu gleichmäßigeren oder glatteren und glänzenden Schichten.

Für die elektrochemische Zinkabscheidung wurden bereits eine ganze Reihe an Elektrolyten untersucht. Diese kann man grob in stark saure, schwach saure, neutrale und alkalische Elektrolyte unterteilen. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht bereits untersuchter Elektrolyte. Viele dieser Elektrolyte erlangten jedoch nie größere Bedeutung für den industriellen Einsatz. Andere sind wegen ihres umweltgefährtenden Potentials heutzutage nicht mehr einsetzbar. Dazu zählt in besonderem Maße das cyanidische Bad. Auch ammoniumhaltige Bäder werden nur begrenzt eingesetzt, da diese eine sehr aufwändige Abwasserbehandlung erfordern.

Elektrolyttyp	[Zn] g/l	LS	Anmerkungen	Zitat
sauer	50 - 150	H_2SO_4	häufig keine Zusätze	[81, 83, 96]
				[3, 42]
schwachsauer	10 - 250	HCl	häufig mit NH_4Cl	[40, 78, 88]
neutral	26 - 52		nur mit organischen	[40]
			Komplexbildnern	
alkalisch	6 - 26	NaOH	nur mit organischen	[38, 40, 41, 84]
(cyanidfrei)			Zusätzen	
alkalisch	30 - 50	NaOH	häufig mit organischen	[40, 41]
(cyanidisch)		NaCN	Zusätzen	

Tabelle 2.1: Verschiedene Zinkelektrolyte.

Die galvanische Abscheidung von Zink verläuft je nach Elektrolyttyp in unterschiedlicher Art und Weise [40,41]. Dieser Umstand beeinflusst wesentlich die Eigenschaften der erhaltenen Schichten. Bei der Hochgeschwindigkeitsabscheidung läuft die Metallabscheidung häufig unter Diffusionskontrolle ab (siehe dazu Kapitel 2.4.1). Dabei scheidet sich das Metall bevorzugt an Rauheitsspitzen ab (siehe dazu Kapitel 2.4.2). Geeignete organische Additive belegen aufgrund ihrer Polarität (funktionelle Gruppen) ebenfalls bevorzugt diese aktiven Spitzen. Dies führt zur Verminderung der Abscheidung an diesen und somit zu einer Unterdrückung der Aufrauhung. Darüber hinaus erfolgt eine verstärkte Abscheidung in den Mulden. Organische Additive können auch den Polarisationswiderstand der Metallabscheidung erhöhen, wodurch eine vermehrte Keimbildung und damit eine feinkristalline und glatte Abscheidung entsteht.

Damit die Additive ihre volle Funktionalität an der Kathodenoberfläche entfalten können, muss ein ganz bestimmter pH-Wert sowie eine gewisse Polarisation vorherrschen. Additive werden vielfach an unlöslichen Anoden elektrochemisch zerlegt, wodurch sie ihre Wirkung verlieren oder ändern können. Diese Bedingungen machen eine ständige Badkontrolle unumgänglich und begrenzen ihre Anwendung [8, 33, 40, 41, 59, 87].

2.3 Elektrokristallisation

Da die Elektrokristallisation und die ihr vorgelagerten Abläufe eine wichtige Rolle bei der Metallabscheidung mit hohen Stromdichten spielen, soll hier näher auf deren Grundlagen eingegangen werden.

Die Theorie der galvanischen Metallabscheidung wurde bis dato nur wenig systematisch untersucht. Daher hat man auf zwei bekannte Prozesse zurückgegriffen. Es sind dies die elektrolytische Reduktion an der homogenen Phasengrenze (flüssig-flüssig) einer Elektrode und das Kristallwachstum aus einer Schmelze. Daraus wurde ein Modell für das elektrolytische Kristallwachstum entwickelt [16, 22, 97, 98].

Die Elektrokristallisation besteht aus einer Reihe von nacheinander schnell ablaufenden Teilschritten, die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt sind.

FISCHER [22] hat die Abläufe der einzelnen Prozesse näher beschrieben. Nach dem Durchschreiten der Phasengrenze kann die Entladung - und in weiterer Folge der Einbau - der Metallionen auf dem direkten Weg, oder über den Umweg der Bildung eines ad-Atoms erfolgen. Im ersteren Fall befindet sich das abzuscheidende Ion in unmittelbarer Umgebung zu einer sog. Wachstumsstelle. Das sind Stellen, an denen der Einbau des Metallatoms energetisch begünstig ist. Dazu zählen sog. Halbkristalllagen und Fehlstellen im Metallgitter insbesondere sog. Schraubenversetzungen - die eine Anlagerung begünstigen.

Die Bedeutung dieser Fehlstellen für die Elektrokristallisation ist nicht eindeutig geklärt. Ohne diese wäre eine zweidimensionale Keimbildung notwendig, die durch eine ausreichende



Abbildung 2.1: Diffusion der ad-Atome auf der Kathodenoberfläche zu den energetisch günstigen Wachstumsstellen, z.B. Stufen oder Ecken.

Zusammenlagerung von ad-Atomen entsteht. Dazu ist allerdings eine große Übersättigung notwendig. Verschiedene Autoren [22, 41, 97, 98] bewerten die Bedeutung der Schraubenversetzung bzw. der 2-dimensionalen Keimbildung bei der Elektrokristallisation sehr unterschiedlich. Nach WINAND [97, 98] wird die äußere Form der Kristalle durch die konkurrierenden Abläufe der zweidimensionalen Keimbildung (vertikales Wachstum) und dem seitlichen Wachstum der Schicht beeinflusst.

Die Vorgänge Antransport, Ladungsdurchtritt, Abtransport bzw. Einbau sind um so irreversibler, je mehr sie vom Gleichgewicht abweichen. Der Teilschritt, der am stärksten vom Gleichgewicht abweicht, ist geschwindigkeitsbestimmend. D.h. dieser liefert den größten Beitrag zur Überspannung und bestimmt so die Abhängigkeit der Stromdichte von der Überspannung bzw. dem Potential (siehe auch 2.1). Für die Elektrokristallisation selbst ist nur die Kristallisationsüberspannung von Bedeutung. Jedoch beeinflussen die anderen Arten die Stromdichteverteilung und die Gleichgewichtskonzentration der ad-Atome, weshalb auch diese Größen für die galvanische Abscheidung in Betracht gezogen werden müssen.

Aus diesen Überlegungen schlug WINAND [97,98] zwei Parameter vor: das Verhältnis i/i_{lim} , zwischen der tatsächlich anliegenden Stromdichte und der Grenzstromdichte und die Intensität der Hemmung (inhibition intensity). Mit deren Hilfe erstellte WINAND ein Diagramm (siehe Abbildung 2.2), welches die Felder der Dominanz der vier Haupttypen der Textur nach FISCHER [16] zeigt.



Abbildung 2.2: Zu erwartende Schichtstruktur in Abhängigkeit von der Hemmung und der Stromdichte (nach Winand [97]).

- feldorientierter Isolationstyp (field oriented isolated crystals type) FI
- basis orientierter Reproduktionstyp (bassis oriented reproduction type) BR
- feldorientierter Texturtyp (field oriented texture type) FT
- unorientierter Dispersionstyp (unoriented dispersion type) UD

Zink scheidet sich bevorzugt im BR und FT Texturtypus ab. Stimmt das Verhältnis von Hemmung zu Stromdichte nicht, kann gar keine Schicht abgeschieden werden (siehe Abbildung 2.2 Bereich links oben) oder es kommt zu sog. Anbrennungen. Dann sind die erhaltenen Schichten rau und pulverförmig oder es entstehen Dendriten (Bereich rechts oben FI in Abbildung 2.2). Der Inhibitionsgrad wird im Wesentlichen durch vorhandene Inhibitoren im Elektrolyten verursacht. Als Inhibitoren können folgende Verbindungstypen auftreten: anorganische Kationen und Anionen, organische Verbindungen in Lösung oder als kollidale Suspension. Andere Inhibitoren können auch aus der kathodischen Reduktion selbst entstehen: bei der Wasserstoffbildung an der Kathode kann es zu einer derart starken pH-Wertverschiebung kommen, dass es zu Ausfällungen von Hydroxiden kommt. Man spricht dann von der sog. sekundären Inhibition. Auch an der Kathode adsorbierte, partiell reduzierte Metallhydroxide können eine Inhibiterung bewirken. Sind keine organischen Inhibitoren (Additive) vorhanden, bleibt nur das Verhältnis i/i_{lim} als Kontrollgröße. Dies bedeutet, dass großer Wert auf eine möglichst gleichmäßige Stromdichteverteilung und eine möglichst homogene Strömung in der gesamten Beschichtungszelle eingehalten werden sollte. Siehe dazu auch Kapitel 2.4.

2.4 Anforderungen an die Hochgeschwindigkeitsabscheidung (HGA)

In der Literatur wird der Begriff Hochgeschwindigkeitsabscheidung nicht einheitlich verwendet. In einigen Fällen spricht man bereits bei einer Steigerung der angewandten Stromdichte auf 10 A/dm^2 von Hochleistungsabscheidung. Manchmal wird in diesem Zusammenhang auch von Hochleistungsverzinken gesprochen. Hier ist die Begriffswahl noch undefinierter, da dieser Begriff auch in anderen Zusammenhängen verwendet wird (z.B. in Bezug auf die Streufähigkeit). Daher sollen im weiteren Verlauf nur die Begriffe Hochgeschwindigkeitsabscheidung (HGA) von Zink (engl.: high speed zinc plating) bzw. Hochgeschwindigkeitsverzinkung (HGV) verwendet werden, worunter die Zinkabscheidung bei hohen Stromdichten (20 A/dm^2 und höher) verstanden wird.

Das Ziel der Hochgeschwindigkeitsabscheidung ist es, durch modifizierte Elektrolyte und Elektrolysezellen hohe Schichtwachstumsraten (Abscheideraten) zu realisieren. Dies bedeutet, dass auch bei den dafür notwendigen sehr hohen Stromdichten eine stets ausreichende Menge entladungsfähiger Ionen an der Kathodenoberfläche zur Verfügung gestellt bzw. an die Kathodenoberfläche transportiert werden muss. Um dies zu gewährleisten, müssen die Prozessparameter richtig gewählt werden.

2.4.1 Stofftransport

In der Hochgeschwindigkeitsabscheidung spielt der Stofftransport eine wichtige Rolle, da der Abscheidungsprozess wesentlich von ihm beeinflusst wird. Die abzuscheidenden Metallionen müssen laufend in ausreichender Menge durch den Stofftransport aus dem Badinneren an die Oberfläche des zu beschichtenden Bauteiles nachgeliefert werden. Den Stofftransport unterteilt man dabei in drei chemisch-physikalische Vorgänge: Diffusion, Konvektion und Migration.

- Diffusion: Die gelösten Teilchen wandern unter dem Einfluss eines Konzentrationsgradienten in Richtung abnehmender Konzentration.
- Konvektion: Die Strömung der Lösung trägt die gelösten Teilchen mit.
- Migration: Ionen in Lösung bewegen sich als geladene Teilchen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden.

Der Transport durch Migration ist für den an der Elektrode reagierenden Stoff meist vernachlässigbar, da im Allgemeinen ein großer Überschuss eines inerten Leitelektrolyten (Leitsalze) verwendet wird [34].

2.4.1.1 Diffusionsschicht und Stofffluss zur Kathode

Bei einer Metallabscheidung entsteht in der Nähe der Elektrode eine an Metallionen verarmte Zone (Diffusionsschicht). Der Konzentrationsverlauf der Kationen vor einer ebenen Kathode kann angenähert durch eine Gerade dargestellt werden (Approximation von Nernst [36]). Dieser Konzentrationsverlauf wird durch das 1. Fick 'sche Gesetz (siehe Gleichung 2.9 und Abbildung 2.3) beschrieben.

$$N = D\frac{dc}{dx} = D\frac{(c_b - c_O)}{\delta_N} = k\left(c_b - c_O\right)$$
(2.9)

wobei N der Diffusionsfluss, D der Diffusionskoeffizient der Kationen, δ_N die Dicke der Diffusionsschicht und k der Stoffübergangskoeffizient ist.

Bei hundertprozentiger Stromausbeute für die betrachtete Metallabscheidung ist die Elektrolysestromdichte $i [A/dm^2]$ proportional zu N (Faraday 'sches Gesetz). Es gilt:

$$i = nFN \tag{2.10}$$

wobei n die Wertigkeit der Kationen und F die Faraday 'sche Konstante (96485 As) ist. In Gleichung 2.10 enthält nur den Term für die Diffusion. Die Migration kann bei sehr hohen Stromdichten, nahe der Grenzstromdichte, vernachlässigt werden, da hier der Stofftransport und somit die Diffusion zum geschwindigkeitbestimmenden Schritt wird. Durch Kombination der Gleichungen 2.9 und 2.10 erhält man:

$$i = \frac{nFD(c_b - c_O)}{\delta_N} \tag{2.11}$$

Der Strom ist proportional zur Neigung $(c_b - c_O)/\delta_N$ der Konzentrationslinie (siehe Abbildung 2.3). In der Nähe der Elektrode ist wegen der Reibungskräfte an der Elektrodenoberfläche keine hydrodynamische Bewegung vorhanden. Gegen das Innere der Lösung



Abbildung 2.3: Konzentrationsverlauf vor der Kathode (allgemein); dicke Linie Approximation von Nernst; gestrichelte Linie tatsächlicher Konzentrationsverlauf.

macht sich jedoch die hydrodynamische Bewegung immer stärker bemerkbar und übernimmt schließlich ganz den Stofftransport. Gemäß einer Vereinfachung, die ebenfalls von Nernst eingeführt wurde, kann zwischen zwei Gebieten unterschieden werden. Eine Zone der Ausdehnung δ_N in welcher der Stofftransport nur durch Diffusion erfolgt und das Gebiet jenseits $M (x \ge \delta_N)$, wo die hydrodynamische Bewegung für den Stofftransport sorgt und einen Konzentrationsausgleich bewirkt (siehe Abbildung 2.4). Nach dem Einschalten des Stroms wächst die Dicke der Diffusionsschicht an. Dies kann bei konstantem Stromfluss durch Gleichung 2.12 ausgedrückt werden [70].

$$\delta = 2\sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} \tag{2.12}$$

Die Diffusionsschichtdicke ist bei gegebenen hydrodynamischen Bedingungen nur von der Elektrolysezeit t, und dem Diffusionskoeffizienten D, abhängig (siehe Abbildung 2.4).

Von der Stromdichte ist sie jedoch im Allgemeinen unabhängig. Bei kleinen Stromdichten breitet sich die Diffusionsschicht aus bis sie die gerührte Zone erreicht. Die weitere Ausdehnung der Diffusionsschicht wird jetzt durch die konvektive Stoffnachlieferung gebremst und kommt schließlich ganz zum Stillstand: Es bildet sich ein stationärer Zustand aus, in dem der Konzentrationsverlauf und die Diffusionsschichtdicke konstant bleiben. Die Dicke der Diffusionsschicht ist somit keine Funktion der Stromdichte. Die Stromdichte beeinflusst aber den Konzentrationsverlauf der Metallionen in der Diffusionsschicht, wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist.

Die Konzentration an Metallionen sinkt bei höheren Stromdichten stärker ab, bevor sich die stationären Verhältnisse gebildet haben. Die Konzentration an der Elektrodenoberfläche



Abbildung 2.4: Einstellen eines stationären Zustandes infolge Konvektion. Dünne Linien: Konzentrationsverlauf zu verschiedenen Zeiten nach Stromeinschaltung t_1, t_2 ; dicke Linie: Konzentrationsverlauf im stationären (zeitunabhängigen) Zustand.



Abbildung 2.5: Stationärer Konzentrationsverlauf bei Gleichstrom mit verschiedenen Stromdichten $(j_3 > j_2 > j_1)$; $j_{lim} =$ Grenzstromdichte.

 c_O die sich im stationären Zustand einstellt, ist umso kleiner je höher der Elektrodenstrom ist. Der Strom bei dem die Konzentration Null ist, wird Diffusionsgrenzstrom genannt. Er entspricht der maximalen Geschwindigkeit, mit der ein Metall unter gegebenen hydrodynamischen Bedingungen bei Gleichstrom abgeschieden werden kann. Die Diffusionsgrenzstromdichte i_{lim} (in Folge einfach Grenzstromdichte genannt) lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$i_{lim} = \frac{nFD_Jc_J}{\delta} = nFk_Jc_J \tag{2.13}$$

wobei n die Elektronenzahl, F die Faraday-Konstante, D_J der Diffusionskoeffizient des Ions J, c_J die Ionenkonzentration, δ die Diffusionsschichtdicke und k_J die Stoffübergangszahl des Ions J ist. Die Zeit die bis zur Einstellung des stationären Zustands verstreicht, beträgt etwa 1-10 Sekunden [36].

Wie schon eingangs erläutert, möchte man bei der Hochgeschwindigkeitsabscheidung mit möglichst hohen Stromdichten arbeiten, um hohe Abscheideraten zu erzielen. Betrachtet man die Gleichung 2.13, so erscheint als eine der Möglichkeiten zur Steigerung der Grenzstromdichte, die Erhöhung der Konzentration der abzuscheidenden Ionen. Die begrenzte Löslichkeit der eingesetzten Salze engt diese Möglichkeit jedoch stark ein. Als Nebeneffekt ist bei der Erhöhung der Elektrolytkonzentration unter Umständen auch mit einer Erhöhung der Viskosität zu rechnen, was den Stofftransport wieder erschweren würde. Durch eine Erhöhung der Elektrolyttemperatur kann unter anderem die Diffusion der gelösten Ionen verbessert werden, was wiederum zu einer höheren Grenzstromdichte führt. LIEBSCHER [50] zeigte, dass sich bei einer Temperaturerhöhung um 30 °C etwa eine Verdoppelung der Grenzstromdichte erreichen lässt. Die Temperatur kann jedoch nur begrenzt gesteigert werden, da einerseits der technische Aufwand irgendwann zu groß wird. Andererseits steigen dadurch auch die Verluste durch Verdampfung des Elektrolyten.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Intensivierung der Strömung vor der Arbeitselektrode, wodurch der Stoffaustausch gesteigert wird. Je intensiver die Strömung, desto dünner wird die Diffusionsgrenzschicht. Die Dicke δ_N der Diffusionsschicht im stationären Zustand hängt von den hydrodynamischen Bedingungen ab. Sie liegt zwischen etwa 0,2 mm (bei natürlicher, durch Dichteunterschiede hervorgerufener Konvektion) und 0,008 mm bei sehr rascher, erzwungener Strömung [35,99]. Die Grenzstromdichte ist einerseits der Stoffübergangszahl, andererseits der Sherwood-Zahl proportional.

$$Sh = \frac{k_J l}{D} = aRe^b Sc^c \tag{2.14}$$

wobei Sh die Sherwoodzahl, Re die Reynoldszahl, Sc die Schmidtzahl und l die charakteristische Länge sind. Wie aus Gleichung 2.13 und 2.14 ersichtlich, besteht zwischen der Grenzstromdichte und der Reynoldszahl eine exponentielle Abhängigkeit; mit steigender Strömungsgeschwindigkeit kann die Grenzstromdichte erhöht werden. Wie hoch die Steigerung realisiert werden kann, hängt von den Strömungsbedingungen ab, die über die Faktoren a, b und c in Gleichung 2.14 zum Ausdruck kommen. Nach Vielstich [99] stehen die Grenzschichtdicke und die Strömungsgeschwindigkeit v bei turbulenter Strömung (Gleichung 2.15) in folgender Beziehung:

$$\delta \approx 1/\sqrt{v} \tag{2.15}$$

Für die Grenzstromdichte (siehe Gleichung 2.13) erhält man daraus folgende Beziehung:

$$i_{lim} \approx \sqrt{\bar{v}}$$
 (2.16)

wobei \bar{v} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ist. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit um den Faktor 2 führt zu einer Steigerung der Grenzstromdichte um ca. 40 %.

2.4.2 Erscheinung von Anbrennungen

Die Stromdichteverteilung am Bauteil bestimmt die örtliche Dicke der abgeschiedenen Schicht. Erstere hängt von geometrischen Faktoren (Form und Anordnung der Elektroden und Bauteil), sowie von elektrochemischen Eigenschaften (Überspannung, abhängig von Badzusammensetzung und Stromdichte) ab. Die Stromdichteverteilung ist um so gleichmäßiger, je größer die Steigung $d\eta/di$ der Strom-Spannungs-Kurve, je größer die Leitfähigkeit κ der Lösung und je kleiner die charakteristische Länge der geometrischen Unregelmäßigkeit ist. Unter Bedingungen, bei welchen der Stofftransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Abscheidung ist, ist die Stromverteilung weitestgehend durch die lokalen Stofftransportverhältnisse gegeben.

Bei der Abscheidung von Metallen wird allgemein beobachtet, dass der Niederschlag rau und pulvrig wird, wenn sich die Stromdichte der Grenzstromdichte nähert. Unter Grenzstrombedingungen ist die Metallabscheidung völlig durch die Ionendiffusion kontrolliert, die somit den langsamsten Schritt darstellt. Betrachtet man eine sog. Mikroprofil-Situation (siehe Abbildung 2.6), so sind vom Standpunkt des Stofftransports her die Spitzen stark bevorzugt.

Dies führt nicht zwangsläufig zu einer Änderung der lokalen Stromdichte längs der Phasengrenze. Bei kleinen Stromdichten können diese Schwankungen durch die Überspannung ausgeglichen werden [34]. Nähert sich die Stromdichte der Grenzstromdichte, so wird der Konzentrationsunterschied zwischen den Spitzen und Tälern immer kleiner. Die Abscheidung ist stofftransportkontrolliert. Eine Änderung von Stoffübergangszahl k längs der Phasengrenze bedingt jetzt notwendigerweise eine entsprechende Variation der lokalen Stromdichte i, und folglich der Geschwindigkeit der Metallabscheidung. Dadurch wachsen die Spitzen viel schneller als die Nachbargebiete, weshalb es zu einer Aufrauung (Dendritenbildung) der Schicht bzw. Pulverbildung kommt. Ist hingegen die Diffusionsschicht verglichen mit den Abmessungen der Rauigkeit dünn, so sollte der Spitzeneffekt nicht auftreten. Das von IBL [70] erstellte Stofftransportmodell zur Erklärung der Aufrauung unter Diffusionskontrolle ist in der Abbildung 2.6 dargestellt.



Abbildung 2.6: Stofftransportmodell zur Erklärung der Aufrauhung bei der Metallabscheidung: die gestrichelte Linie stellt die Grenze der Diffusionsschicht dar, h ist die charakteristische Höhe des Grundwerkstoffprofils und δ_N die Dicke der Diffusionsschicht; a) $\delta_N >> h$, Mikroprofil führt zu Pulver-Bildung, b) $\delta_N \ll h$, Makroprofil verhindert Pulver-Bildung.

Die Mikroprofil-Situation unter Abbildung 2.6 a wird von einem Gleichstrom verursacht. Die Makroprofil-Situation unter Abbildung 2.6 b wird durch Pulsstrom-Bedingungen erreicht [70]. Bei der Abscheidung mit Pulsstrom folgt nach einer meist sehr kurzen Phase mit Strom eine Phase ohne Strom. In dieser Pause kann der in der Grenzschicht entstandene Konzentrationsunterschied durch Konvektion und Diffusion wieder ausgeglichen werden. Durch eine sehr intensive Elektrolytbewegung an der Grenzschicht, kann auch bei Verwendung von Gleichstrom eine Makroprofil-Situation erreicht werden.

Mit der Annäherung der Stromdichte an die Grenzstromdichte verschlechtert sich allgemein die Mikrostreufähigkeit, d.h. mit der abgeschiedenen Schichtdicke x steigt die Aufrauung der Oberfläche systematisch an.

2.4.3 Anforderungen – Zusammenfassung

Aus den bisher genannten Gesetzmäßigkeiten ergeben sich grundlegende Abhängigkeiten für die Grenzstromdichte (siehe auch 2.4.1):

Die Grenzstromdichte ist:

- 1. direkt propotional zur mittleren Metallionenaktivität,
- 2. umgekehrt proportional zur mittleren Diffusionsschichtdicke,

- 3. proportional zur zweiten Wurzel der Strömungsgeschwindigkeit,
- 4. proportional zur Temperatur.

Daraus lassen sich einige Möglichkeiten zur Steigerung der Grenzstromdichte ableitet. Eine möglichst hohe Grenzstromdichte ist eine der notwendigen Vorraussetzungen für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung.

Bei elektrochemischen Prozessen ist der Stofftransport der limitierende Faktor. Wie schon erwähnt, müssen genügend Ionen des abzuscheidenden Metalls an die Substratoberfläche transportiert werden. Zur Steigerung der Raumzeitausbeute (Abscheiderate) sind daher zunächst alle Maßnahmen sinnvoll, die den Stofftransport beschleunigen:

- Konzentrationserhöhung der abzuscheidenden Metallionen.
- Erhöhung der Arbeitstemperatur, um die Viskosität zu verringern und damit den Diffusionskoeffizienten zu vergrößern. Die Temperatur hat somit auch einen gewissen Einfluss auf die Diffusionsschichtdicke [75].
- Erhöhung der Relativgeschwindigkeit zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt, um die Diffusionsschichtdicke zu verkleinern und damit den Stofftransport in die Reaktionszone auf der Oberfläche zu erhöhen (Vermeidung von Verarmungszonen).
- Optimierung der Zellgeometrie um optimale Strömungsverhältnisse zu erreichen.

Um mit hohen Stromdichten arbeiten zu können, muss darüber hinaus alles für einen geringen elektrischen Widerstand getan werden:

- Richtige Auswahl des Leitelektrolyten (z.B. Kalium statt Natrium) und dessen Konzentrationserhöhung bis zum Leitwertmaximum.
- Temperaturerhöhung zur weiteren Steigerung der elektrolytischen Leitfähigkeit.
- Vergrößerung der Anodenoberfläche.
- Effektive Beseitigung der Elektrodengase von der Oberfläche und aus dem Elektrolyten.
- Verringerung des Anoden-/Kathodenabstandes.
- Optimierung der elektrischen Kontaktierung von Anoden, Bauteil und Stromzuführung.

Zur Leitfähigkeit (LF) ist anzumerken: Je mehr Ladungsträger im Bad vorhanden sind, desto höher ist die Leitfähigkeit. Jedoch nimmt die Leitfähigkeit ab einer gewissen Konzentration wieder ab, da sich die Ionen gegenseitig beeinflussen (Behinderung der freien Beweglichkeit, Bildung von neutralen Ionenpaaren). Säuren und Basen haben eine sog. Extraleitfähigkeit (Protonen H^+ und Hydroxidionen OH^-).

Bei der Steigerung der Temperatur muss darauf geachtet werden, dass es zu keinen unerwünschten Reaktionen an der Bauteiloberfläche, oder zu einem Wärmeverzug der Bauteile kommt.

2.5 Korrossion und Korrosionsschutz

Die Korrosion ist generell wie folgt definiert [47]:

Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden, d.h. einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. Korrosionschutz sind Maßnahmen mit dem Ziel, Korrosionsschäden zu vermeiden.

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten von Korrosionsschutzschichten. Solche, bei denen die Deckschicht elektrochemisch unedler ist als das Substrat - man spricht dann von kathodischem Korrosionsschutz, da das Substrat bei der Korrosionsreaktion als Kathode fungiert. Ist die Deckschicht dagegen edler, spricht man vom anodischen Korrosionsschutz.

Erstere Schutzschichten - dazu zählt auch Zink - lösen sich bei Korrosion bevorzugt auf. Durch diese Opferwirkung schützt es das Eisen im Grundwerkstoff auch dann noch, wenn die Zinkschicht Lücken aufweist. Bei edleren Überzügen wie z.B. Nickel kommt es durch solche Lücken zur beschleunigten Korrosion, da sich dabei ein sog. Lokalelement ausbildet.

Galvanisch aufgebrachte Zinkschichten bieten einen sehr kostengünstigen Korrosionsschutz. Zinkschichten sind nur in neutraler Umgebung beständig und werden durch Säuren bzw. Laugen rasch angegriffen. Um die Korrosionsbeständigkeit von Zinkschichten zu erhöhen, werden diese meist noch mit einer sog. Chromatierung versehen. Dazu wird das Bauteil in Chromatierlösungen getaucht. Dies sind Lösungen aus verschiedenen Cr(III) oder Cr(VI)-Salzen. Neuerdings werden verstärkt Cr(VI) freie Lösungen dafür verwendet. Diese Konversionsschichten dienen als Barriereschicht und bewahren das Zink vor dem sonst sehr raschen Korrosionsangriff. Zusätzlich kann noch eine Versiegelung durch einen Tauchprozess in anorganische oder organische Lösungen aufgebracht werden.

2.6 Numerische Simulation

Da im Rahmen dieser Arbeit der Einsatz von numerischen Simulationsprogrammen eine wesentliche Rolle gespielt hat, soll kurz auf deren Grundlagen eingegangen werden. Die verwendeten Programme ermöglichen eine rasche Simulation der elektrochemischen Prozesse bzw. der hydrodynamischen Bedingungen in einem galvanischen Reaktor. So kann schnell und effektiv das optimale Design dieser Reaktoren ermittelt werden. Zur numerischen Simulation der Elektrochemie und der Hydrodynamik sind zur Zeit noch zwei unterschiedliche Programme erforderlich. Die Programme *ElSy-2D* und *PlatingMaster* von der Firma *ElSyCa* dienen zur Berechnung der Stromdichte- und Potentialverteilung in elektrochemischen Reaktoren. Das erstere dient zur Simulation von zweidimensionalen, das letztere von dreidimensionalen Problemstellungen. Mit dem Programm *Fluent* können Strömungsfelder berechnet werden.

2.6.1 ElSy-2D und PlatingMaster

Das Programm ElSy (auch ElSy-2D genannt) löst das sog. Potential-Model zusammen mit den Randbedingungen (boundary conditions) mit Hilfe der sog. Boundary Element Method, BEM.

Die Stromdichte und die Potentialverteilung im Reaktor sind von der Geometrie des Reaktors, der Leitfähigkeit der Lösung und der Überspannung abhängig. Die Geometrie wird bei *ElSy-2D* über eine einfache Maske eingegeben. Es können rotationssymmetrische und 2D Geometrien berechnet werden. Bei dem Programm *PlatingMaster* kann die dreidimensionale Geometrie über ein CAD-Modul (in diesem Fall über *SolidWorks*) eingelesen werden. Mit Hilfe des *SolidWorks*-Moduls erfolgt auch die Vernetzung der Bauteiloberfläche.

Für eine vereinfachte Überschlagsrechnung reicht es aus, lediglich die primäre Stromdichteverteilung zu berechnen. In diesem idealisierten Fall ist die Verteilung der Stromdichte nur von der Geometrie abhängig. Zur Berechnung der Stromdichteverteilung sind nun folgende Stoffdaten des Elektrolyten notwendig (siehe Tabelle 2.2).

Parameter	Einheit
Temperatur	$T / ^{\circ}C$
Leitfähigkeit	LF / Ω^{-1}
Dichte von Me	$ ho$ $/gm^{-3}$
Molare Masse von Me	$M / gMol^{-1}$
Ladungszahl von Me	n

 Tabelle 2.2: Stoffdaten f
 ür die Berechnung der prim
 ären Stromdichteverteilung (Me...

 Schichtmetall).

Im Realfall treten häufig Polarisationseffekte auf. Die Stromdichteverteilung hängt weiterhin von der Durchtrittsüberspannung und der Leitfähigkeit ab. Manchmal spielen auch noch Stofftransportphänomene eine Rolle. Somit muss folglich die Diffusionsüberspannung berücksichtigt werden. Art und Größe der auftretenden Überspannungen sind für jeden Elektrolyten charakteristisch. Um diese Effekte bei der numerischen Simulation berücksichtigen zu können, müssen diese durch mathematisch verarbeitbare Gleichungen, wie z.B. *Butler*- Volmer Gleichung oder Polynome beschrieben werden. Diese erhält man durch die Ermittlung von Strom-Spannungs-Kennlinien des jeweiligen Elektrolyten (siehe Kapitel 4.1.4).

2.6.2 Fluent

Dabei handelt es sich um ein CFD-Programm (computational fluid dynamics), um die Strömungsverhältnisse in den Versuchsreaktoren simulieren zu können. Die Zell- und Bauteilgeometrie wird aus einem CAD-Programm eingelesen. Da die Strömungsgeschwindigkeit an der Bauteiloberfläche per Definition Null ist, musste zu einem kleinen Trick gegriffen werden. So wurden die Schubspannungen an der Oberfläche berechnet, um an ihr die Strömungsverhältnisse sichtbar zu machen. Die Schubspannung kann als Maß für die Strömung angesehen werden.

2.7 Fertigungsintegrierte Oberflächentechnik (FIO)

Hier sei nur kurz auf die hinter dem *FIO-Konzept* stehenden Ideen verwiesen, die von MOL-LATH und WEBER [62, 66, 90, 91] ausführlich beschrieben wurden.

In der Abbildung 2.7 ist eine Wertschöpfungskette zu sehen, wie sie vielfach auf Bauteile der Automobilindustrie zutrifft. Nach der mechanischen Bearbeitung werden die Bauteile einer Oberflächenbehandlung unterzogen, bevor diese dann zur Montage gelangen. Dabei durchlaufen sie in der konventionellen Fertigungskette eine Reihe nicht wertschöpfender Fertigungsschritte. In vielen Fällen erfolgt die Beschichtung bei einem externen Zulieferer. Dies führt zu einem hohen logistischen Aufwand.

Die grundlegende Idee des *FIO-Konzeptes* ist es, diese nicht wertschöpfenden Fertigungsschritte zu vermeiden und somit neben der Senkung der Fertigungskosten zahlreiche weitere Vorteile zu erzielen:

- Integration in die Linie
 - kostengünstiger (Einsparung von nicht wertschöpfenden Prozessschritten)
 - verkürzte Prozesszeiten
 - geringer Logistikaufwand
 - Automatisierungspotenzial
- Steigerung der Produktivität
 - kostengünstiger (Kosten/Teile)
 - Reduktion Platzbedarf



Abbildung 2.7: Wertschöpfungskette einer konventionellen Fertigung.

- Steigerung der Qualität
 - one-piece-flow
 - ermöglicht partielle oder selektive Beschichtung
- Umweltrelevante Aspekte
 - geschlossene, kompakte Anlagen
 - geringerer Chemikalienverbrauch
 - geringer Abwasseraufwand

Um diese Vorteile im Fertigungsprozess nützen zu können, muss die Oberflächenbehandlung in den Fertigungsfluss integriert werden. Wie schon in der Einleitung erwähnt, müssen die Prozesszeiten der einzelnen Prozessschritte der Oberflächenbehandlung an die Taktzeiten der mechanischen Fertigung angepasst werden. Konventionelle galvanische Prozesse benötigen heutzutage Badzeiten von bis zu einer Stunde. Daher ist eine erhebliche Beschleunigung der Prozesse notwendig. Die Prozesszeiten der einzelnen Arbeitsschritte einer konventionellen Galvanik sind in Abbildung 2.8 dargestellt.



Abbildung 2.8: Konventioneller Verzinkungsprozess mit möglichen Entwicklungsschritten.

Deutlich tritt der sehr langsame Verzinkungsschritt hervor. Dieser ist mit seinen 26 Minuten viel zu langsam, um diesen Prozess in eine Fertigungslinie zu integrieren. Das eingezeichnet Entwicklungsziel soll verdeutlichen wie stark der Verzinkungsprozess beschleunigt werden sollte. Die Beschleunigung auf 5 Minuten ist erforderlich, um zumindest annähert jene Prozesszeiten zu erreichen, die in einer modernen mechanischen Fertigung vorherrschen. Durch einfache Maßnahmen, wie z.B. Reihenschaltung mehrerer Bäder für einen Prozess, können die so verkürzten Prozesse an den notwendigen Fertigungstakt angepasst werden.

Kapitel 3

Stand der Technik

In den vorhergehenden Kapiteln (1 und 2) wurde darauf hingewiesen, dass für die Realisierung von FIO-Konzepten schnelle Abscheidungsprozesse notwendig sind. Diese beschleunigten Prozesse haben schon vor mehreren Jahren als Hochgeschwindigkeitsabscheidung in der Galvanotechnik Einzug gehalten. Im folgenden Kapitel sollen theoretische Untersuchungen und praktische Anwendungen, die bisher im Bereich Hochgeschwindigkeitsabscheidung und FIO gemacht wurden, diskutiert werden.

3.1 Hochgeschwindigkeitsabscheidung

Die Hochgeschwindigkeitsabscheidung wird seit 1962 bei der kontinuierlichen Band- und Drahtverzinkung in Deutschland erfolgreich eingesetzt [67]. Dieser spezielle Zweig der großtechnischen Verzinkung von einfachsten Geometrien nahm im letzten Jahrhundert seinen Anfang. Schon 1938 berichteten DIEV und GUREVICH [11] über Versuche bei denen sie Zink mit bis zu 60 A/dm^2 abschieden.

SAFRANEK und Mitarbeiter [79–81] erkannten Mitte der 70er Jahre, dass sich die anwendbare Stromdichte nahezu unbegrenzt steigern lässt, wenn für eine ausreichend hohe Elektrolytumwälzung gesorgt wird. Mit zunehmender Durchmischung des Elektrolyten an der Grenzfläche wird die Diffusionsschicht dünner und die Menge an abscheidbaren Ionen, die an der Substratoberfläche zur Verfügung gestellt werden, größer. Sie führten zahlreiche Versuche mit unterschiedlichen Elektrolyten durch. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Aufstellung in der sie verschiedene Methoden zur Intensivierung der Strömung an der Kathodenoberfläche miteinander verglichen (siehe Tabelle 3.1).

Diese Gruppe war auch einer der ersten, die auf einen möglichst geringen Kathoden-Anodenabstand hinwiesen. So kann die notwendige Spannung in der Zelle auf ein Minimum reduziert werden. Außerdem verringert sich dadurch das Elektrolytvolumen, welches ständig erneuert

Methode	Abscheide- rate µm/min	Anwendung	Relative Kosten
turbulente	20 - 150	einfache und	niedrig, abhängig von
Badbewegung		komplexe Geometrien	Anoden-Kathoden-Abstand
rasche Bewegung	20 - 150	nur endlos Material	gering, etwas höher als
der Kathode		(Band, Draht, Rohr)	reine Badbewegung
Jet (Düsen)	20 - 50	einfache und	gering, etwas höher als
		komplexe Geometrien	turbulente Badbewegung
		nützlich für selektive	
		Beschichtung	
Hochfrequente	3 - 40	einfache und	hoch, Pulsstrom-
Strompulse		komplexe Geometrien	versorgungseinheiten
mechanisch mit	25 - 50	begrenzt auf flache	hoch, Bereitstellung
abrasiven Medien		und röhrenförmige	und Verbrauch der
		Geometrien	abrasiven Medien
Bürsten	3 - 12	begrenzt auf einfache	niedrig bis hoch
		Geometrien oder für	abhängig vom
		selektive Flächen	Automatisierungsgrad
Ultraschall-	0, 3 - 0, 5	begrenzt auf relativ	hoch, Ultraschall-
Rührung		einfache Geometrien	equipment

Tabelle 3.1:	Vergleich von	verschiedenen	Methoden	zur	\cdot Hochgeschwindigkeitsabscheid	lung
	(nach [81]).					

werden muss. In einer nicht näher beschriebenen Pilotanlage beschichteten sie Folien mit Stromdichten von über $300 A/dm^2$ mit verschiedenen Metallen, wie Kupfer, Eisen, Gold, Nickel und Zink.

WEYMEERSCH und Mitarbeiter [94–96] untersuchten die Einflussfaktoren für die Ausbildung der Schichttextur. So konnten sie Schaubilder aufstellen, in der, in Abhängigkeit vom Stofftransport und der Intensität der Hemmung, die Textur der erhaltenen Schichten dargestellt wurde. In Technikumsanlagen konnten sie erfolgreich in größeren Mengen endlose Stahlbänder sog. Coils bei einer Bandgeschwindigkeit von 600 m/min mit Stromdichten von bis zu 300 A/dm^2 beschichten. Mit dieser Anlage untersuchten sie das Abscheideverhalten von verschiedenen Zink-Legierungs-Elektrolyten.

EISNER [14] versuchte mit Hilfe von abrasiven Medien oder Bändern, das Aufrauen der Schicht während der Abscheidung zu verhindern bzw. dadurch eine möglichst dünne Diffusionsschicht zu erreichen. Man spricht bei diesem Verfahren von der mechanischer Zerstörung der Diffusionsschicht (siehe Tabelle 3.1). Damit konnten Stromdichten von bis zu 600 A/dm^2
erzielt werden. Diese Methode hat sich jedoch großtechnisch nie durchgesetzt [27]. Der prozesstechnische Aufwand für diese Verfahren dürfte wohl erheblich sein. Außerdem erfolgt durch die abrasiven Medien eine gleichzeitige Abtragung von Metall während der Abscheidung. Dadurch reduziert sich die Abscheideleistung.

MEUTEHEN und Kollegen [60] führten in den 80er Jahren Untersuchungen an einer rotierenden Scheibenelektrode durch. Die Anoden (sowohl löslich als unlöslich) wurden dabei mit einem Vlies ähnlich wie beim Tampongalvanisieren überzogen. Während der Abscheidung wurde die Anode gegen das Substrat gedrückt. Der Elektrolyt durchströmte dabei den Anodenkörper und gelangte dann in den Zwischenraum zwischen diesem und der Kathode. So konnten Zinkschichten bei Stromdichten von bis zu 300 A/dm^2 abgeschieden werden. Diese Ergebnisse wurden später auch auf eine Pilotanlage für die Bandverzinkung übertragen. Ein Nachteil dieser Verfahrensweise ist der relativ rasche Verschleiß des Vlieses. Dieses muss regelmäßig ausgetauscht werden, wozu die gesamte Anlage stillgelegt werden muss.

STEFFEN und WOLFHARD beschreiben in [83] eine moderne Bandverzinkungsanlage. Mitte der 90er Jahre gab es weltweit ca. 40 Anlagen für die galvansiche Bandverzinkung. Die Abscheidung von Zink erfolgt dabei häufig aus sauren Elektrolyten ohne Zusätze. Die einzelnen Anlagen unterscheiden sich in der Bandführung, Zellgeometrie und Anodenmaterial.

Es folgten zahlreiche Untersuchungen zur Morphologie bei der Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink und Zink-Legierungen [1, 2, 12, 48, 64, 76, 86]. Bei diesen hatten die Autoren jeweils die Einflüsse der Strömung und der Stromdichte auf die Schichtstruktur untersucht. Die Ergebnisse ihrer Versuche stellten sie in sog. Morphologie-Diagrammen dar (siehe Abbildung 3.1). Dabei wird die Stromdichte über der Strömungsgeschwindigkeit oder über der aus ihr korrelierenden Reynolds-Zahl aufgetragen. Dadurch erhält man verschiedene Zonen, denen man jeweils eine bestimmte Schichtstruktur zuordnen kann. Diese Diagramme gelten allerdings nur für den jeweils untersuchten Elektrolyten. Allen gemeinsam ist die Aussage, dass die Schichten mit zunehmender Stromdichte und abnehmender Strömungsgeschwindigkeit rauer werden.

EL-SHAZLY und Kollegen [15] berichten über Versuche mit Puls-Strom für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung. Durch die kurzen Strompulse und den anschließenden Strompausen kann die Diffusionsschicht sehr dünn gehalten werden. Wichtig dabei ist allerdings eine intensive Badumwälzung, damit die bei Stromfluss verbrauchten Metallionen wieder in die Grenzschicht nachgeliefert werden können. Mit Strompulsen von 10.000 Hz gelang es ihnen Kupfer, bei Stromdichten von bis zu 155 A/dm^2 abzuscheiden.

Nahezu alle Autorengruppen beschäftigten sich mit der Abscheidung an einfachen Geometrien, wie Band oder Draht. DE VOGELAERE und Kollegen [9] berichten über verschiede-



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Morphologie-Diagramms nach [95]. Erscheinungsform der Zinkschicht: (1) ungleichmäßig und schlechte Beschichtung, teilweise keine Schicht, (2) schwarz, schlechte Qualität, (3) gleichmäßig, aber sehr porös, (4) homogen, aber relativ rau, (5) makroskopisch gleichmäßig, glatt und glänzend.

ne Methoden, Kontakte von elektrischen Bauteilen in einer kontinuierlichen Anlage selektiv zu beschichten. All diese "Endlos-Materialien" haben den Vorteil, dass sie selbst mit hoher Geschwindigkeit bewegt werden können (mit bis zu 600 m/min [96]). Der Elektrolyt durchströmt dabei häufig die Beschichtungszelle im Gegenstrom zum Substratvorschub, oder wird gezielt auf die zu beschichtende Stelle geströmt. Dabei werden Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 4 m/s realisiert [79]. Die Zellgeometrie kann außerdem sehr gut an die Substratgeometrie angepasst werden. So können Kathoden-Anodenabstände von wenigen Millimetern (2 - 5 mm nach [79]) eingestellt werden.

3.2 FIO-Anlagen

Anfang der 90er Jahre befasste sich eine Gruppe im Rahmen eines vom *BMBF* geförderten Verbundvorhabes umfassend mit den Prinzipien der *"Fertigungsintegrierten Oberflächenbehandlung" (FIO)*. In [91] werden die Vorteile des FIO-Konzepts, bekannte Ansätze und die einzelnen Komponenten solcher Anlagen diskutiert. Anhand zweier Beispiele (Versilbern und Hartverchromen) wird die Umsetzbarkeit dieser Prinzipien aufgezeigt.

MOLLATH befasst sich in [62] etwas ausführlicher mit den Kriterien für die fertigungsintegrierte Oberflächentechnik. Für den Bau der Reaktoren und der Versorgungseinheiten listet er in mehreren morphologischen Kästen verschiedene in Frage kommende Methoden auf. Dabei zeigt er Lösungsmöglichkeiten zum Aufbau eines Reaktors für die Beschichtung eines rotationssymmetrischen Bauteils auf. Er schlägt dabei einen kreis- oder ringförmigen Pipeline-Reaktor mit Omegazelle vor. Die Beschichtung erfolgt dabei in mehreren Stufen mit vor- und nachgelagerten Reinigungs- und Trocknungsschritten. Ein Rundtisch bewegt sich schrittweise weiter, sodass sich für jede Station die gleiche Verweilzeit ergibt. Das Bauteil wird zusätzlich um seine eigene Achse gedreht. Bei seinen Vorschlägen beschränkt er sich jedoch auf rotationssymmetrische Bauteile. Das beschriebene Konzept lässt sich nur schwer auf komplexere Bauteile anwenden.

BÖCKMANN [4] beschreibt in seiner Diplomarbeit einen möglichen Ansatz für die fertigungsintegrierte Verzinkung von rotationssymmetrischen Bauteilen. Die kleinen Teile wurden in einem zylindrischen Reaktor über einen Roboterarm in Drehung versetzt. Als Elektrolyt diente ein cyanidfreies alkalisches Bad, welches Glanzzusätze enthielt. Die Elektrolytzufuhr erfolgt über drei verstellbare Düsen. Durch Variation der Stromdichte, der Bauteilbeströmung über Düsen und der Drehzahl des Bauteils konnte das Beschichtungsergebnis schrittweise verbessert werden. So konnten durchschnittliche Abscheidungsraten von $6,8 \ \mu m$ /min erreicht werden. Dennoch konnten die Versuchsteile nicht fehlerfrei beschichtet werden. Als Grund wurden nicht optimierte Strömungsbedingungen genannt. Die Einflüsse der Stromdichteverteilung auf das Beschichtungsergebnis werden hier jedoch nicht näher Untersucht.

Die Hochgeschwindigkeitsabscheidung wird auch bei der Abscheidung von anderen Metallen außer Zink großtechnisch eingesetzt. So wird das FIO-Konzept bereits bei der Hartverchromung zur Erzeugung von Verschleißschutzschichten vielfach angewandt [66]. Ganz allgemein hat der Verchromungsprozess gegenüber anderen Beschichtungsverfahren den Vorteil, dass die Prozessschritte "Feinreinigen", "Aktivieren" und "Verchromen" mit demselben Stoffsystem durchführbar sind. Das reduziert nicht nur den prozesstechnischen Aufwand, sondern auch den Platzbedarf für die Anlage. Durch eine relativ einfache Blendentechnik kann eine selektiv Beschichtung der Bauteile, die bei Verschleißschutzschichten vielfach gefordert wird, ermöglicht werden.

Als einer der ersten konnten WEBER und Mitarbeiter [62, 90] an Hand einer Pilotanlage die Durchführbarkeit einer fertigungsintegrierten Verchromung darstellen. Ihnen gelang es, eine geschlossene Anlage für die Beschichtung von zylindrischen Bauteilen zu realisieren. Die Anlage zeichnete sich durch einen geringen Chemieverbrauch und durch eine mobile Versorgungseinheit für die Prozesschemie aus. Infolge dieser Entwicklungsarbeit wurden in der Zwischenzeit einige FIO-Anlagen für die Hartverchromung in verschiedenen Werken der *Robert Bosch GmbH* realisiert. Diese Anlagen weisen sämtliche Vorteile des FIO-Konzepts, wie sie im Kapitel 2.7 aufgelistet sind, auf.

Seit einigen Jahren werden schon mehrere Verfahren nach dem FIO-Konzept in der Galvanotechnik eingesetzt. So werden Steuerkolben in der Großserie auf Maß verchromt und Motorkolben hartanodisiert [30].

WESTKÄMPER und Mitarbeiter [21,31,61,93] beschreiben in mehreren Veröffentlichungen ausführlich die Vorteile, die die Integration der Oberfächentechnik in den Fertigungsprozess mit sich bringt.

Ein alternatives Konzept zur Linien-Integration von Schichtprozessen, ist das Konzept der Fertigungssystem-Integration, (auch Prozess-Fluss-Optimierung) [28, 29]. Bei diesem Konzept übernimmt der Beschichter nicht nur die Aufgabe der Oberflächenbeschichtung, sondern auch einige vor- und nachgelagerte Prozessschritte. Dardurch können die einzelnen Prozessschritte und deren Anforderungen besser aufeinander abgestimmt werden. So können viele Abläufe optimiert, Fehlerquellen reduziert und die Produktqualität erhöht werden. Diese Methodik setzt aber intensiven Informationsaustausch zwischen Kunden und Beschichtern voraus.

3.3 Die Besonderheiten der komplexen Geometrie

Die Mehrheit der bisherigen Untersuchungen befasst sich mit der Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Band- und Drahtmaterialien. Diese geometrisch einfachen Bauteile haben gegenüber komplexeren viele Vorteile bei der Beschichtung. Um die Hochgeschwindigkeitsverzinkung bei komplexeren Bauteilen zu ermöglichen, sind neue Ansätze notwendig. Daher soll hier zuerst kurz auf die Besonderheiten bei der Beschichtung komplexer Bauteile eingegangen werden.

Eine allgemein gültige Definition des Begriffs "komplexe Geometrie" kann nicht aufgestellt werden. Die einzelnen Fertigungsverfahren weisen unterschiedliche Grenzen bezüglich Komplexität der zu bearbeitenden Bauteile auf. Bei der elektrochemischen Metallabscheidung wird häufig eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung gefordert. Um diese zu erreichen, darf die Komplexität der Bauteil gewisse Grenzen nicht überschreiten. Daraus kann eine Definition für die Komplexität abgeleitet werden. Bauteile, die folgende Merkmale aufweisen, werden als komplex bezeichnet:

- kleine Bohrungen, Längen-Durchmesserverhältnis > 1:1
- keine Rotationsachse
- Gewinde (innen und außen)
- Ecken mit Radien $< 5 \, mm$
- ...

Diese Liste ist keines Falls als erschöpfend anzusehen. In Tabelle 3.2 sind einige Beispiele aufgelistet.

Art der	Geometrische	Beispiele
Komplexität	Kriterien	
nicht komplex	einfachste	Band, Draht
	Geometrie	
wenig komplex	rotations-	zylindrische
	$\operatorname{symmetrisch}$	Bauteile, Würfel
komplex	viele Kanten und	Bremssattel
	Ecken, keine	Common Rail
	Rotationsachse	

Fabelle 3.2: Einteilung vo	on Bauteilen nach	deren Komplexität.
-----------------------------------	-------------------	--------------------

Geometrisch einfache Bauteile, wie z.B. Bandstahl, können selbst mit einer hohen Vorschubsgeschwindigkeit bewegt werden. Etwas komplexere Bauteile weisen zumindest eine Rotationsachse auf, sodass diese durch Rotation in eine Eigenbewegung versetzt werden können. Die Umsetzung der oben genannten Anforderungen wird umso schwieriger, je komplexer die Geometrie der zu beschichtenden Bauteile wird. Dies hat mehrere Gründe.

Bei sehr komplexen Bauteilen, die keine Drehachse aufweisen bzw. zu schwer sind, um sie in eine Eigenbewegung zu versetzen (außer mit einem riesigen Roboter), sind die bisher genannten Ansätze nur bedingt anwendbar. Sowohl der Bremssattel als auch das Common-Rail weisen eine solch komplexe Geometrie auf. Neben der Bereitstellung der notwendigen Strömung, wird auch die Auslegung der erforderlichen Zell- bzw. Anodengeometrie um vieles komplexer. Wie hoch die Anforderungen an das Verfahren werden, hängt sicherlich in erster Linie von der Komplexität des zu beschichtenden Bauteils ab.

Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten, wie optimierte Elektrolytzusammensetzung, hohe und zielgerichtete Strömung, sowie angepasste Anodengeometrie treffen auch auf diese Bosch-Bauteile zu. Die für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung erforderlichen Parameter (siehe auch Kapitel 2.4) müssen allerdings erst erarbeitet werden.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

4.1 Versuchsanlagen und -zellen

4.1.1 Allgemeines

Bei allen Versuchen kamen drei verschiedene Netzgeräte der Firma Gossen zum Einsatz: Konstanter SLP 240-20 (bis 20 V und 20 A), Konstanter SSP Serie 62 N (bis 40 V und 50 A) bzw. Konstanter SSP Serie 64 N (bis 40 V und 150 A). Die Versuche wurden in Bechergläsern verschiedener Größe durchgeführt.

Als Kathode dienten Zylinder bzw. Scheiben aus Stahl. Die eingesetzten Anoden bestanden aus platiniertem oder mit Mischoxid $(12, 5 g Ir/m^2)$ beschichtetem Titan-Streckmetall. In chloridhaltigen Bädern wurden lösliche Zink-Anoden eingesetzt, um eine Chlorgasentwicklung zu vermeiden.

Die Elektrolyte wurde mittels Magnetrührer mit integrierter Heizplatte und externem Thermofühler *IKAMAG RET control-visc* der Firma *IKA* auf die notwendige Temperatur gebracht. Da die Rotierende-Zylinder-Hull-Zelle aus einem doppelwandigem Gefäß bestand, konnte dort die Badtemperatur mittels eines Heizbades *ecoline RE307* und externem Thermofühler der Firma *Lauda* eingestellt werden. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit wurden mittels pH-Meter *pH 340-A* bzw. Leitfähigkeitsmessgerät *LF 340-A* der Firma *WTW* ermittelt.

4.1.2 Rotierende Zylinderelektroden (RZE)

Zur Ermittlung der Prozessgrenzen wurde eine einfache rotierende Zylinderelektrode (*engl.:* rotating cylinder electrode RCE) verwendet. In Abbildung 4.1, links ist der schematische Aufbau dieser Zelle ersichtlich. Etwas ungewöhnlich ist der große Durchmesser der Isolatoren ober- und unterhalb der Zylinderelektrode. Durch diesen Durchmesser von 40 mm, gegenüber 15 mm der Kathode, ist es möglich eine nahezu konstante Stromdichtevertei-

lung über die gesamte Länge der Kathode zu erzielen. Durch die numerische Simulation mit dem Programm *ElSy-2D* (siehe auch Kapitel 2.6) konnte die genaue Stromdichte- und Potentialverteilung ermittelt werden (siehe Abbildung 4.2 sowie 4.1, rechts). Zum besseren Verständnis wurde in Abbildung 4.2 auch die Stromdichteverteilung mit schmäleren Isolatoren dargestellt.



Abbildung 4.1: links: schematische Darstellung der RZE, rechts: Potentialverteilung RZE, berechnet mit ElSy-2D.

In Abbildung 4.2 ist die zunehmende Stromdichte am Rand der Zylinderelektrode erkennbar. Dieser Randeffekt ist zwar bei den dicken Isolatoren nicht so ausgeprägt, führt aber dennoch zu höheren Schichtdicken im Randbereich. Daher werden die 5 mm zum Rand des Zylinders bei der Auswertung mit dem Schichtdickenmessgerät nicht berücksichtigt.

Die Reynolds-Zahl an der rotierenden Zylinderelektrode ist nach Gleichung 4.1 definiert [19]:

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} \tag{4.1}$$

Ab einer Reynolds-Zahl von 200 wird von einer turbulenten Strömung ausgegangen [19], der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung ist aber fließend [52]. In Tabelle 4.1 sind die Reynolds-Zahlen für verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten und den entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten (= Umfangsgeschwindigkeiten) angegeben.



Abbildung 4.2: Stromdichteverteilung an der RZE (berechnet mit ElSy-2D).

Tabelle 4.1: Nach Gleichung 4.1 berechnete Reynolds-Zahlen für die in dieser Arbeit verwendete rotierende Zylinderelektrode (mit $r = 7,5 \text{ mm und } \nu = 1,29 \text{ mm}^2 s^{-1}$ für den Sulfat I - Elektrolyten).

Drehzahl	Revnolds-Zahl	Umfangsge-
		$\operatorname{schwindigkeit}$
v_0 / Min^{-1}	Re	$u/m\cdot s^{-1}$
0	0	0
250	571	0,2
500	1142	$0,\!4$
1000	2283	$0,\!8$
1500	3425	1,2
2000	4566	$1,\!6$

4.1.3 Rotierende Zylinder Hull-Zelle (RZH-Zelle)

Dieser Zelltyp wurde in Anlehnung an die bekannte Hull-Zelle entwickelt. Bei der klassischen Hull-Zelle hat man auf Grund der speziellen geometrischen Anordnung der Elektroden zueinander einen definierten Verlauf der primären Stromdichte über die Länge der Kathode. Der wesentliche Nachteil der klassischen Hull-Zelle ist es, dass in ihr keine definierten Strömungsbedingungen realisiert werden können. Somit ist der Einfluss der Strömung auf die Abscheidung nicht erfassbar. Durch die Kombination der rotierenden Zylinder Elektrode mit der Hull-Zelle, erhält man eine Vorrichtung, in der man neben einer bekannten Stromdichteverteilung, auch wohldefinierte Strömungsbedingungen einstellen kann. Daher können mit der RZH-Zelle (RZHZ) die Einflüsse der Strömung und der Stromdichte auf die galvanische Abscheidung von Metallen oder Metalllegierungen mit wenigen Versuchen studiert werden.

Die gewählte Geometrie der RZH-Zelle beruht auf verschiedenen Überlegungen zweier Arbeitsgruppen (MADORE, LANDOLT [53–55], bzw. GABE [18, 19]). Die neu entwickelte Zelle sollte eine annähernd ähnliche primäre Stromdichteverteilung wie die klassische Hull-Zelle aufweisen. Durch zahlreiche Überlegungen und Experimente wurden die Einflussfaktoren auf die gewünschte Stromdichteverteilung herausgearbeitet. Dabei ist vor allem der Abstand zwischen Kathode und Blende entscheidend. Das Verhältnis vom Blendenabstand c zur Kathodenlänge h sollte einen Wert von 3 einnehmen (siehe Abbildung 4.3 links). Die genannte Zellgeometrie wurde von MADORE, LANDOLT [53–55] übernommen. Die Abmessungen sind in der Abbildung 4.3 ersichtlich.



Abbildung 4.3: links: Schematische Darstellung der RZH-Zelle, rechts: Potentialverteilung in der RZH-Zelle (berechnet mit ElSy-2D).

Laut MADORE hat die Positionierung der Anode außerhalb der Blende keinen Einfluss auf den Verlauf der primären Stromdichte. Durch numerische Simulationen mit dem Programm *ElSy-2D* von der Firma *ELSYCA* (siehe auch Kapitel 2.6) konnte dieser Stromdichteverlauf bestätigt werden, wie in Abbildung 4.3 rechts zu sehen.

Nach MADORE [55] kann die primäre Stromdichte näherungsweise mit Gleichung 4.2 berechnet werden.

$$\frac{i_z}{i_{avg}} = \frac{(0,535 - 0,458z)}{\sqrt{0,0233 + z^2}} + 8,52 \cdot 10^{-5} \cdot exp7,17z$$
(4.2)

wobei i_z die lokale Stromdichte, i_{avg} die durchschnittliche Stromdichte und z die dimensionslose Länge sind. Letztere wird nach Gleichung 4.3 berechnet.

$$z = \frac{x}{h} \tag{4.3}$$

h stellt die Gesamtlänge der Zylinderkathode dar. Wie in Abbildung 4.4 zu sehen, weicht die mit dem Programm *ElSy-2D* berechnete Stromdichteverteilung im Randbereich der Kathode etwas von der tatsächlichen Verteilung ab. Allerdings wird in [53] darauf verwiesen, dass die benutzte Näherungsformel (Gleichung 4.2) im Bereich der oberen 9 mm der Zylinderkathode nicht mehr mit den berechneten Werten übereinstimmt. Durch die Isolatoren, die einen größeren Durchmesser als die Kathode aufweisen, kommt es im Randbereich zusätzlich zu einem Abschirmeffekt. Bei der Auswertung der Zylinder durch eine Schichtdickenmessung muss dieser Umstand berücksichtigt werden.



Abbildung 4.4: Stromdichteverteilung an der RZH-Zelle.

Daher können in erster Näherung für die Stromdichteverteilung entlang der Kathode jene Werte herangezogen werden, die mit *ElSy-2D* berechneten wurden. Die entsprechenden Werte, für die in Abbildung 4.3 dargestellte RZH-Zelle, sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

h			I/A	
	i/i_{avg}	1	10	20
mm		A	$\cdot dm^{-}$	-2
60	3,47	12,3	123	245
55	2,74	9,7	97	194
50	1,97	7,0	70	139
45	1,43	5,1	51	101
40	1,06	3,8	38	75
35	0,79	2,8	28	56
30	0,60	2,1	21	42
25	0,45	1,6	16	32
20	0,35	1,2	12	25
15	0,28	1,0	10	20
15	0,24	0,8	8	17
5	0,23	0,8	8	16
0	0,28	1,0	10	20

 Tabelle 4.2: Primäre Stromdichteverteilung entlang der Kathode der RZHZ, berechnet mit ElSy-2D.

Der große Vorteil dieser RZH-Zelle ist die definierte Stromdichteverteilung entlang der Kathodenlänge. So kann mit einem einzigen Versuch ein breites Stromdichtefenster und dessen Einfluss auf die Schichtcharakteristik untersucht werden. Der Einsatzzweck ist die Ermittlung der Prozessgrenzen, wie bei der einfachen rotierenden Zylinderelektrode (siehe auch Kapitel 4.1.2). Die Strömungsbedingungen an der Elektrode der RZH-Zelle sind von der gleichen Art, wie die an der RZE. Die für die RZE berechneten Reynoldszahlen gelten auch für die RZHZ (siehe Kapitel 4.1.2).

4.1.4 Rotierende Scheibenelektrode (RSE)

Zur Charakterisierung der verschiedenen Zinkelektrolyte waren elektrochemischen Messungen erforderlich. Diese Messungen sollten in erster Linie dazu dienen, die für die numerische Simulation notwendigen Daten zu ermitteln (siehe auch Kapitel 2.6). Dazu wurden galvanostatische, potentiostatische und potentiodynamische Methoden mit einem Potentiostat Modell 273A der Firma EG&G (max. 100 V bzw. 1 A) durchgeführt. Eine Schemazeichnung ist in Abbildung 4.5 (rechts) dargestellt.

Da die Strömungsverhältnisse an der rotierenden Scheibenelektrode (engl.: rotating disc electrode RDE) sehr gut bekannt sind [13,55], wurde in dieser Arbeit eine RSE Modell 616 der Firma EG&G Parc verwendet (siehe Abbildung 4.5 (links)). Als Referenzelektrode kam eine kommerziell erhältliche Ag/AgCl/3M KCl-Elektrode der Firma Metrohm zum Einsatz.



Abbildung 4.5: links: Bild der RSE, rechts: schematische Darstellung der RSE.

Der Abstand zwischen Referenz- und Arbeitselektrode betrug ca. 5 mm.

Zur Ermittlung der Elektrolytdaten wurden zuerst mehrere Strom-Spannungs-Kurven bei konstantem Spannungsvorschub (10 mV/s) aufgenommen. Dann wurden innerhalb des interessanten Potentialbereichs mehrere Punkte ausgewählt. Bei diesen Potentialwerten wurden dann potentiostatische Messungen durchgeführt. Nach dem Erreichen einer konstanten Stromdichte wurde der entsprechende Wert abgelesen. Anschließend wurde durch sog. Strippen die Stromausbeute bestimmt. So kann zu jedem vorgegebenen Potential die dazugehörige Stromdichte und -ausbeute ermittelt werden. Die so erhaltenen "Stoffdaten" sind für jeden Elektrolyten charakteristisch. Mit diesen Werten wird ein sog. Polynom für die numerische Simulation erstellt.

4.1.5 Strömungszelle

Um den Einfluss der Strömung auf die Schichtcharakteristik bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zu untersuchen, wurde ein Strömungskanal entwickelt. Der von MOSER [63] beschriebene Strömungskanal diente als Grundlage für die in dieser Arbeit verwendete Strömungsapparatur. Da die von MOSER beschriebene Strömungszelle für Untersuchungen der elektrochemischen Metallbearbeitung (ECM) an sehr kleinen Elektroden verwendet wurde, musste die Strömungszelle neu konstruiert werden. Für die Beurteilung der erhaltenen Zinkschicht war eine ausreichend große Kathodenfläche von Nöten. Es wurden zylindrische Elektroden mit O-Ringen zur Abdichtung verwendet. Die aus Automatenstahl bestehenden Kathoden hatten einen Durchmesser von 25 mm. Die Titan-Anode mit einen Durchmesser von 15 mm waren mit einer Mischoxidschicht $(12, 5 g Iridium/m^2)$ versehen. Beide Elektroden wurden mit einer Abstufung versehen, sodass eine genaue und reproduzierbare Ausrichtung der Fläche zur Strömungskanalkante zu Beginn der Beschichtung möglich ist (siehe Abbildung 4.6 rechts). Durch die gewählten Durchmesser für Anode und Kathode konnte eine symmetrische Stromdichteverteilung erreicht werden (siehe Abbildung 4.7). Der Kanalquerschnitt betrug $35 \cdot 5 mm (b \cdot h)$. Als Einlauflänge zwischen Einlassöffnung des Kanals und Kathode wurden 35 mm gewählt. Damit konnte sichergestellt werden, dass sich ein gleichmäßiges, turbulentes Strömungsprofil zwischen Anode und Kathode ausbildet.



Abbildung 4.6: links: Strömungszelle mit Versorgungseinheit, rechts: Explosionszeichnung des Strömungskanals.

Wegen des relativ großen Kanalquerschnitt war eine leistungsstarke magnetgekoppelte Kreiselpumpe erforderlich. Über einen Durchflussmesser mit digitaler Anzeige konnte die eingestellte Durchflussmenge abgelesen werden. Aus dieser kann über Gleichung 4.4 die Strömungsgeschwindigkeit im Kanal errechnet werden.

$$v = \frac{\dot{V}}{A} \tag{4.4}$$

wobei v die Strömungsgeschwindigkeit, \dot{V} die Durchflussmenge und A die Querschnittsfläche des Kanals darstellen. Der Durchfluss konnte über zwei Ventile und einem Bypass reguliert



Abbildung 4.7: Stromdichteverteilung in der Strömungszelle.

werden. In der Tabelle 4.3 sind die den eingestellten Durchflussmengen entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten aufgeführt, die mit dieser Anlage erreichbar waren.

$\dot{V}/l \cdot min^{-1}$	$u/m\cdot s^{-1}$
12,6	1,2
21,0	$2,\!0$
31,5	$_{3,0}$
42,0	4,0
52,5	$5,\!0$
63,0	6,0
73,5	7,0
84,0	8,0

 Tabelle 4.3:
 Strömungsgeschwindigkeiten im Strömungskanal.

4.1.6 High-Speed Reaktor

Zur Beschichtung realer Bauteile (vor allem für den Bremssattel) wurde von WINTER, OLROGGE und GONZALEZ ein flexibles Reaktorsystem entwickelt. Die zu beschichtenden Bauteile – der Bremssattel (BS) und das Common Rail (CR) – sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

Der Reaktor wurde im Laufe der zahlreichen Versuche stetig weiterentwickelt. Kern dieser Anlage bildet der sechseckige Reaktor, der von unten und zusätzlich von jeder der sechs Seiten über je drei einzeln zuschaltbare Düsen mit Elektrolyt angeströmt werden kann. Das



Abbildung 4.8: links: Bremssattel aus GGG50, rechts: Rail aus hochfestem Stahl.

System verfügt über zwei getrennte Kreisläufe; einen für die Anströmung von unten und einen für die insgesamt 18 Düsen. Der Volumenstrom kann über zwei Nadelventile stufenlos eingestellt und an zwei Durchflussmessern abgelesen werden. Die maximale Durchflussmenge betrug je Kreislauf 10.000 l/h. Durch diese flexible System kann das Strömungsprofil im Reaktor an die verschiedenen Anforderungen anpasst werden.

Der Reaktor ist nach oben offen, sodass die beim galvanischen Prozess entstehenden Gase ungehindert entweichen können. Der Elektrolyt fließt über einen Überlauf zurück in den Vorratsbehälter. In diesem befinden sich vier Heizstäbe mit je 1000 Watt, die das Bad auf die gewünschte Temperatur bringen. Die Temperatur wird durch zwei Fühler überwacht (zwei getrennte Schaltkreise für die Heizstäbe). Die sechs platinierten Titan-Anoden können je nach Bedarf in ihrer Ausrichtung variiert werden (siehe Abbildung 4.9). Zusätzlich gibt es die Möglichkeit weitere Anoden anzubringen. Die Stromversorgung erfolgte über einen Gleichrichter *pe* 86*SRR* – 50 – 1060 – 2400 der Marke *plating electronic GmbH* (siehe Abbildung 4.10).



Abbildung 4.9: Skizze des 6eck-Reaktors der High-speed-Verzinkungsanlage (hier mit Bremssattel und der sog. "6-Anoden-Anordnung").



Abbildung 4.10: High Speed Reaktor mit Gleichrichter.

4.2 Methodik zur Auswahl geeigneter Elektrolyte

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Chemikalie	Formel	Hersteller/ Lieferant
Natriumhydroxid	NaOH	Merck
Schwefelsäure	H_2SO_4	Merck
Salzsäure	HCl	Merck
Kaliumchlorid	KCl	Merk
Kaliumhydroxid	КОН	Merck
Kaliumhydrogensulfat	$KHSO_4$	Riedel-de Haën
Kaliumsulfat	K_2SO_4	Merck
Methansulfonsäure 70%ige Lsg. in Wasser	CH_3SO_3H	Aldrich
Natriumsulfat-Dodecahydrat	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Merck
Zinkcarbonat	$ZnCO_3$	Fulka
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	Merck
Zinkoxid	ZnO	Riedel-de Haën
Zinksulfat-Heptahydrat	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Enthone

 Tabelle 4.4:
 Verwendete Chemikalien.

4.2.1 Erste Auswahl geeigneter Elektrolyte

In einem ersten Schritt wurden aus einer Reihe von Elektrolyten jene ausgewählt, die das größte Potential bezüglich Hochgeschwindigkeitsabscheidung aufweisen. Nach umfangreicher Literaturrecherche [3, 5, 7, 12, 23–25, 32, 33, 37, 39, 42, 45, 46, 51, 57, 58, 60, 64, 71–74, 77, 78, 82, 83, 88, 89, 94, 96] und unter Abwägung umweltrelevanter bzw. prozesstechnischer Aspekte wurden vier Elektrolyte ausgewählt (siehe dazu auch Kapitel 2.2). Die Elektrolyte sollten vor allem eine möglichst hohe anwendbare Stromdichte zulassen, um eine hohe Abscheiderate zu erreichen. Diese maximal anwendbare Stromdichte wird als Anbrennungsgrenze definiert.

Definition: Die Anbrennungsgrenze ist jene maximale Stromdichte, bei der gerade noch keine Anbrennungen oder Dendriten auftreten.

Diese Grenze liegt deutlich unter der eigentlichen Grenzstromdichte (nach Gleichung 2.13) des Elektrolyten. Je nach Zusammensetzung des Elektrolyten liegt das Verhältnis Anbrennungsgrenze zu Grenzstromdichte (i/i_{lim}) zwischen 0,5 und 0,8 [49].

Um die Badkontrolle zu vereinfachen, sollte auch die Zusammensetzung der Elektrolyte möglichst einfach sein. Daher wurde in den ersten Versuchen auf den Einsatz von Additiven verzichtet. In der Tabelle 4.5 sind die ausgewählten Elektrolyte dargestellt.

	Zink		Säure	e bzw. Base	Temperatur
Elektrolyttyp	[g/l]	Zinksalz	Тур	Menge $[ml/l]$	$[^{\circ}C]$
Sulfat	150	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	H_2SO_4	5	70
Chlorid	105	$ZnCl_2$	-	-	65
Methansulfon-	100	$ZnCO_3$	MSA	450	70
säure					
alkalisch	15	ZnO	NaOH	150	30
(cyanidfrei)					

Tabelle 4.5: Zusammensetzung der Zinkelektrolyte für die ersten Versuche.

Die in der Tabelle 4.5 genannten Zinksalze wurden für den Badansatz jeweils in VE-Wasser (voll entionisiertes Wasser) unter Zugabe der Säure bzw. Base aufgelöst.

Diese ersten Versuche wurden an der RZE- bzw. in der RZH-Zelle durchgeführt (siehe auch Kapitel 4.1.2 und 4.1.3). Dabei wurde nur die Anbrennungsgrenze (AnbrGr) bei verschiedenen Drehzahlen der Zylinderkathode für jeden Elektrolyt ermittelt. Die Anbrennungsgrenze gilt als erreicht, wenn erste Anzeichen von Anbrennungen und/oder Dendriten am

beschichteten Zylinder mit freiem Auge zu erkennen sind. Das heißt wenn am Rand des Zylinders, wo die Stromdichte etwas höher ist als in der Mitte, kleinste Dendriten oder leicht dunkle Verfärbungen auftreten. Sind mehrere Dendriten bzw. großflächige Anbrennungen vorhanden gilt die Anbrennungsgrenze als überschritten. Mit den so gewonnenen Daten ist es möglich, ein Diagramm wie es in Abbildung 4.11 zu sehen ist, zu erstellen. Im Laufe der ersten Versuche stellte sich heraus, dass auch die Deckfähigkeit bei der Beschichtung von komplexen Bauteilen eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Die Deckwirkung der einzelnen Elektrolyten wird durch die Bedeckungsgrenze (BedGr) dargestellt.

Definition: Die Bedeckungsgrenze ist jene Stromdichte, die mindestens aufgebracht werden muss, um eine vollständige Bedeckung der Bauteiloberfläche zu erreichen.



Abbildung 4.11: Maximal anwendbare Stromdichte in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit (schematisch).

Anhand eines solchen Diagramms wurden dann die aussichtsreichsten Elektrolyte – also jene mit der höchsten Anbrennungsgrenze – ausgewählt. An diesen wurden anschließend die ersten Parameteruntersuchungen durchgeführt.

4.2.2 Optimierung dieser Elektrolyte

Die aus der ersten Versuchsreihe ausgewählten Elektrolyte sollten in einem weiteren Schritt durch Variation der einzelnen Badparametern hinsichtlich ihrer Abscheideleistung optimiert werden. Im Vordergrund stand dabei die Steigerung der Anbrennungsgrenze, um so eine möglichst hohe Abscheiderate zu erreichen. Allerdings wurden auch andere Eigenschaften der Elektrolyte bei diesen Untersuchungen in Betracht gezogen. So ist auch eine gute Streufähigkeit für die Abscheidung an komplexen Bauteilgeometrien wichtig.

Definition: Unter der Streufähigkeit eines Elektrolyten versteht man seine Fähigkeit, auf dem zu beschichtenden Substrat, trotz schwankender Stromdichteverteilung eine möglichst gleichmäßige Schicht abzuscheiden (siehe auch Kapitel 4.2.4.1).

In der Tabelle 4.6 sind jene Parametern aufgelistet, die für eine Elektrolytoptimierung variiert wurden.

Parameter	Symbol
Zinkkonzentration	[Zn]
Leitsalzkonzentration	[LS]
Säurekonzentration	pH-Wert
Temperatur	Т
Strömungsgeschwindigkeit	v
Zugabe von Additive	[Add]

Tabelle 4.6: Elektrolytparameter die bei den Experimenten variiert wurden

Bei diesen Versuchen sollten auch die Einflüsse der einzelnen Parameter auf das Beschichtungsergebnis ermittelt werden. So sollte ein optimales Beschichtungsergebnis über ein möglichst großes Arbeitsfenster ermöglichen werden. Das Arbeitsfenster ist jener Stromdichtebereich, der die Abscheidung einer glatten und kompakten Zinkschicht ermöglicht. Dieser Bereich wird nach oben durch die Anbrennungsgrenze und nach unten durch die Bedeckungsgrenze beschränkt. In Abbildung 4.12 ist die Abhängigkeit dieser Grenzen von der Strömung schematisch dargestellt. Sie zeigt auch Möglichkeiten auf, durch die die Stellen des Bauteils, die außerhalb des Prozessfensters liegen, wieder in den nutzbaren Bereich verschoben werden können. Dies kann durch Veränderung der Strömungsbedingungen und/oder der auf die Bauteiloberfläche wirkende lokale Stromdichte erfolgen.

Folgend soll nun die einzelnen Einflussmöglichkeiten auf das Beschichtungsergebnis, wie sie in der Abbildung 4.12 (a. - b.) dargestellt werden, näher erläutert werden:

Bild a.: Ein Bauteil weist zwei Stellen auf, an denen die Abscheidebedingungen außerhalb des vorhandenen Arbeitsfensters des verwendeten Elektrolyten liegen. In Punkt 1 ist die Stromdichte für eine vollständige Abscheidung zu gering. In Punkt 2 ist die Stromdichte so hoch, dass es zu Anbrennungen kommt. In den Bildern b. - d.



Abbildung 4.12: Bereich der anwendbaren Stromdichte in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und möglichen Einflussmöglichkeiten.

sind Einflussmöglichkeiten aufgezeigt, die dazu führen, dass diese Bereiche in das Prozessfenster des Elektrolyten verschoben werden.

- Bild b.: Durch zusätzlich angebrachte Anoden (Hilfsanoden HA) kann die Stromdichte lokal erhöht werden. Der Punkt 1 verschiebt sich zum Punkt 1'.
- Bild c.: Durch den Einsatz von Blenden (B), z.B. aus Kunststoff, können gezielt Bereiche abgeschirmt werden, wodurch die lokale Stromdichte absinkt. Der Punkt 2 verschiebt sich zum Punkt 2'.
- Bild d.: Mit Hilfe von zusätzlichen Düsen kann die Bauteilumströmung intensiviert werden, sodass die Anbrennungsgrenze steigt. Der Punkt 2 verschiebt sich zum Punkt 2".

Andererseits ist es für den späteren Prozess in der Fertigung wichtig, neben dem Einfluss der einzelnen Parameter auf das Beschichtungsergebnis auch deren Abhängigkeiten untereinander zu kennen. Auch diese Experimente wurden in den, wie in Kapitel 4.1 beschriebenen, Versuchszellen (RZE, RZH-Zelle und SZ) durchgeführt.

4.2.2.1 Additive für Zinkelektrolyte

Um die Anbrennungsgrenze und die Streufähigkeit der Zinkelektrolyte zu steigern, sowie das optische Erscheinungsbild der daraus erhaltenen Zinkschichten zu verbessern, wurden verschiedene Additive getestet. Bisher bietet nur die Firma *SurTec* Additive für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink auf dem freien Markt an. Daher wurden ausschließlich Produkte dieses Herstellers verwendet.

In den Tabellen 4.6 und 4.7 sind die verwendeten Additive für Sulfat- bzw. Chloridelektrolyte und deren empfohlenen Einsatzmenge aufgelistet.

Produktbe-	Einsatzmenge	Anmerkungen
zeichnung	[ml/l]	
SurTec 307 I	7	Additiv für saure Zinkelektrolyte
		hochglänzende Abscheidungen
MS 24/96	13	Glanzbooster für chlorid-
,		und sulfathaltige Zinkelektrolyte
Additiv A	6 - 7	Glanzbooster für chlorid-
		und sulfathaltige Zinkelektrolyte
Additiv B	6 - 7	Glanzbooster für chlorid-
Maanin D		und sulfathaltige Zinkelektrolyte
Additiv D	10	verhindert Dendrite in sulfat-
Madilly D	10	haltigen Zinkelektrolyten
Additiv E	100	verhindert Dendrite in sulfat-
	100	haltigen Zinkelektrolyten

Tabelle 4.7: Additive der Firma SurTec für Zinksulfatbäder.

Die Zusammensetzung der einzelnen Additive ist nicht bekannt, da diese zum Betriebsgeheimnis der Hersteller gehört.

4.2.3 Übertragung auf reale Bauteile

Die Anwendbarkeit der ausgewählten Elektrolyte sollte anhand realer, komplexer Bauteile getestet werden. Dazu wurden der Bremssattel und das Common-Rail als exemplarische Beispiele ausgewählt. In Abbildung 4.8 sind diese Bauteile dargestellt. Als Korrosionsschutz erhalten diese durch einen konventionellen Galvanisierprozess eine mehrere Mikrometer dicke Zinkschicht. Beide Bauteile werden bei der *Robert Bosch GmbH* in sehr großer Stückzahl hergestellt. Eine Integration des Beschichtungsprozess in die Fertigung wird bei diesen Bauteilen angestrebt, um die Vorteile des FIO-Konzeptes nützen zu können.

Produktbe-	Einsatzmenge	Anmerkungen
zeichnung	[ml/l]	
SurTec 310	2	Kornverfeinerer für Zinkchlorid-
		Elektrolyte
SurTec 312	3	Kornverfeinerer für Zinkchlorid-
541100 012		Elektrolyte
SurTec A	6	stark polarisierendes
	Ŭ	Additiv
SurTec B	6	stark polarisierendes
200 200 B		Additiv

Tabelle 4.8: Additive der Firma SurTec für Zinkchloridbäder.

Der Bremssattel besteht aus Grauguss (GGG50), das Common-Rail aus einem hochfesten Stahl. Die unterschiedlichen Werkstoffe, sowie die verschiedenen Eigenheiten der Geometrien stellen jeweils eigene Anforderungen an den Beschichtungsprozess.

Gussmaterialien können nicht ohne weiteres in alkalischen Bädern beschichtet werden. Durch die porige Oberfläche kommt es oft zu sog. Ausblühungen, die den Korrosionsschutz erheblich beeinträchtigen [10]. Dabei kommt es während des Beschichtungsprozesses zur Einlagerung von Prozessmedien in oberflächennahe Poren des Grundmaterials. Oft werden diese Poren mit Zink verschlossen. Später treten die eingelagerten Prozessmedien wieder aus und verursachen einen korrosiven Angriff auf die Zinkschicht. In sauren Elektrolyten treten diese Schwierigkeiten nicht in einem so erheblichem Maße auf. Jedoch ist auch bei sauren Verfahren eine exakte Vorbehandlung notwendig. Bei dem verwendeten Stahl besteht eine solche Problematik nicht.

Die Taktzeit für den Beschichtungsprozess dieser Bauteile soll 1 bis 5 Minuten betragen. Aus dem Abscheideäquivalent des Zinks (siehe auch Kapitel 2.1) ergeben sich dafür folgende durchschnittliche Stromdichten (siehe Tabelle 4.9).

4.2.4 Auswertung der Versuchsergebnisse

4.2.4.1 Allgemeine Auswertung

Die erhaltenen Schichten wurden zuerst einer optischen Prüfung mit dem freien Auge unterzogen. So wurden die Anbrennungsgrenze und die Bedeckungsgrenze ermittelt, sowie das allgemeine Erscheinungsbild bewertet. Wurde die Schicht als gut bewertet, erfolgte eine Schichtdickenmessung mittels Röntgenflureszenzverfahren. Mit dem Messgerät Fischerscope x-ray Version XDVM-W der Firma Fischer konnten Zinkschichten auf Eisenwerkstoffen

Tabelle 4.9:	Erforderliche durchschnittliche Stromdichte i_{avg} für 15 μ m Zink, bei 100 %
	Stromausbeute und einer Abscheidezeit t (Abscheideäquivalent für Zink =
	$0,285 \ \mu m \text{ pro } Adm^{-2} \min$ bezogen auf die Schichtdicke). Berechnet nach Glei-
	chung 2.8.

Zeit/Min.	$i_{avg}/A \cdot dm^{-2}$
1	53
2	26
3	18
4	13
5	11

bis zu einer Schichtdicke von 30 μ m mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 6\%$ gemessen werden.

Um die Stromausbeute zu ermitteln, wurden die Zylinder vor und nach der Abscheidung mit einer Präzisionswaage Mettler-Toledo Ax105 gewogen. Aus dem Differenzgewicht (= Schichtgewicht) konnte die Stromausbeute (SA) nach Gleichung 4.5 errechnet werden.

$$SA = \frac{M_{ist}}{M_{soll}} \cdot 100 \,[\%] \tag{4.5}$$

wobei M_{ist} das tatsächliche Schichtgewicht und M_{soll} das Schichtgewicht bei 100 % Stromausbeute ist. Das Abscheideäquivalent bezogen auf das Schichtgewicht beträgt für Zink bei 100 % Stromausbeute 0, 3387 mg/A sec.

Die Streufähigkeit wurde nach folgender Gleichung berechnet [41]:

$$SF = \frac{\frac{i_1}{i_2} - \frac{d_1}{d_2}}{\frac{i_1}{i_2} + \frac{d_1}{d_2} - 2} \cdot 100 \,[\%] \tag{4.6}$$

wobei, i_1 die höhere und i_2 die niedrigere Stromdichte ist. d_1 und d_2 sind die jeweiligen Schichtdicken, die man bei der Abscheidung mit i_1 bzw. i_2 erhält. Nach dieser Gleichung kann die Streufähigkeit Werte zwischen - 100 und + 100 annehmen. Im ersten Fall ist die Schichtdicke bei i_2 nahezu Null und bei der höheren Stromdichte um ein vielfaches dicker. Im letzteren Fall (SF = 100 %) ist die Schichtdicke bei beiden Stromdichten gleich groß, d.h. die Streufähigkeit des Elektrolyten ist optimal. Um vergleichbare Werte zu bekommen, wurden die Schichtdicken immer bei den zwei gleichen Stromdichten gemessen. In diesem Fall bei $i_1 = 34 A/dm^2$ und $i_2 = 1 A/dm^2$. Die Abscheidungen zur Ermittlung der Streufähigkeit wurden an der RZE durchgeführt.

4.2.4.2 Korrosionstests

Da die Zinkschicht am Bauteil als Korrosionsschutz dienen soll, wurden Korrosionstests durchgeführt. Dazu wurden vollständig beschichtete und gegebenenfalls passivierte Bauteile in der Salzsprühnebelkammer (*Kammer Qfog 2*) bis zum Auftreten von Rotrost nach DIN 50021, N42 A 102 getestet. Die Bauteile (Zylinder, Bremssattel und Common Rail) wurden dabei in einer ca. 70° schrägen Stellung (Längsachse) in der Kammer positioniert. Um die Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Zinkschichten aus den verschiedenen Elektrolyttypen zu bewerten, wurde ein vergleichender Korrosionstest durchgeführt. Dazu wurden auf je zwei Zylinder in der RZE-Zelle aus den vier verschiedenen Elektrolyttypen eine 10 μ m dicke Zinkschicht abgeschieden:

- Sulfat I
- Chlorid I
- Zn-MSA
- alkalisch cyanidisches Zinkatbad

Um einen Vergleich zu einem konventionellen Zinkbad zu erzeugen, wurden zwei Zylinder in einem alkalisch cyanidischen Zinkbad beschichtet. Die Zinkschichten der Zylinder wurden nicht passiviert.

Die Bosch-Bauteile (Bremssattel und Common Rail) wurden mit der geforderten Schichtdicke beschichtet. Anschließend wurden diese passiviert. Für den Bremssattel werden 200 h, für das Common Rail werden 144 h Beständigkeit im passivierten Zustand bis zum Auftreten von Rotrost gefordert.

4.2.5 Vor- und Nachbehandlung der Bauteile

Als Vorbehandlungsprozess wurde ein Standardprozess, wie er in vielen Galvaniken eingesetzt wird, ausgewählt. Bei allen folgenden Versuchen erfolgten die gleichen Vorbehandlungsschritte. Die Zylinder- und Scheibenelektroden sowie die Kathoden für die Strömungszelle wurden im Labor mit einem cyanidfreien Vorbehandlungsprozess gereinigt. Die einzelnen Bäder wurden in Bechergläsern angesetzt. Die Proben bzw. Bauteile wurden wie folgt behandelt:

- Heißentfettung 60 °C, (Haro Clean 125)
- Spülen in VE-Wasser
- elektrolytische Entrostung (Haro Clean 130): anodisch/kathodisch/anodisch = 30/20/30 sec.

- Spülen in VE-Wasser
- Aktivieren in 10% iger H_2SO_4
- Spülen in VE-Wasser

Die größeren Bauteile, wie Bremssattel und Common-Rail, wurden in der Handgalvanik der Robert Bosch GmbH in Schwieberdingen nach der gleichen Methode vorbehandelt.

Jene Bauteile die einer Korrosionsprüfung unterzogen wurden, erhielten zur Steigerung des Korrosionsschutzes eine Chrom(VI)-freien Passivierung. Um einen reellen Vergleichswert zu erhalten, wurden diese vor der Passivierung in einer verdünnten Salpetersäure aufgehellt. Dieser Behandlungsschritt führt zu helleren Zinkschichten. Jedoch wird dabei auch die Zinkschicht geringfügig an der Oberfläche angelöst. Die gewählten Prozessschritte entsprechen dem Standardverfahren für die Nachbehandlung von verzinkten Bauteilen. Die einzelnen Bäder wurden in Bechergläser angesetzt. Die Proben bzw. Bauteile wurden wie folgt behandelt:

- Spülen in VE-Wasser (unmittelbar nach der Verzinkung)
- Aufhellung in 1 % Phosphorsäure für 3 sec.
- Spülen in VE-Wasser
- Passivierung (SurTec 680: 14 Vol%, pH 1,8, 65° C, 30 sec.)
- Spülen in VE-Wasser
- Trocknen (mit Druckluft)

Die größeren Bauteile, wie Bremssattel und Common-Rail, wurden in der Handgalvanik der *Robert Bosch GmbH* in *Schwieberdingen* nach der gleichen Methode behandelt. Zur besseren und schnelleren Trocknung wurden diese jedoch in einen Heißlufttrockner gehängt.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Erste Elektrolytauswahl

In der ersten Versuchsreihe wurden die Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit verschiedener Zinkelektrolyte ermittelt. Die Abbildung 5.1 zeigt das Ergebnis der ersten Versuchsreihe. Die eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus der geringfügigen Unsicherheit bei der Bestimmung der Anbrennungsgrenze (siehe auch Kapitel 4.2). Diese wurde in 3,5 bzw. 17 A/dm^2 Schritten ermittelt.



Abbildung 5.1: Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Strömung und dem Badtyp.

Deutlich zeigt sich die Steigerung der Anbrennungsgrenze mit zunehmender Drehzahl der Zylinderelektrode (RZE) d.h. zunehmender Strömungsgeschwindigkeit. Dieser Befund stimmt mit der Theorie zur Grenzstromdichte überein, wonach mit steigender Strömung an der Kathode die Dicke der Diffusionsschicht abnimmt, und damit der Stofftransport sowie die Grenzstromdichte zunehmen (siehe auch Kapitel 2.4.1).

Wie in im Diagramm 5.1 erkennbar, zeigen die stark sauren Zinkelektrolyte (Sulfat und MSA) die höchste Anbrennungsgrenze, gefolgt vom schwach sauren Chloridelektrolyten. Weitaus niedrigere Werte zeigt der alkalisch cyanidfreie Zinkelektrolyt (zusatzfrei). Dieses Ergebnis ist vermutlich auf die unterschiedlichen Abscheidemechanismen der einzelnen Elektrolyte zurückzuführen. Der höheren Zinkgehalt, mit dem die sauren Elektrolyten betrieben werden können, dürfte auch eine Rolle spielen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, das unterschiedliche Erscheinungsbild der Anbrennungen. Die aus dem Sulfat- und MSA-Bad abgeschiedenen Schichten zeigten eine ausgeprägte Dendritenbildung bei hohen Stromdichten. Die Schichten aus dem Chlorid- und dem alkalischen Elektrolyten waren dagegen bei zu hohen Stromdichten schwarz und pulverförmig. Dies ist ein Indiz für die unterschiedlich ablaufenden Kristallisationsvorgänge. Bei den zuletzt genannten Elektrolyten spielen bei der Abscheidung mehr oder minder starke Zink-Komplexe eine wichtige Rolle (siehe auch 2.3).

Aus den ersten Untersuchungen der Bäder konnten folgende Vor- und Nachteile ermittelt werden, die mit den Angaben der Literatur (soweit vorhandenen) übereinstimmen [40]. In der Tabelle 5.1 sind diese in einer Übersicht zusammengefasst.

Elektrolyttyp	Vorteile	Nachteile	
Sulfat	• sehr hohe SA $(> 98\%)$	• geringe SF	
	\bullet sehr hohe Anbr Gr		
Chlorid	• sehr hohe SA $(> 95\%)$	• sehr korrosiv	
	\bullet sehr hohe LF	• nur lösliche Anoden	
Methan-	• sehr hohe SA $(> 95\%)$	• sehr korrosiv	
sulfonsäure	\bullet etwas bessere SF als	• hohe BedGr	
(MSA)	Sulfatelektrolyt		
Alkalisch	• sehr hohe SF	• geringe SA	
cyanidfrei	• weniger korrosiv	• sehr niedrige AnbrGr	
		• "nicht" direkt auf Guss	
		anwendbar	

 Tabelle 5.1: Vor- und Nachteile verschiedener Zinkelektrolyte.

Da bei den ersten Untersuchungen eine möglichst hohe Anbrennungsgrenze gesucht wurde, schienen der Sulfat- und der MSA-Elektrolyt am viel versprechensten. Daher wurden bei

diesem als erstes der Einfluss der Badzusammensetzung und der Abscheidebedingungen auf das Beschichtungsergebnis näher untersucht.

5.2 Sulfatelektrolyten

5.2.1 Einfluss der Elektrolytzusammensetzung

Aus der Gleichung der Grenzstromdichte (siehe Gleichung 2.13) folgt, dass die Konzentration der gelösten Metallionen einen großen Einfluss auf die Anbrennungsgrenze hat. Die Menge an Zink- und Leitsalz kann jedoch nur begrenzt gesteigert werden, da ab einer gewissen Konzentration das Löslichkeitsprodukt der eingesetzten Salze überschritten wird. Außerdem nimmt auch die Leitfähigkeit nach dem durchschreiten eines Maximus wieder ab [26]. Dies ist auf die Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades zurückzuführen. Mit zunehmender Konzentration sinkt die Anzahl der, freien" Ionen und damit auch die Leitfähigkeit. Außerdem erschwert die hohe Ionenkonzentration die Beweglichkeit der Ionen. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Badzusammensetzung für den Sulfatelektrolyten ist in Abbildung 5.2 dargestellt.



Abbildung 5.2: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zink- und Leitsalzkonzentration (Sulfatelektrolyt).

Die Leitfähigkeit steigt mit der Leitsalzmenge an. Mit zunehmender Zinkkonzentration nimmt die Leitfähigkeit zuerst zu und fällt nach dem Durchschreiten eines Maximus bei ca. 100 g/l wieder ab. Eine hohe Zinkkonzentration ist aber für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung entscheidend (siehe auch 2.4). Daher sollte das Augenmerk in erster Linie auf die Zinkkonzentration gerichtet werden, um die Anbrennungsgrenze zu steigern. Bei einer $KHSO_4$ -Konzentration von ca. 55 g/l schneiden sich die beiden Geraden für die Zinkkonzentrationen von 50 g/l und 100 g/l (siehe Abbildung 5.2). Daher wurde den Sulfatbäder auch mit dieser $KHSO_4$ -Konzentration weitere Versuche durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Anbrennungsgrenze von der Zinkkonzentration wurde als erstes detaillierter untersucht. Parallel dazu wurde der Einfluss der Leitsalzkonzentration ($KHSO_4$) bestimmt. In Abbildung 5.3 sind die Ergebnisse dargestellt. Die entsprechenden Bedeckungsgrenzen sind in Abbildung 5.4 dargestellt.



Abbildung 5.3: Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Zink- und Leitsalzkonzentration (Sulfatelektrolyt).

Aus dem Diagramm in Abbildung 5.3 ist ersichtlich, dass mit zunehmender Zinkkonzentration die Anbrennungsgrenze anfänglich steigt. Nach dem Durchschreiten eines Maximums, welches bei rund 150 g/l Zink liegt, fällt sie wieder ab. Somit konnte die Theorie bestätigt werden, die besagt, dass die Anbrennungsgrenze mit zunehmender Zinkkonzentration steigt (siehe auch Kapitel 2.4). Überschreitet die Zinkkonzentration ein gewissen Wert, sinkt die Leitfähigkeit des Elektrolyten wieder ab (siehe auch Abbildung 5.2). Die eingeschränkte Beweglichkeit der Ionen wirken sich negativ auf den Stofftransport der Metallionen zur Kathode



Abbildung 5.4: Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit von der Zink- und Leitsalzkonzentration (Sulfatelektrolyt).

aus. Für eine geordnete Kristallisation stehen nicht genügend Metallionen zur Verfügung. Dadurch sinkt die Anbrennungsgrenze bei hohen Zinkkonzentrationen wieder ab. Je höher die Leitsalzkonzentration ist, desto höher ist die Anbrennungsgrenze. Dies ist zum Teil auf eine gesteigerte Leitfähigkeit zurückzuführen.

Die Bedeckungsgrenze (siehe Abbildung 5.4) sinkt mit steigender Zinkkonzentration, da durch die gesteigerte Menge an Zinksulfat mehr Ionen an der Substratoberfläche zur Verfügung stehen. Eine höhere Leitsalzkonzentration erschwert dagegen den Transport der Metallionen.

Der starke Einfluss des Leitsalze ist auf den ersten Blick überraschend. Durch die Dissoziation von $KHSO_4$ werden nicht nur Kaliumionen, sondern auch Wasserstoffionen frei. Dadurch erhöht sich einerseits die Leitfähigkeit mit steigendem Gehalt des Salzes, andererseits sinkt der pH-Wert:

$$KHSO_4 \rightleftharpoons K^+ + HSO_4^- \tag{5.1}$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \tag{5.2}$$

Zink ist in sauren Medien nicht beständig. Mit sinkendem pH-Wert im Bad erhöht sich die Rücklösung des bereits abgeschiedenen Zinks. Andererseits wird dadurch die zuneh-

mende Konzentration der Wasserstoffionen im Elektrolyt deren Abscheidung an der Kathode gesteigert und somit die des Zinks zurückgedrängt. Die durch die Wasserstoffblasen entstehende Mikrokonvektion verbessert den Stofftransport unmittelbar vor der Substratoberfläche. Allerdings steigt dadurch auch die Rücklösegeschwindigkeit von bereits gebildeten Zinkkeimen. Diese Effekte verursachen sowohl eine Anhebung der Anbrennungsgrenze als auch der Bedeckungsgrenze. Durch eine Erhöhung der Säurekonzentration kann dieser Effekt noch gesteigert werden, wie dies in Abbildung 5.5 zu sehen ist. Der "Sprung" im Verlauf der Anbrennungsgrenze ist auf eine starke Änderung des pH-Wertes in diesem Bereich zurückzuführen. Durch die unterschiedlichen Phänomene die bei hohen bzw. niedrigen Stromdichten zur Wirkung kommen, liegt dieser "Sprung" bei der Anbrennungsgrenze und der Bedeckungsgrenze in verschiedenen Bereichen der Schwefelsäurekonzentration.



Abbildung 5.5: Anbrennungs- und Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration.

Der Einfluss der Säure geht sogar soweit, dass die Anbrennungsgrenze erheblich erhöht werden kann, wie dies Abbildung 5.6 zeigt. Da sich die Bedeckungsgrenze gleichzeitig auch zu höheren Stromdichten verschiebt, kann durch die Zugabe von Säure alleine das Arbeitsfenster des Sulfatelektrolyten nicht wesentlich vergrößert werden. Sulfatelektrolyten mit sehr hohen Säurekonzentrationen (sog. "Sulfat III", siehe Tabelle 5.2) werden vor allem bei der Beschichtung von Band- und Drahtmaterialien eingesetzt, da es dort hauptsächlich auf eine möglichst hohe Anbrennungsgrenze ankommt und die Bedeckungsgrenze wegen der einfache Bauteilgeometrie nur eine untergeordnete Rolle spielt. Dort kann man mit einem wesentlich engeren Prozessfenster arbeiten (siehe dazu auch Kapitel 3).



Abbildung 5.6: Anbrennungs- und Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit von der Zink- und Schwefelsäurekonzentration "Sulfat III" (ohne Leitsalz).

Aus den bisherigen Untersuchungen konnten zwei Elektrolytzusammensetzungen ermittelt werden, die jeweils eine sehr hohe Anbrennungsgrenze aufgewiesen. Sowohl der "Sulfat I" als auch "Sulfat III" - Elektrolyt (Elektrolyt mit niedriger bzw. hoher Säurekonzentration, siehe auch Tabelle 5.2) zeigen zwar eine sehr hohe Anbrennungsgrenze, jedoch weisen diese auch eine relativ hohe Bedeckungsgrenze auf. Diese Eigenart führt bei komplexen Bauteilgeometrien unter Umständen zu Problemen mit der Bedeckung. Wie sich in den bisherigen Untersuchungen zeigte, ist dies in erster Linie auf den niedrigen pH-Wert dieser Elektrolyte zurückzuführen.

Aus diesem Grund wurden andere Leitsalze eingesetzt, um den pH-Wert des Elektrolyten zu erhöhen. Dazu wurden statt $KHSO_4$, welches sich sauer löst, K_2SO_4 und $Na_2SO_4 * 10H_2O$ eingesetzt, welche sich bei deren Lösung neutral verhalten. So war es möglich, den pH-Wert des Elektrolyten zwischen 3,5 und 4,5 zu variieren. Dieser schwach saure Wert wird durch das Lösen des Zinksulfats verursacht. Je nach Konzentration stellt sich ein entsprechendes Dissoziationsgleichgewicht der Sulfationen nach folgender Gleichung ein:

$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+ \tag{5.3}$$

Mit K_2SO_4 kann gegenüber $Na_2SO_4 * 10 H_2O$ schon bei niedrigeren Einsatzmengen ein höhere Anbrennungsgrenze und eine höhere Leitfähigkeit erreicht werden. Kaliumsalze zeigen ganz allgemein eine höhere Leitfähigkeit als jene mit Natrium, da erstere einen höheren Dissoziationsgrad und eine höhere Ionenbeweglichkeit aufweisen [44]. Die Arbeitsbereiche, von Sulfatelektrolyten mit verschiedenen Leitsalztypen und -konzentrationen sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Zinkkonzentration war bei allen Bädern konstant.



Abbildung 5.7: Arbeitsbereiche verschiedener Sulfatelektrolyte.

Der gewünschte Arbeitsbereich ist durch zwei rote Linien markiert. Der Arbeitsbereich des optimalen Elektrolyten für komplexe Bauteile – wie der Bremssattel – überdeckt den gesamten Bereich zwischen diesen Grenzen. Zum Vergleich ist auch der Arbeitsbereich des "Sulfat I" - Elektrolyten angegeben. Das Prozessfenster des "Sulfat II" - Elektrolyten ist durch den höheren pH-Wert zu niedrigeren Stromdichten verschoben. Die unterschiedliche Lage der Arbeitsbereiche der einzelnen Elektrolyte ergibt sich in erster Linie auf Grund des pH-Wertes dieser. Während der Abscheidung kommt es im Kathodenfilm durch die Wasserstoffbildung zu einer pH-Verschiebung. Ist der pH-Wert schon vorher hoch, kann es durch diese Verschiebung zur Bildung von Metallhydroxiden im Kathodenfilm kommen, wenn der pH-Wert sehr hohe Werte annimmt. Dies kann eine unerwünschte Aufrauhung der entstehenden Metallschicht durch Pulverbildung verursachen. Die Anbrennungsgrenze sinkt.

In der Tabelle 5.2 sind die Zusammensetzungen der bisher untersuchten Sulfatelektrolyte aufgelistet.

Parameter	"Sulfat I"	"Sulfat II"	"Sulfat III"
Zink	150 g/l	150 g/l	30 - 150 g/l
$KHSO_4$	55 g/l	0 g/l	0 g/l
K_2SO_4	0 g/l	50 g/l	0 g/l
H_2SO_4	9,2 g/l	0 g/l	30 - 150 g/l
pH-Wert	$1,\!5$	3,5	0 - 1
Temperatur	$70 \ ^{\circ}C$	$70 \ ^{\circ}C$	$70 \ ^{\circ}C$

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der Zinksulfatelektrolyte "Sulfat I", "Sulfat II" und "Sulfat III".

Verwendet man unlösliche Anoden, dann erfolgt während des Abscheidungsprozesses an den Anoden eine Oxidation der Wassermoleküle. Dadurch entstehen unter anderem Wasserstoffionen. Dies führt zu einem kontinuierlichen absinken des pH-Wertes im Bad, wenn dies nicht durch das Lösen von Zink in einem separaten Verfahrensraum (sog. Löseabteil) zur Nachdosierung ausgeglichen werden kann. (Beim Auflösen von Zink werden Protonen verbraucht.) Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde der ursprüngliche pH-Wert des "Sulfat II" - Elektrolyten durch Zugabe von Schwefelsäure auf den gewünschten Wert abgesenkt, um die Auswirkungen dieses Effekts auf die Prozessgrenzen zu untersuchen. Die Abbildung 5.8 zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf die Anbrennungsgrenze und die Bedeckungsgrenze unter Berücksichtigung der Zinkkonzentration. Diese Darstellung macht deutlich, dass der sinkende pH-Wert beide Grenzen zu höheren Stromdichten verschiebt. Die starke Abhängigkeit beider Prozessgrenzen vom pH-Wert unterstreicht die Notwendigkeit der Prozessüberwachung in einer Galvanik. Da vor allem die Bedeckungsgrenze bei einem pH-Wert unter drei ansteigt, sollte die Zusammensetzung des Sulfatelektrolyten so gewählt werden, dass dieser Wert nicht unterschritten wird. (Dies gilt für die Beschichtung von komplexen Bauteilen.)

Um die Streufähigkeit (siehe auch 4.2.4.1) der Sulfatelektrolyte zu steigern und das optische Erscheinungsbild, der aus ihnen erhaltenen Schichten zu verbessern wurden einige organische Additive getestet. In der Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse dargestellt. Die eingesetzten Additive besitzen einen relativ engen Wirkungsbereich. Ist der pH-Wert des Elektrolyten zu



Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Anbrennungsgrenze und der Bedeckungsgrenze vom pH-Wert und der Zinkkonzentration (Basis: "Sulfat II").

hoch, zeigen diese nur eine eingeschränkte Wirkung. Die Ursache dafür liegt in der Struktur der Additive. Diese bestehen aus organischen Verbindungen mit polaren Gruppen. Die Polarität dieser Gruppen im Elektrolyten ist vom pH-Wert abhängig. Ist dieser nicht im entsprechenden Bereich, so werden die Additivmoleküle nicht an der Bauteiloberfläche adsorbiert. Eine ausreichende Belegung der Oberfläche mit Additivmoleküle ist aber für deren Funktionserfüllung unbedingt erforderlich (siehe Kapitel 2.2). Die von der Firma SurTec zur Verfügung gestellten Additive sind für stark saure Sulfatelektrolyte (pH < 2) entwickelt worden.

Mit dem Additiv *SurTec 307* konnte die Anbrennungsgrenze und die Streufähigkeit gesteigert werden. Alle übrigen Additive senkten die Anbrennungsgrenze zum Teil erheblich ab.
	Bedeckungs-	Anbrennungs-	Streu-
Zusätze	grenze	grenze	fähigkeit
	$[A/dm^2]$	$[A/dm^2]$	[%]
ohne	0,8	170	- 4
SurTec 307	$0,\!4$	204	4
$MS \ 24/96$	0,1	119	9
Additiv A	0,1	102	0
Additiv B	0,1	119	0
Additiv D	$0,\!4$	40	5
Additiv E	$0,\!4$	85	- 6

Tabelle 5.3: Anbrennungsgrenze von Zinkbäder mit und ohne Additive (Basis: "Sulfat II").

5.2.2 Einfluss der Elektrolytströmung

Mit zunehmender Elektrolytbewegung nimmt die Dicke der Diffusionsschicht ab und der Stofftransport an die Substratoberfläche wird verbessert. Somit erhöht sich auch die Grenzstromdichte und mit ihr die Anbrennungsgrenze. In der Abbildung 5.9 ist diese Abhängigkeit deutlich zu erkennen. Auf die Bedeckungsgrenze hat die Strömung keinen direkten Einfluss, da bei diesen geringen Stromdichten, die Abscheidung nicht stofftransportkontrolliert abläuft. Allerdings müssen die bei der Abscheidung entstehenden Gase von der Substratoberfläche abtransportiert werden. Die an der Oberfläche absorbierten Gasblasen wirken als Isolatoren. An diesen Stellen findet dann keine Abscheidung statt.

Der Einfluss der Strömung auf die Anbrennungsgrenze wird noch deutlicher, wenn höhere Strömungsgeschwindigkeiten zur Anwendung kommen, wie dies im Strömungskanal realisiert werden kann (siehe Abbildung 5.10).

Die Anbrennungsgrenze steigt vor allem bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten stark an, da die Konvektion erst ab einer gewissen Badumwältzung der entscheidende Prozess beim Stofftransport wird (siehe auch 2.4.1). Ab da ist der Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Anbrennungsgrenze proportional. In der verwendete Strömungszelle konnten Strömungsgeschwindigkeiten bis 6 m/s realisiert werden. Aus den hier erhaltenen Ergebnissen, kann jedoch geschlossen werden, dass die Anbrennungsgrenze mit noch intensiverer Strömung weiter gesteigert werden kann. Allerdings sind solch hohe Strömungsgeschwindigkeiten in einem größeren Beschichtungsreaktor nur mit sehr hohem Aufwand realisierbar.



Abbildung 5.9: Anbrennungsgrenze und Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit.

5.2.3 Einfluss der Temperatur

Aus der Chemie ist allgemein bekannt, dass eine höhere Temperatur Reaktionen beschleunigt. Mit höhere Temperaturen sinkt auch die Viskosität und erleichtert so die Diffusion. Diese Faktoren begünstigen den Stofftransport zur Substratoberfläche und den Kristallisationsvorgang. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Anbrennungsgrenze und bleibt dann, ab einer Temperatur von 70 °C, konstant. In Abbildung 5.11 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Ab einer gewissen Temperatur spielen die oben genannten Faktoren nicht mehr die entscheidende Rolle. Vielmehr dürfte bei diesen hohen Stromdichten, der Stofftransport schon so entscheidend sein, dass eine reine Temperaturerhöhung nicht mehr ausreicht. Die Temperaturkurve flacht sich ab.



Abbildung 5.10: Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit ("Sulfat I").



Abbildung 5.11: Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Temperatur und der Leitsalzkonzentration (Sulfatelektrolyt).

5.3 Chloridelektrolyten

Chloridelektrolyte zeichnen sich besonders durch ihre hohe Leitfähigkeit aus. Damit besitzen sie eine gute Streufähigkeit. Chloridsalze wie $ZnCl_2$ und KCl weisen ein höheres Löslichkeitsprodukt auf als jene aus Sulfat. Dadurch kann eine größere Salzmenge im Elektrolyten gelöst werden. Dies sollte zu einer höheren Anbrennungsgrenze führen (siehe Kapitel 2.4). Beide Faktoren sprechen für den Einsatz von Chloridbädern.

5.3.1 Einfluss der Elektrolytzusammensetzung

Der Einfluss der Zink- und Leitsalzkonzentration auf die Leitfähigkeit ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Mit zunehmender Konzentration an gelösten Salzen steigt die Leitfähigkeit. Ist diese allerdings zu hoch, nimmt die Leitfähigkeit wieder ab. Diese Abhängigkeit von den Konzentrationen der Salze, zeigte sich auch bei den Sulfatelektrolyten (siehe dazu auch Kapitel 5.2.1).



Abbildung 5.12: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung (Chloridelektrolyt).

Die aus dem zusatzfreien Chloridelktrolyten erhaltenen Schichten waren bei höheren Stromdichten oft sehr rau. Diese zeigten mit zunehmender Rauheit eine schlechter werdende Haftung. Dadurch wurde die Bestimmung der Anbrennungsgrenze schwieriger. Die Abhängigkeit der Anbrennungsgrenze von der Zink- und Kaliumchloridkonzentration ist in Abbildung 5.13 dargestellt.



Abbildung 5.13: Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung (Chloridelektrolyt).

Die Anbrennungsgrenze steigt zuerst mit zunehmender Zinkkonzentration an, durchläuft ein Maximum und fällt bei noch höheren Zinkmengen wieder ab. Eine ähnliche Abhängigkeit ergibt sich auch bezüglich der Kaliumchloridmenge. Dieses Verhalten ist einerseits auf die ungünstige Konzentrationsverteilung der Salze (Metallionen zu Leitsalz) zurückzuführen. Bei der Zinkabscheidung aus Chloridbädern spielen verschiedene Komplexverbindungen (hauptsächlich $[ZnCl]_4^{2-}$) eine wichtige Rolle. Diese müssen in ausreichender Menge vorliegen, um auch bei hohen Stromdichten noch ein geordnetes Kristallwachstum zu ermöglichen. Andererseits steigt mit zunehmender Salzkonzentration auch der pH-Wert des Elektrolyten an. Beide Faktoren beeinflussen offenbar die Zinkabscheidung aus dem Chloridbad negativ.

Die Bedeckungsgrenze liegt bei allen untersuchten Chloridelektrolyten unter $0, 5 A/dm^2$. Aus diesen Untersuchen ergibt sich bezüglich hoher Abscheiderate eine optimale Zusammensetzung für den Zinkchlorid-Elektrolyten, die in Tabelle 5.4 dargestellt ist.

Auch bei dem Chloridelektrolyten sollte das Erscheinungsbild der erhaltenen Zinkschichten durch den Zusatz von Additiven verbessert und die Anbrennungsgrenze gesteigert werden. Die Zusammensetzung des Grundelektrolyten war bei allen Versuchen gleich ("Chlorid I"). Die Anbrennungsgrenze konnte durch den Zusatz der Additive gesteigert werden. Die erhaltenen Schichten waren durchwegs glatter und in den niedrigen Stromdichtebereichen auch

Parameter	"Chlorid I"
Zink	105 g/l
KCl	350 g/l
pH-Wert	5,0
Temperatur	$65 \ ^{\circ}C$

Tabelle 5.4: Optimale Zusammensetzung des Zinkchlorid-Elektrolyten.

glänzend. Die Additive bevorzugt offensichtlich die Rauheitsspitzen belegen und so eine Einebnung der Schichten bewirken (siehe auch 2.2 und [33]). Mit zunehmender Stromdichte werden die Zinkschichten allerdings dicker und poröser. Dann sind sie auch leicht ablösbar. Eine höhere Stromdichte hat auch eine höhere Belegung der Bauteiloberfläche mit Additiven zur Folge. Sind zu viele Additive auf der Oberfläche, behindern sie den Kristallisationsvorgang des Zinks. Dies führt zu den beschriebenen Erscheinungen. In Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe dargestellt.

Bedeckungs- Anbrennungs- Streu-	ne Zusatz von Additiv	ren		
		Bedeckungs-	Anbrennungs-	Streu-

Tabelle 5.5: Anbrennungsgrenze und Bedeckungsgrenze von Zinkchloridbäder mit und oh-

	Bedeckungs-	Anbrennungs-	Streu-
Zusätze	grenze	grenze	fähigkeit
	$[A/dm^2]$	$[A/dm^2]$	[%]
ohne	0,1	102	11
SurTec 310	0,1	136	4
SurTec $310 + A$	0,2	136	n. b.
SurTec $310 + B$	0,2	119	n. b.
SurTec $310 + A + B$	0,2	102	n. b.
SurTec 312	0,2	153	10

Wie der Tabelle 5.5 zu entnehmen ist, erhöht eine Kombination mehrerer Additive die Anbrennungsgrenze nicht. Auch der Glanzgrad konnte dadurch nicht gesteigert werden. Das Additiv mit dem Produktnamen *SurTec 312* ermöglichte die höchste Anbrennungsgrenze.

Auch bei dem Chloridelektrolyten kann davon ausgegangen werden, dass die Anbrennungsgrenze mit zunehmender Strömung ansteigt, wie dies beim Sulfatbad ermittelt wurde (siehe 5.2.2). Deshalb wurde deren Einfluss hier nicht untersucht.

5.4 Methansulfonsäure-Elektrolyt

Die Methansulfonat-Ionen ($[CH_3SO_3]^-$) bilden mit den Zinkionen schwache Komplexverbindungen [6, 68]. Daraus soll sich laut MARTYAK [57] eine geringfügige Hemmung der Zinkabscheidung ergeben, die zu glatteren Zinkschichten führt (innerhalb der Prozessgrenzen). Das Lösen von $ZnCO_3$ und ZnO in der wässrigen Methansulfonsäurelösung (MSA) war stets mit heftiger Gas- und Wärmeentwicklung (Reaktionswärme) verbunden.

5.4.1 Einfluss der Elektrolytzusammensetzung

Die bei der Abscheidung an der Anode entstehenden Wasserstoffionen verursachten eine pH-Verschiebung. Die Pufferkapazität des MSA-Elektrolyten ist nicht so ausgeprägt wie bei einem Sulfatbad. Der pH-Wert des Elektrolyten wurde deshalb zwischen den einzelnen Versuchen gemessen und falls erforderlich mit einer verdünnten KOH-Lösung auf den gewünschten Wert eingestellt. Abbildung 5.14 zeigt, wie die Anbrennungsgrenze zuerst mit zunehmender Zinkkonzentration steigt und nach dem Durchschreiten eines Maximums wieder abfällt. Mit steigender Zinkmenge stehen mehr Ionen für die Abscheidung zur Verfügung, wodurch die Anbrennungsgrenze ansteigt. Wird jedoch ein gewisser Grenzwert bezüglich Ionenkonzentration überschritten nimmt die Ionenbeweglichkeit wieder ab. Dadurch wird der Transport der Zinkionen an die Substratoberfläche erschwert. Dadurch sinkt die Anbrennungsgrenze wieder. Diese Abhängigkeit ist bereits aus den Versuchen im Sulfatelektrolyt bekannt (siehe auch Kapitel 5.2.1).

Da der MSA-Elektrolyt im Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit zum Sulfatbad aufweist wurde auch hier der Einfluss der Säuremenge untersucht. Durch die Steigerung der Säurekonzentration kann ebenfalls die Anbrennungsgrenze gesteigert werden, wie dies in Abbildung 5.15 auf Seite 81 zu sehen ist. Der höhere Säuregehalt führt zur verstärkten Wasserstoffbildung an der Kathode. Die damit verbundenen Auswirkungen wurden schon im Kapitel 5.2.1 erläutert (siehe Abbildung 5.15 auf Seite 81).

In Tabelle 5.6 auf Seite 80 ist die bezüglich maximaler Anbrennungsgrenze optimierte Zusammensetzung für den MSA-Elektrolyten aufgelistet.

Die Stahlzylinder, die im MSA-Elektrolyt beschichtet wurden, wiesen nach kurzer Zeit eine erhebliche Korrosion an den nicht beschichteten Stellen auf. Dies weist auf einen korrosiven Charakter der Methansulfonsäure hin. Die Theorien von MARTYAK konnten in den durchgeführten Experimenten nicht bestätigt werden. Die erhaltenen Zinkschichten waren im Vergleich zu denen aus Sulfatelektrolyten nicht glatter. Der MSA-Elektrolyt zeigte gegenüber dem Sulfatelektrolyt keine wesentlichen Vorteile. Vielmehr erwies sich dieser Elektrolyt als schwieriger in der Handhabung (Lösen der Zinksalze in der Methansulfonsäure, stark kor-



Abbildung 5.14: Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration (MSA-Elektrolyt).

 Tabelle 5.6: Optimale Zusammensetzung des Zinkmethansulfonat-Elektrolyt.

Parameter	"Zn-MSA"
Zink	75 g/l
MSA	250 ml/l
pH-Wert	1,0
Temperatur	$70~^{\circ}C$

rosiver Charakter der Säure). Aus den genannten Gründen wurden keine weiteren Versuche mit diesem Elektrolyt durchgeführt.



Abbildung 5.15: Anbrennungsgrenze und Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (MSA-Elektrolyt).

5.5 Alkalischer Elektrolyt

Der Einsatz von alkalischen Elektrolyten wurde anfänglich nicht in Betracht gezogen. Einerseits können in diesem Gusswerkstoffe nur sehr eingeschränkt direkt beschichtet werden [10]. Andererseits zeigten alle bisher bekannten Elektrolyte eine viel zu niedrige Anbrennungsgrenze von unter $10 A/dm^2$. Allerdings besitzen diese Bäder eine ausgezeichnete Streufähigkeit, die besonders bei komplexen Bauteilgeometrien gefordert wird. Aus diesem Grund wurden mehrere Versuche gestartet, um das Potential dieser Elektrolyte abzuschätzen.

5.5.1 Einfluss der Elektrolytzusammensetzung

Aus alkalisch cyanidfreien Elektrolyten ohne Zusatz von organischen Additiven konnten nur wenig ansehnliche Schichten erzeugt werden. Auch bei sehr niedrigen Stromdichten $(< 10 A/dm^2)$ waren vielfach nur verbrannte und schlecht haftende Schichten zu erzielen. Daher wurde ein konventioneller Elektrolyt mit Additiven der Firma *SurTec* für die Untersuchungen herangezogen. In Tabelle 5.7 sind die Abscheidebedingungen und die Zusammensetzung dieses Elektrolyten mit der Bezeichnung *SurTec* 704 angeführt.

Die ersten Abscheidungen zeigten auch bei sehr hohen Stromdichten keine Anbrennungen oder Dendritenbildung. Die Stromdichte konnte schrittweise bis zu $306 A/dm^2$ gesteigert

Parameter	Größe
Zink als ZnO	10 g/l
КОН	170 g/l
Grundzusatz 704 I	10 ml/l
Glanzzusatz 704 II	1 ml/l
Reinigungszusatz 704 R	10 ml/l
pH-Wert	13 - 14
Temperatur	$40 \ ^{\circ}C$

 Tabelle 5.7: Abscheidebedingungen und Zusammensetzung des alkalischen Elektrolyten SurTec 704.

werden. Höhere Werte konnten mit dem verwendeten Gleichrichter nicht erzielt werden. Bei Stromdichten über $20 A/dm^2$ konnten keine glänzenden Schichten mehr erzeugt werden. Bei noch höheren Stromdichten sind die erhaltenen Schichten zwar matt, jedoch immer noch glatt. Die für einen alkalischen Elektrolyten extrem hohe anwendbare Stromdichte war in keinster Weise erwartet worden. Aufgrund dieser überraschenden positiven Ergebnisses wurden weitere Versuche mit diesem Badtyp durchgeführt.

Bei weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass die Stromausbeute allerdings mit zunehmender Stromdichte dramatisch abnimmt, wie in Abbildung 5.16 zu sehen ist, d.h. die Abscheiderate bleibt auch bei sehr hohen Stromdichten niedrig. Die relativ hohe Beständigkeit der Zinkatkomplexe bewirkt eine Reaktionsüberspannung, die die Abscheidung von Zink hemmt (siehe Kapitel 2.1, [26]). Die Bildung von Wasserstoff bleibt dagegen nahezu ungehemmt und nimmt mit steigender Stromdichte immer mehr zu. So sinkt die Stromausbeute für die Zinkabscheidung, wie beschrieben, ab.

Um eine schnellere Verzinkung zu erreichen, sind hohe Abscheideraten erforderlich. Um den starken Abfall der Stromausbeute mit steigender Stromdichte abzufedern, gibt es mehrere Möglichkeiten.

- Verringern der Additivkonzentration
- Erhöhung der Zinkkonzentration
- Erhöhung der Temperatur

Durch eine auf die Hälfte verringerte Additivkonzentration konnte die Stromausbeute bei höheren Stromdichten nur geringfügig verbessert werden (siehe Abbildung 5.16). Dies zeigt jedoch, dass die Additive durch eine Belegung der Substratoberfläche während der Abscheidung den Abscheidungsprozess beeinflussen. Eine niedrigere Additivkonzentration hat einen



Abbildung 5.16: Stromausbeute des alkalischen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Additivmenge. Verringerte Additivmenge = halbe Menge wie vorgegeben (siehe Tabelle 5.7).

kleineren Bedeckungsgrad der Kathodenoberfläche zur Folge. Die Zinkabscheidung wird weniger durch die Belegung der Substratoberfläche gestört.

Das starke Absinken der Stromausbeute mit zunehmender Stromdichte konnte durch eine höhere Zinkkonzentration etwas reduziert werden (siehe auch Abbildung 5.17). Im alkalischen Elektrolyten ist die Anzahl der freien Zinkionen auf Grund der hohen Stabilität der Zinkatkomplexe gering. Darauf beruht auch die hohe Streufähigkeit diese Elektrolyten. Durch die erhöhte Zinkkonzentration stehen mehr freie Zinkionen im Bad für die Abscheidung zur Verfügung. Allerdings verringert sich damit auch die Streufähigkeit des Elektrolyten bei hohen Stromdichten etwas (siehe Abbildung 5.19).

Die Anbrennungsgrenze wurde bei den Abscheidungen aus dem alkalischen Elektrolyten nicht bestimmt, da auch bei sehr hohen Stromdichten keine Anbrennungen auftraten. Bei diesen hohen Stromdichten (> $200 A/dm^2$) ist die Stromausbeute schon deutlich unter 20% gefallen. Eine solche Abscheidung ist dann äußerst unwirtschaftlich und macht deshalb wenig Sinn.



Abbildung 5.17: Stromausbeute des alkalischen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Zinkkonzentration.

5.5.2 Einfluss der Temperatur

Auch beim alkalischen Elektrolyten sollte eine höhere Temperatur zu einer verbesserten Abscheidung führen. Durch eine Steigerung der Elektrolyttemperatur konnte die Stromausbeute vor allem bei höheren Stromdichten verbessert werden, wie dies in Abbildung 5.18 zu sehen ist.

Durch die höhere Temperatur wird der Stofftransport und der "Zerfall" der Zinkatkomplexe $(Zn[OH_4]^{2-})$ begünstigt. So stehen mehr freie Zinkionen an der Substratoberfläche zur Verfügung. Die Abscheidung des Zinks wird erleichtert. Da gleichzeitig die Wasserstoffbildung an der Kathode nahezu unverändert bleibt, stiegt durch die Temperaturerhöhung die Stromausbeute.

5.5.3 Zusammenfassung Zinkatelektrolyt

Beim alkalischen Elektrolyten spielte die Anbrennungsgrenze nur eine untergeordnete Rolle, da diese nicht erreicht wurde. Die erhaltenen Schichten waren auch bei sehr hohen Stromdichten sehr glatt. Die mit zunehmender Stromdichte stark absinkende Abscheiderate war dagegen ein wesentlich kritischeres Punkt. Um den Einfluss der Zinkkonzentration und der Temperatur auf das Abscheideverhalten des Elektrolyten deutlicher aufzuzeigen, wurde eine



Abbildung 5.18: Stromausbeute des alkalischen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Temperatur.

etwas andere Diagrammform gewählt (siehe Abbildung 5.19). Hier sind die Abscheideraten bei verschiedenen Elekrtolytzusammensetzungen bzw. Temperaturen in Abhängigkeit von der Stromdichte aufgetragen. Sowohl mit zunehmender Zinkkonzentration als auch mit höherer Temperatur steigt die Abscheiderate an. Durch höhere Temperaturen und Zinkkonzentrationen steigt - wie schon erwähnt - die Stromausbeute und infolge dessen die Abscheiderate. Deshalb sinkt die Streufähigkeit, da vor allem bei hohen Stromdichten die Abscheiderate ansteigt (siehe auch 4.2.4.1).

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Verzinkung im alkalischen Elektrolyten ist der erzielbare Glanzgrad. Dieser hat bei den anderen, zusatzfreien Elektrolyten keine Rolle gespielt, da sowieso nur matte Schichten erhalten wurden. Der Glanz, der aus dem alkalischen Elektrolyten erhaltenen Zinkschichten, lässt bei höheren Stromdichten nach, bis schließlich nur mehr matte Schichten erzeugt werden können. Aus den meisten alkalischen Elektrolyten konnten nur bis zu einer Stromdichte von $18 A/dm^2$ glänzende Schichten abgeschieden werden. Nur beim optimierten alkalischen Elektrolyten (siehe Tabelle 5.8) konnten auch bei $25 A/dm^2$ noch glänzende Schichten erzielt werden.



Abbildung 5.19: Abscheideraten des alkalischen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Stromdichte sowie der Temperatur und der Elektrolytzusammensetzung.

 Tabelle 5.8: Abscheidebedingungen und Zusammensetzung des optimierten alkalischen Elektrolyten ("Alkalisch I").

Parameter	Größe
Zink als ZnO	10 g/l
КОН	$170 \mathrm{g/l}$
Grundzusatz 704 I	10 ml/l
Glanzzusatz 704 II	1 ml/l
Reinigungszusatz 704 R	10 ml/l
pH-Wert	13 - 14
Temperatur	$60 \ ^{\circ}C$

Bei diesem Elektrolyttyp besteht ein gewisser Spielraum bezüglich Stromausbeute und Streufähigkeit. Steigert man die eine Größe, sinkt die andere. Dies kann dazu genutzt werden, den Elektrolyt nach Bedarf einzustellen.

5.6 Analyse der Zusammenhänge

Aus den hier durchgeführten Untersuchungen kann ein sog. Leistungsprofil für die einzelnen Elektrolyte aufgestellt werden. Die Tabelle 5.9 zeigt die charakteristischen Werte der untersuchten Elektrolyte. Anhand dieser Tabelle kann ein Elektrolyt entsprechend den gegebenen Anforderungen (Abscheiderate, Komplexität des zu beschichtenden Bauteils,...) ausgewählt werden (siehe auch Kapitel 5.10).

Elektrolyt-	$BedGr/AnbrGr^{*)}$	SF	SA	Anoden	Anmerkung
typ	$[A/dm^2]$	[%]	[%]		
Sulfat I	10 / 250	- 3	98	MOx/Ti	für einfache Geometrien,
				Pt/Ti	SA nahezu unab-
					hängig von der SD,
					Modifizierung durch
					Additive möglich.
Sulfat II	0,4 / 170	3	98	MOx/Ti	ähnlich Sulfat I,
				Pt/Ti	etwas besser geeignet
					für komplexe Geometrien,
					derzeit keine Additive
					für diesen Typ verfügbar.
Sulfat III	100 / 340	n.b.	95	MOx/Ti	nur für einfachste
				Pt/Ti	Geometrien, sehr hohe
					AR möglich.
MSA	20 / 220	-5	98	MOx/Ti	ähnlich Sulfat I,
				Pt/Ti	sehr korrosiv gegen-
					über Bauteil.
Chlorid I	0,1 / 110	11	95	nur	für leicht strukturierte
				lösliche	Geometrien, mit Additive
					höhere AnbrGr.
Alkalisch I	0,1 / 300	75	50	Pt/Ti	nur mit Additiven
					anwendbar, SA stark
					SD-abhängig, hohe AnbrGr.
					sehr gut geeignet für
					komplexe Geometrien
$^{*)}$ bei einer S	Strömungsgeschwind	ligkeit	von (0,8m/s~(=	1000 U/min der RZE)
SF Streufä	ihigkeit nach Gleich	ung 4.	6		
SA Stroma	ausbeute bei $10 A/d$	m^2 (be	ei MS	A $20 A/dm$	(2^2) nach Gleichung 4.5
MOx/Ti mit Mischoxid beschichtete Titanstreckmetall-Anode					
Pt/Ti platinierte Titanstreckmetall-Anode					

 Tabelle 5.9:
 Leistungsprofil verschiedener Zinkelektrolyte.

Betrachtet man bei allen Elektrolyten den Einfluss der einzelnen Badparameter auf das Beschichtungsergebnis, lassen sich gemeinsame, grundlegende Abhängigkeiten erkennen. Die Lage der Prozessgrenzen wird im Wesentlichen von der Elektrolytzusammensetzung und der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Lediglich das Ausmaß der Abhängigkeiten von den einzelnen Einflussfaktoren fiel unterschiedlich stark aus.

Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen (siehe dazu auch Kapitel 2):

- Zinkkonzentration:
 - Auswirkung: Die Anbrennungsgrenze steigt zuerst an und fällt nach dem Durchschreiten eines Optimums wieder ab. Auf die Bedeckungsgrenze hat die Zinkkonzentration nur einen geringen Einfluss.
 - Ursache bezüglich Anbrennungsgrenze: Mehr Zn^{2+} -Ionen stehen für die Abscheidung zur Verfügung. Sind zu viele Ionen im Bad vorhanden, hemmen sie den Stofftransport (Ionenpaarbildung).
 - Ursache bezüglich Bedeckungsgrenze: Bei den sehr niedrigen Stromdichten werden nur wenig Ionen verbraucht. Der Stofftransport spielt nur eine untergeordnete Rolle
- Leitsalzkonzentration:
 - Auswirkung: Zeigt einen sehr ähnlichen Einfluss, wie die Zinkkonzentration. Auch hier tritt ein Maximum auf.
 - Ursache: Die Leitfähigkeit steigt zuerst an und fällt dann wieder ab (siehe oben).
 Je nach Leitsalz kann dieses auch den pH-Wert des Bades verschieben (z.B. KHSO₄)
- Säurekonzentration bzw. pH-Wert:

 - Ursache: Es kommt zu einer verstärkten H₂-Abscheidung, wodurch die des Zinks zurück gedrängt wird. Die Gasblasen bewirken auch eine stärkere Durchmischung der Diffusionsschicht, wodurch der Stofftransport erhöht wird. Außerdem wird durch den sinkenden pH-Wert die Rücklösung von bereits abgeschiedenem Zink verstärkt. Ist die Rücklösegeschwindigkeit größer als die der Abscheidung, bildet sich keine Schicht aus.

- Strömungsgeschwindigkeit:
 - Auswirkung: Durch die steigende Elekrolytumwälzung erhöht sich die Anbrennungsgrenze. Auf die Bedeckungsgrenze hat die Strömung nur einen geringen Einfluss.
 - Ursache bezüglich Anbrennungsgrenze: Der Stoffaustausch in der Phasengrenze Elektrolyt-Elektrode wird verbessert, da die Dicke der Diffusionsschicht abnimmt.
 - Ursache bezüglich Bedeckungsgrenze: Bei diesen niedrigen Stromdichten spielt der Stofftransport nur eine untergeordnete Rolle.

Diese Erkenntnisse decken sich - soweit vorhanden - mit den theoretischen Überlegungen, die zu Beginn dieser Arbeit angestellt wurden (siehe Kapitel 2).

5.7 Strom-Spannungs-Kurven

Wie unter 4.1.4 angeführt dient die Aufnahme der Strom-Spannungskurven der Ermittlung der Stoffdaten der jeweiligen Elektrolyten. Diese Daten sind notwendig, um eine numerische Simulation der Stromdichteverteilung durchzuführen zu können. In Abbildung 5.20 sind die Strom-Spannungs-Kurven drei verschiedener Zinkelektrolyte ("Sulfat I", "Chlorid I" und "Alkalisch I") dargestellt.



Abbildung 5.20: Strom-Spannungs-Kurven verschiedener Zinkelektrolyte.

Die Kurven für den Chlorid- und den alkalischen Elektrolyten sind gegenüber der für das Sulfatbad zu negativeren Werten verschoben. Diese Verschiebung ergibt sich auf Grund der höheren Reaktionsüberspannung dieser Elektrolyte. Für die Freisetztung der Zinkionen aus den jeweiligen Zinkkomplexen ist eine höhere Überspannung erforderlich. Der anfänglich flachere Verlauf der Zinkatkurve weist auf die hohe Streufähigkeit des alkalischen Elektrolyten hin. Der darauf folgende zweite Anstieg, ist auf die beginnende Wasserstoffentwicklung zurückzuführen.

Die jeweiligen Strom-Spannungs-Kurven wurden herangezogen, um den notwendigen Spannungsbereich für die chronoammperometrischen Messungen zu ermitteln. In Abbildung 5.21 sind die Messpunkte für den alkalischen Elektrolyt dargestellt.



Abbildung 5.21: Messpunkte aus chronoammperometrischen Messungen im alkalischen Elektrolyt.

Mit den aus diesen Messungen erhaltenen Werten konnten die eingesetzten Elektrolyte charakterisieren werden. Aus diesen Daten werden sog. Polynome, wie in Tabelle 5.14 auf Seite 91 schematisch dargestellt, erstellt. Diese Polynome werden in Form einer Textdatei in das Simulationstool eingelesen. Die exakten Werte aus den elektrochemischen Messungen werden aus Geheimhaltungsgründen nicht genannt.

Potential [V]	Stromdichte $[A/m^2]$	Stromausbeute
0	0	0
-0.78	-2.5	0.99
-1.28	-12.3	0.99
-1.373	-259	0.98
-1.662	-639	0.53
-1.761	-671	0.52

 Tabelle 5.10: Polynom f
 ür die numerische Simulation in ElSy. Alkalischer Elektrolyt (nur schematisch).

5.8 Vergleichender Korrosionstest an Zylindern

Bei einem vergleichenden Korrosionstest der verschiedenen Zinksysteme konnte, wie erwartet, kein wesentlicher Unterschied in der Korrosionsbeständigkeit festgestellt werden. Die Ergebnisse aus dem Salzsprühtest sind in Abbildung 5.22 dargestellt.



Abbildung 5.22: Korrosionsprüfung an Zylindern; links: 0 h, rechts: nach 190 h.

In der Tabelle 5.10 auf der Seite 92 sind die Zeiten bis zum Auftreten von Weiß- bzw. Rotrost (WR bzw. RR) angeführt.

Die Beständigkeit gegen Weiß- bzw. Rotrost entspricht den üblichen Zeiten für nicht passivierte Zinkschichten. Daraus kann geschlossen werden, dass alle erhaltenen Schichten eine gute Qualität aufweisen.

Elektrolyttyp	Weißrost [h]	Rotrost [h]
Sulfat I	3	124
Chlorid I	3	114
Zn-MSA	3	132
alkalisch cyanidisch	3	141

 Tabelle 5.11: Beständigkeiten von Zinkschichten gegen Weiß- und Rotrost aus verschiedenen Elektrolyten.

5.9 Abscheidungen an realen Bauteilen - High-Speed Reaktor

Der Bremssattel und das Common Rail stellten unterschiedliche Anforderungen an das Beschichtungsverfahren. Daher sollen die Ergebnisse aus den Versuchen für diese Bauteile getrennt dargestellt werden.

5.9.1 Bremssattel

5.9.1.1 Beschichtung im Sulfatelektrolyten

Die ersten Beschichtungen von Bremssatteln wurde im "Sulfat I" Elektrolyt durchgeführt. In der Abbildung 5.23 ist ein Bremssattel, der im Hight-Speed Reaktor mit sog. "6-Anoden-Anordnung" (siehe auch Kapitel 4.1.6) beschichtet wurde, dargestellt.



Abbildung 5.23: Bremssattel beschichtet im High-Speed-Reaktor (bei 53 A/dm^2 , Strömung 7.000 l/min von unten).

Deutlich sind die unbeschichteten Stellen auf dem Bremssattel zu erkennen. Die rötliche Färbung ergibt sich durch den bereits gebildeten Rotrost. Für die komplexe Geometrie des

Bremmsattels ist die Bedeckungsgrenze des "Sulfat I" - Elektrolyten zu hoch. An den abstehenden Teilen des Bremssattels bildeten sich dagegen Dendriten aus. Bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 53 A/dm^2 wurde anfänglich nur die Anströmung des Bremssattels variiert. Das Beschichtungsergebnis konnte dadurch nicht wesentlich verbessert werden. Das Ausmaß der Dendritenbildung an den Kanten und der Bedeckungsgrad mit Zink war nahezu gleich, unabhängig davon ob der Bremssattel nur von unten, nur seitlich über die 18 Düsen, oder über beide Arten angeströmt wurde.

Mit den ersten Ergebnissen konnte auch eine Evaluierung der numerischen Simulation der Potentialfelder durchgeführt werden. In der Abbildung 5.24 ist ein Vergleich der berechneten Werte mit den experimentellen Werten für die Schichtdicke dargestellt. Die Abweichung der berechneten Schichtdicke vom tatsächlichen Wert beträgt weniger als 10 %. Dies ist für den vorliegenden Anwendungsfall hinreichend genau.



Abbildung 5.24: Vergleich der berechneten und der experimentellen Schichtdicke (re.). Messung der Schichtdicke am Bremssattel entlang der rechten blauen Linie (li.).

Um das Ausmaß der Dendritenbildung zu reduzieren, wurde der Bremssattel um 90° um seine senkrechte Achse im Uhrzeigersinn gedreht und zwei der sechs Anoden entfernt.

Dadurch wurde der Abstand zwischen den abstehenden Teilen des Bremssattels zu den Anoden erhöht (siehe Abbildung 5.25 und 5.26). Das Ausmaß der Bedeckung konnte dadurch jedoch nicht wesentlich erhöht werden.



Abbildung 5.25: Anordnung des Bremssattels nach der Verdrehung um 90°, "4-Anoden-Anordnung".



Abbildung 5.26: Bremssattel beschichtet in: li. 6-Anoden-Anordnung, re. 4-Anoden-Anordnung.

Um die Bedeckung zu verbessern, wurde der vorhandene Elektrolyt im Reaktor gegen den "Sulfat II" Elektrolyten ausgetauscht. Dieser Elektrolyt weist eine Bedeckungsgrenze von nur 0,4 A/dm^2 auf.

Mit Hilfe der Simulation lässt sich der Unterschied in der Bedeckung des Bremssattels bei den Beschichtungen aus diesen zwei Zinkbädern darstellen. In der Abbildung 5.27 auf der nächsten Seite ist dieser Vergleich zwischen einer Beschichtung aus dem "Sulfat I"- und einer aus dem "Sulfat II"-Elektrolyten dargestellt. Mit dem "Sulfat I"-Bad konnten weder die rot, die gelb, noch die grün markierten Bereiche beschichtet werden. Bei der Abscheidung aus einem "Sulfat II"-Elektrolyten stellten nur die roten Zone unbeschichtete Bereiche dar. Der Vergleich mit dem Beschichtungsergebnis aus den Versuchen zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 5.28).



Abbildung 5.27: Simulationsbilder: Vergleich der Prozessgrenzen von "Sulfat I" - und "Sulfat II" - Bad (Beschreibung siehe Text).



Abbildung 5.28: Bremssattel beschichtet im: li. "Sulfat I" - Bad, re. "Sulfat II" - Bad.

Wie das rechte Bild in Abbildung 5.28 zeigt, erreicht man mit dem "Sulfat II"-Bad eine gute Bedeckung. Es bleiben jedoch noch einige Bereiche (sog. kritische Bereiche) in denen die Bedeckung unzureichend ist, bzw. Dendriten auftreten. Die Rippen am Kopf des Bremssattels stellten einer dieser kritischen Zonen dar. In diesem Bereich befinden sich auf sehr engem Raum Zonen, die im Bereich sehr hoher Stromdichte liegen, neben solchen mit sehr niedriger Stromdichte (siehe Abbildung 5.29 links).



Abbildung 5.29: li.: Kritische Bereiche am Kopf des Bremssattels. Die blauen Bereiche liegen über der Anbrennungsgrenze, die roten unter der Bedeckungsgrenze. re.: Positionierung der Hilfsanode und der Düse am Kopf des Bremssattels. (Die farbigen Linien geben die Bauteilumströmung wieder, Simulation mit FLUENT).

Um in diesem Bereich eine zufriedenstellende Beschichtung zu bekommen, wurde über diesem eine Hilfsanode angebracht. So konnte dort die lokale Stromdichte gezielt erhöht werden. Um Anbrennungen an den Stellen mit zu hoher Stromdichte zu vermeiden, wurde zusätzlich auch die Strömung an dieser Stelle erhöht. Dies wurde mit Hilfe einer Düse direkt über der Hilfsanode erreicht. In der Abbildung 5.29 rechts ist die Positionierung der Hilfsanode und der Düse dargestellt. Der Elektrolyt hatte am Austritt der Düse eine Strömungsgeschwindigkeit von rund 1,5 m/s. So konnte eine wesentlich besseres Beschichtungsergebnis erzielt werden. In einem darauffolgen Schritt wurden noch zwei weitere Hilfsanoden für den "Innenbereich" des Bremssattels im Reaktor angebracht. In Abbildung 5.30 auf der nächsten Seite ist die optimierte Anordnung der Anoden dargestellt.

Mit dieser Anodenanordnung und den genannten hydrodynamischen Bedingungen konnte ein sehr gutes Beschichtungsergebnis erzielt werden (siehe Abbildung 5.31 auf Seite 98, vergleiche auch Abbildung 5.28 auf der vorherigen Seite).

Jedoch war die erhaltene Schichtdicke in einigen Ecken nicht ausreichend (siehe Abbildung 5.32 auf Seite 98 links). Daher wurde eine weitere Hilfsanode entwickelt, um eine genügend hohe Stromdichte auch in diese engen Ecken zu gewährleisten. Bei späteren Ver-



Abbildung 5.30: Optimierte Anodenanordnung für den Bremssattel im High-Speed-Reaktor.

suchen konnte so eine ausreichende Beschichtung an den betreffenden Stellen erzielt werden (siehe Abbildung 5.32 auf der nächsten Seite rechts).

Kombiniert man die genannten Hilfsanoden, kann die geforderte Beschichtung am gesamten Bremssattel in weniger als 3 Minuten realisieren werden. Allerdings ist dann die erforderliche Anodengeometrie sehr komplex und nur mit erheblichem Aufwand zu realisieren. Außerdem ist hierbei die Anodengeometrie so exakt auf eine Bauteilgeometrie abgestimmt, dass diese nicht mehr ohne weiteres für ähnliche Bauteile verwendet werden kann. Dies bedeutet, dass für jedes Bauteil, welches nur eine geringfügig abweichende Geometrie aufweist, eine Anpassung des Reaktordesign notwendig wäre. Hinzu kommt, dass pro Bauteiltyp mehrere Reaktoren notwendig wären, um die geforderte Stückzahlen zu bewältigen. Diese Umstände machen ein Beschichtungsverfahren mit solchen Reaktoren relativ teuer.



Abbildung 5.31: Bremssattel beschichtet im High-Speed-Reaktor mit angepasster Anodengeometrie $(3 \min, i_{avg} = 18 A/dm^2)$.



Abbildung 5.32: li.: Schlecht beschichtete Ecken eines Bremssattels, re.: Diese Stelle mit Hilfe einer Rohranode beschichtet. (Restliche Fläche nicht beschichtet.)

5.9.1.2 Beschichtung im Chloridelektrolyten

Um das problematische Anodendesign zu umgehen, wurde ein Elektrolyt ausgewählt der eine höhere Streufähigkeit aufweist als der Sulfatelektrolyt. Daher wurden Versuche mit dem Chloridelektrolyten durchgeführt.

Aus dem Chloridelektrolyten konnten nur raue Schichten erhalten werden. Die Bedeckung des Bremssattels war gegenüber einer Beschichtung aus dem Sulfatelektrolyten bei einer Stromdichte von $18 A/dm^2$ vollständiger. Eine Erhöhung der durchschnittlichen Stromdichte, um eine völlige Bedeckung der Bauteiloberfläche zu erzielen, war jedoch nicht möglich, da dann vor allem in Bereichen mit hoher Stromdichte (an den Kanten des Bremssattels) großflächig Anbrennungen auftraten. Durch eine lokale Erhöhung der Überströmung der Bauteiloberfläche in den kritischen Bereichen konnte das Ausmaß der Anbrennungen nur

geringfügig verringert werden.

Die Stromdichteverteilung durch eine gezielte Anodenanpassung zu vergleichmäßigen ist nur sehr begrenzt möglich, da nur lösliche Anoden eingesetzt werden können. An inerten Anoden würde sich durch die Anodenreaktion hochgiftiges Chlorgas bilden. Da lösliche Anoden nicht formstabil sind, wäre eine Anpassung der Anodengeometrie wenig sinnvoll. Durch den Einsatz von Membrananoden kann zwar die Chlorentwicklung durch die Trennung von Kathoden- und Anodenraum verhindert werden. Allerdings benötigt der Aufbau solcher Anoden recht viel Platz, so dass die für den Bremssattel notwendige Anodenanpassung nicht möglich wäre. In Abbildung 5.33 ist ein im Chloridelektrolyt beschichteter Bremssattel dargestellt.



Abbildung 5.33: Bremssattel im Chloridbad beschichtet $(18 A/dm^2, 3 min.)$.

Die Beschichtungsversuche im Chloridelektrolyt haben gezeigt, dass durch dessen niedrigere Anbrennungsgrenze der Bremssattel nicht in der gewünschten Qualität beschichten lässt. Alle im Chloridelektrolyten beschichteten Bremssättel wiesen eine rauere Schicht auf, als jene welche im Sulfatbad beschichtet wurden.

5.9.1.3 Korrosionstest Bremssattel

Zur Überprüfung der Korrosionsbeständigkeit wurden zwei Bremssättel kopfüber in der Salzsprühnebenkammer positioniert. Diese wurden zuvor im High-Speed-Reaktor bei optimierter Anodengeometrie im "Sulfat II" Elektrolyt (18 A/dm^2 , 3 min) beschichtet. Ein Bremssattel wurde passiviert, der zweite nicht. So konnte die Beständigkeit der reinen Zinkschicht besser beurteilt werden. Beide zeigten relativ rasch Weißrost. Der nicht passivierte Bremssattel wies an manchen Stellen nach sehr kurzer Zeit Rotrost auf (15 h). Die Schichtdicke wurde entlang der blauen Linie gemessen (siehe Abbildung 5.34). Dort betrug die Dicke der Zinkschicht durchschnittlich 14 μ m. In den Ecken war die Dicke der Zinkschicht geringer, da bei der Abscheidung dort die Stromdichte niedriger war. Dort gab es die ersten Anzeichen von Korrosion. Bis sich auch auf den großen Flächen des Bremssattel Rotrost zeigte dauerte es 55 Stunden. Das passivierte Bauteil zeigte eine wesentlich höhere Beständigkeit (siehe Tabelle 5.12).

Tabelle 5.12: Beständigkeiten gegen Weiß- und Rotrost verzinkter Bremssättel.

Bremssattel	Weißrost [h]	Rotrost [h]
passiviert nicht passiviert	$\begin{array}{c} 15\\ 6\end{array}$	$250 \\ 15 (55)$

Mit den Bremssättel, die im Chloridelektrolyten beschichtet wurden, wurden keine Korrosionstests durchgeführt, da die Bedeckung unzureichend war.

In Abbildung 5.34 auf der nächsten Seite sind diese zwei Bremssättel vor der Korrosionsprüfung, in Abbildung 5.35 auf der nächsten Seite nach der Korrosionsprüfung dargestellt.

Diese Ergebnisse zeigen klar, dass die Schichtdicke in den Ecken noch zu dünn ist, um einen ausreichenden Korrosionsschutz zu bieten. An den übrigen Flächen kann die geforderte Beständigkeit gegen Rotrost erreicht werden. Die Norm der *Robert Bosch GmbH* fordert eine Beständigkeit von 200 h bis Rotrost. Durch die Passivierung konnte die Korrosionsbeständigkeit deutlich gesteigert werden. Um auf der gesamten Oberfläche eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit zu erreichen, wäre eine längere Beschichtungszeit und/oder eine höhere Stromdichte erforderlich (insbesondere in den kritischen Bereichen).



Abbildung 5.34: Bremssattel vor der Korrosionsprüfung. Links mit, rechts ohne Passivierung.



Abbildung 5.35: Bremssattel (BS) nach der Korrosionsprüfung. Links: Passivierter BS nach 420 h, rechts: BS ohne Passivierung nach 55 h.

5.9.2 Common Rail

Die Beschichtung des Common Rails sollte weniger kritisch sein, da es eine einfachere Geometrie aufweist als der Bremssattel. Allerdings sind hier die Anforderungen an die Schichtverteilung höher. So z.B. darf die Schichtdicke am Außengewinde der Hochdruckanschlüsse einen gewissen Wert nicht überschreiten, um ein Setzverhalten der Spannmutter zu unterbinden. (Der exakte Wert darf aus Geheimhaltungsgründen nicht genannt werden.)

5.9.2.1 Beschichtung im Sulfatelektrolyten

Die ersten Abscheidungen aus dem "Sulfat II" Elektrolyten wurden im HSR mit einer 4 Anoden-Anordnung durchgeführt (siehe Abbildung 5.36 auf der nächsten Seite links). Die bei 18 sowie 53 A/dm^2 erhaltenen Schichten waren glatt und es gab an den exponierten

Stellen keine Dendriten (siehe Abbildung 5.36 rechts). Die Schichtdickenverteilung entlang der gesamten Mantelfäche, sowie an den Gewinden der Hochdurchanschlüsse war innerhalb der gewünschten Toleranz. Jedoch war der Spalt unter dem Hochdruckanschluss nicht ausreichend beschichtet (siehe Abbildung 5.37 links). Auch durch eine Annäherung der Anoden an das Bauteil konnte der Spalt nicht beschichtet werden. Selbst mit Hilfe einer speziell konstruierten Hilfsanode (siehe Abbildung 5.37 rechts) konnte der Spalt nicht vollständig beschichtet werden. Durch die sehr nahe Position der Hilfsanode zum Bauteil gab es um den Spalt ein massives Dendritenwachstum. Der unbeschichtete Spalt ist nicht korrosionsgeschützt. Dort würde es sofort zur Ausbildung von Rotrost kommen.



Abbildung 5.36: li.: Positionierung des Common Rail im HSR, re.s: Common Rail im HSR beschichtet.



Abbildung 5.37: li.: unbeschichteter Spalt, re.: Skizze der Hilfsanode für die Spaltbeschichtung.

5.9.2.2 Beschichtung im Chloridelektrolyten

Auch am Common Rail konnten aus dem Chloridelektrolyten nur relativ raue Schichten abgeschieden werden. Die Schichtdickenverteilung der hier erhaltenen Schichten war gegenüber denen aus dem Sulfatbad geringfügig besser. Der Spalt unter den Hochdruckanschlüssen konnte dennoch nicht vollständig beschichtet werden. Wie schon schon unter 5.9.1.2 diskutiert, kann das Beschichtungsergebnis durch eine Anpassung der Anodengeometrie, sowie der Strömungsverhältnisse nur sehr begrenzt gesteigert werden. Abbildung 5.38 zeigt ein Common Rail, das im "Chlorid I" Elektrolyt beschichtet wurde ($18 A/dm^2$, 3 Minuten). An den dunklen Stelle ist die Zinkschicht sehr rau.



Abbildung 5.38: Common Rail im Chlorid I - Elektrolyten beschichtet.

5.9.2.3 Weiterentwicklungen am High-Speed Reaktor

Um eine gleichmäßigere Schichtdickenverteilung am gesamten Common Rail zu erhalten wurde mit Hilfe der numerischen Simulation ein neuer Reaktor entwickelt. In der Abbildung 5.39 auf der nächsten Seite sind zwei alternative Reaktordesigns dargestellt. Der in der linken Abbildung dargestellte Typ hat eine zylindrische Anode, die in einzelne Segmente unterteilt ist. Diese Segmente sollten je nach Bedarf mit Strom beaufschlagt, oder als Isolator geschaltet werden. Bei der numerischen Simulation stellte sich jedoch heraus, dass durch das Abschalten einzelner Segmente die Stromdichteverteilung am Bauteil nicht in der gewünschten Art und Weise verbessert werden kann. Die gleichmäßigste Verteilung wurde mit der Aktivierung aller Segmente erreicht.

Der Reaktor in der Abbildung 5.39 auf der nächsten Seite rechts besitzt eine Anode, die in ihrer Form dem Bauteil nachempfunden ist. Die Anode wurde so konstruiert, dass sie möglichst an jedem Punkt den gleichen Abstand zum Bauteil aufweist. Die Ergebnisse der numerische Simulation zeigten eine gleichmäßigere Stromdichteverteilung des sog. $2^{nd} - Skin - Reaktors$ gegenüber dem Segmentreaktor (siehe Abbildung 5.40 auf der nächsten Seite).



Abbildung 5.39: Verschiedene Anodengeometrien für die Common Rail-Beschichtung. li.: Segmentreaktor, re.: $2^{nd} - Skin - Reaktor$.



Abbildung 5.40: ElSy-Simulation für Common Rail bei verschiedenen Anodengeometrien. links: einfacher Reaktor, rechts: $2^{nd} - Skin - Reactor (3 min, 18 A/dm^2)$.

In Abbildung 5.41 auf der nächsten Seite ist der $2^{nd} - Skin - Reaktor$ dargestellt. Es wurden einige Common Rails im "Chlorid I " und "Sulfat II" - Elektrolyt beschichtet.



Abbildung 5.41: Common Rail im $2^{nd} - Skin - Reaktor$.

In Abbildung 5.42 sind zwei Common Rails dargestellt, die im $2^{nd} - Skin - Reaktor$ beschichtet wurden. Gegenüber der 4-Anoden-Anordnung konnte keine wesentlich bessere Schichtdickenverteilung im $2^{nd} - Skin - Reaktor$ erzielt werden. Zwar beträgt die Schichtdicke im Randbereich zum Spalt ca. 20 % mehr, der Spalt selbst ist jedoch nicht beschichtet. Außerdem sind die Schichten an den Gewinden der Hochdruckanschlüsse rauer.



Abbildung 5.42: CR im 2nd – Skin – Reaktor beschichtet: li. im "Chlorid I" -, re. im "Sulfat II" - Elektrolyten.

Die erhoffte Verbesserung bezüglich Schichtdickenverteilung konnte nicht ganz erreicht werden.

5.9.2.4 Beschichtung im alkalischen Elektrolyt

Anfänglich wurden Teilstücke von Common Rails im Becherglas beschichtet. So konnte auf relativ einfacher Art und Weise die Leistungsfähigkeit des cyanidfreien alkalischen Elektrolyten getestet werden. Von diesen Teilstücken wurden Schliffe angefertigt, um mit Hilfe eines Lichtmikroskops die Schichtdicke zu bestimmen. In Abbildung 5.43 ist ein solcher Schliff dargestellt.



Abbildung 5.43: Querschliff eines im alkalischen Elektrolyten beschichteten Common Rail Stücks. Die Schichtdicken zu den Messpunkten sind in Tabelle 5.13 angeführt.

Tabelle 3	5.13:	Schichtdicken	des Common	Rail	$Teilst \ddot{u} cks$	aus	Abbildung	5.43.	Beschichte	et
		bei $53 A/dm^2$,	5 Minuten.							

Messpunkt	Schichtdicke [μ m]
1	12
2	6
3	5
4	5
5	5
6	5
7	5
9	10

Die Schichtdicke am Common Rail Teilstück beträgt 5 - 12 μ m. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, wie hoch die Streufähigkeit des alkalischen Elektrolyten ist. Auch der in sauren Zinkelektrolyten nicht beschichtbare Spalt konnte mit einer relativ hohen Schichtdicke versehen werden.

Aufgrund dieser guten Ergebnisse wurden weitere Versuche im High-Speed-Reaktor durchgeführt. Die ersten Versuche mit diesem Elektrolyt wurden ohne zusätzliche Elektrolytumwälzung durchgeführt, da durch die sehr starke Gasentwicklung bereits eine hohe Konvektion herrschte. Die ersten Ergebnisse zeigten, dass nur bei geringen Stromdichten ein einheitlich glänzende Zinkschicht erhalten werden kann. Bei höheren Stromdichten wird die Zinkschicht zunehmend matter. In Abbildung 5.44 sind zwei Common Rails dargestellt, die bei unterschiedlichen Stromdichten beschichtet wurden. Die Beschichtung erfolgte im High-Speed-Reaktor mit der "4- Anoden-Anordnung". Der Wechsel von glänzender zu matter Schicht in der Abbildung 5.44 rechts ist auf die unterschiedliche Stromdichteverteilung am Common Rail zurück zu führen.



Abbildung 5.44: CR im alkalischen Elektrolyten beschichtet (40 °C, 5 Min.); li.: bei $11 A/dm^2$, re.: bei $53 A/dm^2$.

Durch die Erhöhung der Zinkkonzentration auf 20 g/l und Steigerung der Badtemperatur auf 60° C konnte zwar die Stromausbeute, d.h. die Abscheiderate gesteigert werden. Doch konnten auch hier bei höheren Stromdichten nur matte Schichten erhalten werden.

Die besten Ergebnisse konnten mit dem alkalischen Elektrolyten bei 60° C erzielt werden. In der Abbildung 5.45 auf der nächsten Seite sind zwei Common Rails die bei unterschiedlichen Stromdichten in diesem Bad beschichtet wurden dargestellt. Bei diesen Versuchen wurde der Reaktor von unten mit 9.000 l/h durchströmt. Durch die bessere Badumwälzung konnte eine gleichmäßigere Schicht erhalten werden. Zwar kann bei der höheren Stromdichte, die gewünschte Schichtdicke von 8 μ m erreicht werden, jedoch wies die erhaltene Schicht matte Stellen in den Randbereichen auf.

Die in der Abbildung 5.45 auf der nächsten Seite dargestellten Common Rails weisen eine den Anforderung entsprechende Zinkschicht auf. Bezüglich Glanz und Beschichtungszeit sind noch weitere Verbesserungen notwendig. Außerdem sind Optimierungen der Elektro-



Abbildung 5.45: CR im alkalischen Elektrolyten bei 60 °C beschichtet. Angegeben ist die durchschnittliche Schichtdicke.

lytzusammensetzung erforderlich. Dies kann allerdings nur unter Kenntnis der genauen Zusammensetzung der Additive erfolgen. Der Lieferant der Additive möchte diese jedoch - aus verständlichen Gründen - nicht bekannt geben.

5.9.2.5 Korrosionstest Common Rail

Da die im alkalischen Elektrolyten beschichteten Common Rails eine den Anforderungen entsprechende Zinkschicht aufwiesen, wurden Korrosionstests durchgeführt. In Abbildung 5.46 ist ein Common Rail vor und nach der Korrosionsprüfung dargestellt. Dieses Rail wurde im alkalischen Elektrolyten bei $53 A/dm^2$, 5 Minuten beschichtet. Die Schichtdicke am Schaft betrug rund 9 μ m.



Abbildung 5.46: Korrosionsprüfung am Common Rail; links: 0 h, rechts: nach 494 h.

Die Korrosionsbeständigkeit dieses Common Rails betrug 128 h gegen Weißrost und 420 h gegen Rotrost. Diese sehr gute Beständigkeit ist für den kommerziellen Einsatz mehr als ausreichend. Die Norm der *Robert Bosch GmbH* fordert 144 h bis Rotrost.
5.10 Entscheidungsmatrix

Für die Elektrolytentwicklung werden immer noch vielfach einfache Strom-Spannungs -Kurven aufgenommen und Hullzellen-Blech-Versuche durchgeführt. Die Experimente zu dieser Arbeit haben jedoch deutlich gemacht, dass die Durchführung dieser Standardversuche der Elektrochemie nicht ausreichen, um einen Elektrolyten vollständig zu charakterisieren. Für die Ermittlung der Prozessgrenzen und der Abhängigkeit dieser von der Strömung, sind Versuche an der rotierenden Zylinderelektrode oder im Strömungskanal unumgänglich. Auch die numerische Simulation erwies sich als sehr nützliches Werkzeug bei der Optimierung der Zellgeometrie.

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass es mitunter sehr aufwändig sein kann das richtige Beschichtungskonzept zu entwickeln. Um die Auswahl des richtigen Beschichtungskonzept (Elektrolyt, Strömungsbedingungen und Anodenanordnung) für ein gegebenes Bauteil zu erleichtern, ist ein systematisches Vorgehen empfehlenswert. Deshalb wurde eine Entscheidungsmatrix entwickelt. Dieser neuartige Ansatz ermöglicht anhand ganz bestimmter Kenngrößen eine rasche Beurteilung, ob die an den Prozess gestellten Anforderungen mit dem ausgewählten Elektrolyt und Verfahrensbedingungen erfüllt werden können. Zuerst sollen nochmals diese Kenngrößen, die die Grundlage der Entscheidungsmatrix bilden, dargestellt werden.

Bei der galvanischen Beschichtung eines Bauteils sind vor allem die Schichtdicke und die Schichteigenschaften entscheidend für den zu erreichenden Korrosionsschutz. Von der Entwicklung wird für jedes Bauteil ein Mindestmaß an Korrosionsbeständigkeit und somit eine Mindestschichtdicke vorgegeben. Aus Kostengründen und um die Funktionalität der Bauteile zu gewährleisten, darf die Schichtdicke allerdings ein vorgegebenes Höchstmaß nicht überschreiten. In der modernen Fertigung wird die Taktzeit auch für den Beschichtungsprozess vorgegeben. Bei der Fertigungsintegration beträgt diese oft weniger als eine Minute. Die geforderte Taktzeit und die notwendige Schichtdicke ergeben die erforderliche Abscheiderate. Daraus ergibt sich wiederum die durchschnittliche Stromdichte, die für die Beschichtung des Bauteils erforderlich ist.

Um die Schichtdickentoleranz einhalten zu können darf die effektive Stromdichteverteilung über die Bauteiloberfläche nicht zu stark streuen. In Abbildung 5.47 auf der nächsten Seite ist dies an einem Modellbeispiel schematisch dargestellt. Die Schichtdicke an den Punkten 1 und 2 ist aus verschiedenen Gründen unterschiedlich. Im Idealfall wäre diese überall gleich.



Abbildung 5.47: Schematische Darstellung der Schichtdickenverteilung an einem Modellbeispiel.

Die Verteilung der Schichtdicke wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Aus den in den vorhergehenden Kapiteln ausgeführten Erkenntnissen lassen sich diese Faktoren in folgender Weise zusammenfassen:

$$\Delta_{1-2} = SDV = f[G * (H, A, SD) + E]$$
(5.4)

wobei

- SDV... die effektive Schichtdickenverteilung,
- G... die Geometrie des Bauteils,
- H... die Strömung bzw. hydrodynamischen Bedingungen,
- A... die Anodengeometrie,
- SD... die am Bauteil anliegende durchschnittliche Stromdichte und,
- E... die Leistungscharakteristik des Elektrolyten ist.

Die Gleichung 5.4 darf nicht als mathematische Funktion verstanden werden. Vielmehr soll dadurch die Abhängigkeit der effektiven Schichtdickenverteilung von diesen Faktoren zum Ausdruck gebracht werden. Die Schichtdickenverteilung zwischen den Punkten 1 und 2 auf einer Bauteiloberfläche ist in erster Linie von der Bauteilgeometrie abhängig. Die hydrodynamischen Verhältnissen in der Beschichtungszelle, die Anodenanordnung und die am Bauteil anliegende durchschnittliche Stromdichte sind der Bauteilgeometrie entsprechend anzupassen. Diese Größen, die sich gegenseitig teilweise stark beeinflussen, werden unter dem Begriff Prozessparamter zusammengefasst. Auch sie beeinflussen die Verteilung der Schichtdicke. Letztere wird auch direkt von der Leistungscharakteristik des Elektrolyten beeinflusst. Sie bestimmt welche Schichtdicke bei bestimmten Prozessparametern aufgebaut werden kann.

Die Leistungscharakteristik des Elektrolyten spielt insbesondere bei hohen Stromdichten eine wichtige Rolle, da dort deren Auswirkung besonders deutlich zum Ausdruck kommt. Sie lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$E = f\{([Me^{n+}], [LS], pH, T, [Add]) + v\}$$
(5.5)

wobei

- $[Me^{n+}]$... die Konzentration des abzuscheidenden Metallions,
- [LS]... die Konzentration des Leitsalzes,
- pH... der pH-Wert des Elektrolyten,
- T... die Temperatur des Elektrolyten,
- Add... die Konzentration der Additive und,
- v... die Strömungsgeschwindigkeit ist.

Wie aus der Gleichung 5.5 ersichtlich, hatten eine ganze Reihe von Faktoren einen direkten Einfluss auf die Leistungscharakteristik eines Elektrolyten. Durch folgende Größen kann dieses für jeden Elektrolyten charakterisiert werden: Anbrennungsgrenze, Bedeckungsgrenze, Streufähigkeit und Stromausbeute.

Diese Tatsache macht es einerseits schwierig den Elektrolyten zu charakterisieren. Anderseits ergeben sich dadurch viele Gestaltungsmöglichkeiten hinsichtlich dessen Leistungseigenschaften. Allerdings sind die in Gleichung 5.5 genannten Parameter von einander abhängig.

Aus den bei dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen ist die systematische Vorgehensweise, wie sie in Abbildung 5.48 auf der nächsten Seite dargestellt ist, für die Auswahl des richtigen Elektrolytsystems und der notwendigen Verfahrensparameter für die Beschichtung eines gegebenen Bauteils empfehlenswert. Folgend soll der Ablauf des Entscheidungsprozesses, wie er in Abbildung 5.48 auf der nächsten Seite dargestellt ist, erläutert werden:

Die Entwicklungsabteilung, oder der Kunde gibt das Anforderungsprofil für ein Bauteil bestimmter Geometrie vor. Das Anforderungsprofil enthält neben der geforderten Schichtdicke, oft noch einen maximal zulässigen Stückpreis. Aus der Schichtdicke und der geforderten Taktzeit im Fertigungsfluss ergibt sich die erforderliche Abscheiderate (siehe Gleichung 4.5).



Abbildung 5.48: Entscheidungsprozess (Erläuterung im Text).

Daraus wiederum die notwendige durchschnittliche Stromdichte. Aus einer Elektrolytdatenbank kann nun der erfahrene Beschichter einen geeigneten Elektrolyten auswählen. Mit dessen Stoffdaten, der vorgegebenen Geometrie und der notwendigen Stromdichte kann nun mit Hilfe der numerischen Simulation die am Bauteil anliegende effektive Stromdichteverteilung und das Strömungsprofil ermittelt werden. Dazu sind meist zwei getrennte Programme für das Potentialfeld (E-Feld) und das Strömungsfeld notwendig. Simulationstools die beides kombinieren befinden sich derzeit noch in der Entwicklung (siehe Kapitel 2.6).

Durch geschicktes variieren der Anodengeometrie und der Strömungsbedingungen in der Beschichtungszelle kann die Stromdichte- und somit die Schichtdickenverteilung am Bauteil optimiert werden. Dies ist jedoch nur bis zu einem gewissen Grad möglich. Lösliche Anoden eignen sich nur sehr bedingt zur Anpassung. Unlösliche Anoden können dagegen sehr gut angepasst werden. Ab einem gewissen Punkt wird jedoch der prozesstechnische Aufwand zu groß. Letzteres gilt auch für die Ausbildung des erforderlichen Strömungfeldes. Dann wird der Beschichtungsprozess zu teuer. Kann mit den gewählten Bedingungen d.h. Elektrolyttyp, Strömungsbedingungen und Anodenanordnung die erforderliche Schichtdickenverteilung erreicht werden, hat man den richtigen Elektrolyten und die notwendigen Verfahrensparameter (Strömung und Anodengeometrie) gefunden. Selbstverständlich müssen auch die weiteren Rahmenbedingungen wie Prozesskosten und -zeiten berücksichtigt werden.

Ist die Abweichung außerhalb der Toleranz, so muss der zu erst gewählte Elektrolyt modifiziert bzw. muss ein anderer Typ ausgesucht werden. Der Auswahlprozess beginnt erneut. Dieser Kreislauf kann durchaus mehrmals durchlaufen werden, bis das richtige Verfahren gefunden wird. Führt dies dennoch nicht zum gewünschten Erfolg, so ist die Bauteilgeometrie galvanisiergerechter zu gestalten und/oder das Anforderungsprofil muss geändert werden (z.B. längere Taktzeiten).

An Hand des Bremssattels und des Common Rails, soll die praktische Anwendbarkeit der Entscheidungsmatrix, wie sie in Abbildung 5.48 dargestellt ist, gezeigt werden.

5.10.1 Auswahlprozess für den Bremssattel

Die Geometrie vom Bremssattel ist von der Entwicklung vorgegeben, ebenso die notwendige Schichtdicke von 12 bis 20 μ m Zink. Da ein neuer Prozess für die Hochgeschwindigkeitsverzinkung von Bremssättel entwickelt werden soll, wurde eine Taktzeit von drei Minuten gefordert. Aus den oben beschriebenen Versuchen konnte eine Datenbank mit Elektrolytleistungsprofilen aufgestellt werden (siehe Tabelle 5.9 in Kapitel 5.6).

Aus dieser Tabelle kann ein den Anforderungen entsprechender Elektrolyt ausgewählt werden. Wie in den Kapitel 5.9.1 gezeigt wurde, war die erste Wahl des Elektrolyten "Sulfat I" nicht die richtige. Die gestellte Anforderung d.h. eine gleichmäßige Beschichtung des gesamten Bremssattels konnte nicht erreicht werden. Die Modifizierung des Elektrolyten zum sog. "Sulfat II" brachte zwar eine merkliche Verbesserung des Beschichtungsergebnis, allerdings entsprach auch dieses noch nicht den Anforderungen. Eine Verbesserung der Schichtdickenverteilung durch eine weitere Modifizierung des Elektrolyten schien wenig vielversprechend. Ein alkalischer Elektrolyt kam wegen der problematischen Beschichtung von Gussmaterialien in solchen Bädern nicht in Frage. Im Chloridelektrolyten konnte auch keine befriedigende Beschichtung erzielt werden.

So wurden die Anodenanordnung und -geometrie sowie die hydrodynamischen Bedingungen soweit angepasst, bis eine zufriedenstellende Schichtdickenverteilung erzielt werden konnte. Wie schon in Kapitel 5.9.1 ausgeführt wurde, konnte so mit Hilfe der numerischen Simulation und anhand zahlreicher Versuche das gewünschte Ergebnis erzielt werden.

Jedoch ist die erforderliche Anodenanpassung sehr bauteilspezifisch und die notwendige Elektrolytumwälzung sehr aufwändig, sodass eine großtechnische Umsetzung sehr kostspielig werden würde. Ein galvanisiergerechtes Umgestalten der Bauteilgeometrie würde den verfahrenstechnischen Aufwand erheblich reduzieren. Alternativ dazu könnte die Streufähigkeit des Elektrolyten, z.B. durch Zusatz von organischen Additiven, soweit gesteigert werden, dass das Reaktordesign wesentlich einfacher gestaltet werden kann. Allerdings sind dem auch Grenzen gesetzt (siehe Kapitel 5.2.1).

5.10.2 Auswahlprozess für das Common Rail

Für das Common Rail wurden eine Mindestschichtdicke von 8 μ m und eine Taktzeit unter einer Minute vorgegeben. Aus der Elektrolytdatenbank (siehe Kapitel 5.9) wurden der "Sulfat II"- und der "Chlorid I" - Elektrolyt ausgewählt. Diese Elektrolyte weisen ein, den Anforderungen entsprechendes Prozessfenster auf. Wie schon im Kapitel 5.9.2 ausgeführt wurde, konnte das Common Rail in beiden Bädern trotz Anpassung der Anodengeometrie und der hydrodynamischen Bedingungen nicht vollständig beschichtet werden.

Erst der Einsatz des alkalischen Zinkatelektrolyten brachte die gewünschte Schichtdickenverteilung. Allerdings konnte durch die schlechte Stromausbeute bei höheren Stromdichten die geforderte Beschichtungszeit nicht erreicht werden. Durch eine geringfügige Änderung in der Badzusammensetzung konnte die Stromausbeute auf das erforderliche Maß gesteigert werden (siehe auch Kapitel 5.9.2). Zwar werden für die geforderte Schichtdicke fünf Minuten benötigt, doch kann die Taktzeit von einer Minute durch ein parallelschalten von mehreren Reaktoren erreicht werden. Die durchgeführten Korrosionstest haben gezeigt, dass die Zinkschicht den Anforderung entspricht. Da an den Rändern der Bauteile allerdings noch matte Stellen auftreten, wäre eine weitere Anpassung des Elektrolyten erforderlich. So könnte durch eine Modifizierung der organischen Additive der Glanzgrad verbessert werden.

Beide Beispiele zeigen, dass die Auswahl eines geeigneten Elektrolyten und die Optimierung der Geometrie der Beschichtungszelle wesentlich beschleunigt werden kann. Dazu müssen allerdings die notwendigen Hilfsmittel wie Elektrolytdatenbank und Simulationstools (*PlatingMaster, Fluent*, oder ähnliches) zu Verfügung stehen. Nur so kann in sehr kurzer Zeit mit hinreichender Genauigkeit das Beschichtungsergebnis und die dazu notwendigen Prozessparameter ermittelt werden.

Kapitel 6

Weitere Entwicklungen - ein Ausblick

6.1 Elektrolytchemie

Die Ergebnisse aus dem vorhergehenden Kapitel haben aufgezeigt, dass die Anforderungen an den Elektrolyten stark vom Bauteil (Geometrie, Grundwerkstoff) und von den notwendigen Prozessparameter abhängen. Grundsätzlich können Zinkelektrolyte in saure und alkalische unterteilt werden. Erstere zeigen eine hohe bis sehr hohe Abscheiderate, jedoch eine geringe Streufähigkeit. Bei letzteren sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Zukünftige Entwicklungen in der Elektrolytchemie müssen genau diese Schwachpunkte der jeweiligen Badtypen reduzieren, ohne dabei deren Vorteile erheblich zu minimieren.

Zur Steigerung der Streufähigkeit, gibt es zur Zeit keine entsprechenden organischen Additive für schwachsaure Sulfatbäder (pH-Wert > 3). Diese Elektrolyte weisen eine hohe Anbrennungsgrenze und eine relativ schlechte Streufähigkeit auf (siehe Kapitel 5.6). Die zur Zeit auf dem freien Markt erhältlichen Badzusätze für Sulfatbäder sind vielfach nur bei pH-Werten unter 2 wirksam. Hier sind vor allem die Badhersteller gefordert neue Additive für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung zu entwickeln. Eine höhere Streufähigkeit würde eine einfachere Anodengeometrie ermöglichen. Dadurch wäre das entsprechende Beschichtungsverfahren wesentlich einfacher und somit kostengünstiger.

Alkalische Bäder der neuesten Generation besitzen inzwischen zwar eine sehr hohe Anbrennungsgrenze, doch ermöglichen sie nur relativ kleine Abscheideraten. Dies liegt in erster Linie an der zunehmenden Wasserstoffentwicklung bei steigender Stromdichte. Bisher wurden solche Bäder noch nicht für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung verwendet, weshalb hier noch ein recht hoher Entwicklungsbedarf besteht. In erster Linie müsste die Abscheiderate dieser Elektrolyte gesteigert werden. Dies kann zum Teil durch einen erhöhten Zinkgehalt und/oder eine gesteigerte Arbeitstemperatur erreicht werden. Allerdings sinkt durch diese Maßnahmen die Streufähigkeit des Elektrolyten. Problematisch könnte auch der Verlust an Glanz bei höheren Stromdichten werden. Um den alkalischen Elektrolyten auch bei hohen Stromdichten wirtschaftlich betreiben zu können, müssen die organischen Additive so modifiziert werden, dass die gesamten Nachteile wieder ausgeglichen werden.

Haben die alkalischen Elektrolyte durch die oben genannten Modifikationen eine entsprechende "Leistungsfähigkeit" könnten diese auch für die Verzinkung von Guss- und Schmiedebauteile verwendet werden. Solche Bauteile sind vielfach hoch komplex. Für deren Beschichtung sind Elektrolyte mit einer hohen Streufähigkeit erforderlich. Dazu müsste auch die Vorbehandlung verbessert werden, um das Ausblühungen zu vermeiden [10].

6.2 Verfahrens- und Anlagentechnik

Für die Realisierung der Hochgeschwindigkeitsabscheidung sind hoch automatisierte Anlagen notwendig. Der Transport der Bauteile innerhalb der Anlage erfolgt mit Hilfe einer oder mehrerer Roboter. Durch die kompakte Bauweise der FIO-Anlagen müssen neue Anlagenkonzepte entwickelt werden. Dies betrifft die gesamte Peripherie. Dazu zählen auch automatische Überwachungseinrichtungen, wie Sensoren [92]. Ob FIO-Anlagen mit Einzeloder Mehrfachreaktoren ausgelegt werden, ist in erster Linie eine Kostenfrage.

Bei Neuentwicklungen von Anlagen zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung wird zukünftig die numerische Simulation eine noch bedeutendere Rolle spielen. Durch die Kombination von Berechnungen der Strömung mit jenen der Potentialfelder für die Stromdichteverteilung können Beschichtungsanlagen rascher als bisher entwickelt werden. Erste Ansätze gibt es bereits mit dem Programm *Fluent*. Dazu sind aber die entsprechenden charakteristischen Daten der eingesetzten Elektrolyte notwendig (siehe auch Tabelle 5.9). Noch gibt es keine umfangreiche Datenbank für diese Kennwerte. Diese müssen im Einzelfall mühsam durch zahlreiche Experimente ermittelt werden. Hier sind die Elektrolythersteller aufgefordert, diese Daten in Zukunft für ihre Bäder bereit zu stellen.

Bei der Entwicklung neuer Bauteile werden leider immer noch zu wenig die Anforderungen und die Grenzen eines galvanischen Prozesses berücksichtigt. Die gewünschten Forderungen an die Schicht bzw. den Oberflächenprozess können dann vielfach nur unter erheblichem Aufwand erfüllt werden. Dies kann unter Umständen zu hohen Fertigungskosten führen. Berücksichtigt man dagegen den galvanischen Prozess frühzeitig, können viele Schwierigkeiten (zu enge Toleranzforderungen bei der Schichtdicke, Schwächung der Bauteilfestigkeit,...) vermieden werden. Hier muss ein Umdenken auf breiter Ebene erfolgen. Zumal die Anforderungen an die Bauteile (Qualität und Funktion) laufend steigen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Um die Qualität der Beschichtung zu steigern und die Fertigungskosten durch den Wegfall nicht wertschöpfender Prozessschritte, wie den Transport zu senken, strebt man eine Integration der Oberflächenprozesse in die Fertigungslinie an. Dieses Konzept wird als FIO -Technik (Fertigungsintegrierte Oberflächentechnik) bezeichnet. Dafür sind schnelle Prozesse erforderlich, die an die Taktzeiten der vor- und nachgelagerten Prozesse anpassen sind. Heutzutage werden jedoch bei galvanischen Prozessen Badzeiten von bis zu einer Stunde benötigt. Daher müssen die einzelnen Oberflächenprozesse um ein vielfaches beschleunigt werden.

Die Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Metallen wird bereits bei der Band- und Drahtverzinkung großtechnisch angewandt. Diese Endlos-Materialien weisen eine einfache Geometrie auf, die eine schnelle Beschichtung begünstigen. Gleichmäßige Abscheidungsbedingungen, d.h. eine nahezu konstante Stromdichteverteilung und homogene Strömungsverhältnisse können mit geringem Aufwand eingestellt werden. Bei geometrisch komplexen Bauteilen (nicht rotationssymmetrisch, viele Ecken und Kanten), wie Bremssattel und Common Rail-Erzeugnissen sind solche Bedingungen schon wesentlich schwieriger einzustellen. Für diese Bauteile gabt es bisher keine Verfahren für die Hochgeschwindigkeitsbeschichtung.

In dieser Doktorarbeit wurden einige Zinkbäder ausgewählt und deren Prozessgrenzen bestimmt. Für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung sind vor allem eine hohe Anbrennungsgrenze, eine niedrige Bedeckungsgrenze und eine hohe Makrostreufähigkeit gefordert. Mit Hilfe verschiedener Beschichtungszellen wurde der Einfluss der Elektrolytparameter (Zink-, Leitsalz-, Säurekonzentration, Temperatur und pH-Wert) sowie der Strömung auf das Beschichtungsergebnis untersucht.

So konnten die einzelnen Zinkelektrolyte charakterisiert werden. Durch die genannten Untersuchungen war es möglich die Prozessgrenzen, sowie die Streufähigkeit und die Stromausbeute der Elektrolyte gezielt zu variieren. Dadurch konnten grundlegende Zusammenhänge umfassend ermittelt werden. Insbesondere wie die chemischen und physikalischen Prozessparameter den Arbeitsbereich, eines Elektrolyten beeinflussen. Die so gewonnen Grundlagen wurden auf reale Bauteile übertragen. Dazu wurden der Bremssattel und das Common Rail als charakteristisches Beispiel ausgewählt, da bei diesen Bauteilen eine Integration der Oberflächenprozesse in die Fertigungslinie erstrebenswert ist. Die numerische Simulation von Potentialfeldern und der Stromdichteverteilung (*ElSy-2D* und *PlatingMaster*) am Bauteil konnte mit den, aus den Versuchen ermittelten Parametern durchgeführt werden. Durch eine Kombination mit der Berechnung der hydrodynamischen Bedingungen (*Fluent*) konnte eine auf das Bauteil abgestimmte Auslegung der Versuchsreaktoren durchgeführt werden. So war es möglich die Beschichtungszeit für den Bremssattel in einem Sulfatelektrolyt um mehr als das Achtfache gegenüber dem konventionellen Prozess zu reduzieren. Um eine so schnelle Beschichtung zu realisieren ist jedoch ein recht komplexes, bauteilspezifisches Reaktordesign (z.B. durch die Anordnung der Anoden und notwendige Strömung) erforderlich. Das Beschichtungsverfahren wird dadurch sehr aufwendig.

Die Beschichtungszeit für das Common Rail in einem alkalisch cyanidfreien Elektrolyten mit durchschnittlich 8 μ m Zink konnte um mehr als dem achtfachen gegenüber dem konventionellen Prozess reduziert werden. Das Reaktordesign wurde dabei flexibel gestaltet, sodass beliebige Bauteillängen in ein und demselben Reaktor beschichtet werden konnten.

An Hand dieser Beispiele konnte erstmals gezeigt werden, unter welchen Voraussetzungen eine Hochgeschwindigkeitsverzinkung komplexer Bauteile möglich ist. Die bei der Realisierung einer schnellen Beschichtung von Bremssattel und Common Rail erarbeiteten Methoden lassen sich auch auf andere komplexe Bauteile übertragen. Die Anwendbarkeit dieser Methoden beschränkt sich dabei nicht nur auf die schnelle Verzinkung. Diese können auch bei der raschen Abscheidung anderer Metalle eingesetzt werden.

Während dieser Arbeit hat es sich gezeigt, dass die Bauteilgeometrie, sowie die geforderte Schichtdickenverteilung und die Beschichtungszeit, die wesentlichen Kriterien sind, nach dem ein Beschichtungsverfahren ausgewählt wird. Um zu einer gegebenen Bauteilgeometrie und der geforderten Schichtdickenverteilung möglichst rasch das richtige Beschichtungsverfahren zu finden, wurde eine so genannte Entscheidungsmatrix entwickelt. Dieser neuartiger Ansatz zeigt eine Möglichkeit auf, wie man durch strukturiertes und systematisches Vorgehen ein den Anforderungen entsprechendes Verfahren schnellstmöglich findet. Wichtige Werkzeuge für die Entscheidungsmatrix sind die Elektrolytcharakterisierung und die numerische Simulation der Potentialfelder sowie der Strömungsbedingungen. Anhand ausgewählter Bauteile wird die praktische Anwendbarkeit dieser Entscheidungsmatrix dargestellt.

Kapitel 8

Summary

The functional properties of a coating, as for example corrosion protection, or wear resistance are defined by the properties of the layer and thickness. Both depend on the deposition parameters, like current density distribution, hydrodynamic conditions, and electrolyte composition. The required layer quality can only be achieved, if these parameters are between certain levels.

In order to reduce costs and increase the quality of a coating, an integration of the plating processes in the production line is intended. Fast plating processes are required for this task. The time for the plating process must be adjusted to the production process. Nowadays, however, plating times of up to one hour are required. Therefore, the plating process must be accelerated substantially.

High speed deposition of metals is already applied for strip and wire plating. These endless materials have a simple geometry which enables fast plating. Stable deposition conditions, i.e. a nearly constant current density distribution and homogeneous hydrodynamic conditions can be adjusted with low effect. With geometrically complex components (without rotation symmetry, or with corners and edges), like a brake calliper or common rails, plating becomes more difficult.

This work study elaborates on the process limits for a selection of zinc processes. Demands for the high speed plating are a high "burning limit", a low "covering limit", and a high throwing power. The burning limit is the maximum of the applicable current density, at which no dendrites and burnings occur. The covering limit is the current density which must be reached in order to obtain a layer. The influence of the electrolyte parameters (zinc-, salt-, acid concentration, temperature and pH value) as well as the hydrodynamic conditions were determined with different plating cells (rotating cylinder electrode, flow cell, rotating cylinder Hull cell). In addition, polarization curves were recorded for these electrolytes and chronoamperometrical measurements were executed. Having this data, the zinc electrolytes could be characterized. Within these experiments, it was possible to vary the process limits, as well as the throwing power of the electrolytes. This data can be transferred to real components. The brake calliper and the common rail were selected as a characteristic example, because *Robert Bosch GmbH* required an integration of the surface processes within the production line.

The numerical simulations of the potential field and the current density distribution (*El-Sy 2D* and *PlatingMaster*) at the component surface were carried out with the parameters determined from the experiments. Combining these current density simulations with the hydrodynamic ones (*Fluent*) the coating result can be predicted. In this way, it was possible to reduce the plating time for the brake calliper in a sulfate electrolyte more than eighthfold compared to the conventional process. However, this process requires a rather complex, component-specific reactor design (position of the anodes, hydrodynamic conditions). The plating procedure becomes therefore too expensive.

The plating time for the common rail in an alkaline cyanide free electrolyte could be reduced more than eight-fold compared to the conventional process. The reactor design is flexible, so that different components can be plated.

This work shows that the component geometry, the required layer thickness distribution and the plating time, are the essential criteria for the high speed plating process. In order to find a plating process for a certain component geometry and the required layer thickness distribution, a so called "decision matrix" was developed. This shows a way to find the appropriate plating process, regarding the requirements, by systematic procedure. The electrolyte characterization, the numerical simulation of the potential fields and the hydrodynamic conditions are the most important tools. The practical applicability of this decision matrix is shown through examples on selected components.

Verwendete Abkürzungen und Symbole

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
δ	Diffusionsschichtdicke	m
η	Überspannung	V
ν	kinematische Viskosität	$m^2 s^{-1}$
ρ	Dichte	gm^{-3}
arphi	Stromausbeute	%
ω	Winkelgeschwindigkeit	ms^{-1}
А	Fläche	m^2
a	Aktivitätskoeffizient	
AnbrGr	Anbrennungsgrenze	Am^{-2}
AR	Abscheiderate	ms^{-1}
$\operatorname{Bed}\operatorname{Gr}$	Bedeckungsgrenze	Am^{-2}
BS	Bremssattel	
С	Kapazität	F
С	Konzentration	$moll^{-1}$
C_b	Konzentration im Elektrolytinneren	$moll^{-1}$
c_O	Konzentration an der Substratoberfläche	$moll^{-1}$
c_{sat}	Sättigungskonzentration	$moll^{-1}$
CR	Common Rail	
CV	Cyclovoltammogramm	
D	Diffusionskoeffizient	
D_h	Hydraulischer Querschnitt	m
DC	Gleichstrom	
d	Dicke	m

Fortsetzung

FIO	Fertigungsintegrierte Oberflächentechnil	k
Ι	Strom	A
i	Stromdichte	Am^{-2}
i_{avg}	durchschnittliche Stromdichte	Am^{-2}
i_{lim}	Grenzstromdichte	Am^{-2}
\mathbf{F}	Faradaykonstante	$AsMol^{-1}$
h	Länge der Elektrode	m
HGA	${\it Hochgeschwindigkeitsabscheidung}$	
HGV	${\it Hochgeschwindigkeitsverzinkung}$	
HSR	High-Speed Reaktor	
k	Stoffübergangskoeffizient	
m LF	Leitfähigkeit	$Omega^{-1}$
М	Molmasse	$gMol^{-1}$
Me	Metall	
Min	Minute(n)	
MSA	Methansulfonsäure	
NHE	Normal was served for the served se	
MOx	Mischoxidbeschichtung	
Nu	Nusselt-Zahl	
n	Anzahl der Ladungen	
Ν	Diffusionsfluss	$Mols^{-1}m^{-2}$
n.b.	nicht bestimmt	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
RSE (RDE)	Rotierende Scheibenelektrode	
RZE (RCE)	Rotierende Zylinderelektrode	
RZHZ	Rotierende Zylinder-Hull-Zelle	
Re	Reynolds-Zahl	
r	Radius	m
S	Sekunde(n)	
\mathbf{SA}	Stromausbeute	%
Sc	Schmidt-Zahl	
SD	Stromdichte	Am^{-2}
SF	Streufähigkeit	%

Fortsetzung

SZ	Strömungszelle	
Т	Temperatur	K
t	Zeit	S
U	Spannung bzw. Potential	V
u	Umfangsgeschwindigkeit	ms^{-1}
V	Volumen	m^3
V_M	Molares Volumen	m^3mol^{-1}
\dot{V}	Durchflussmenge	$m^3 s^{-1}$
V	Strömungsgeschwindigkeit	ms^{-1}
v_O	Drehzahl	s^{-1}
W.E.	Willkürliche Einheiten	
Z	dimensionslose Länge	

Abbildungsverzeichnis

2.1	Diffusion der ad-Atome auf der Kathodenoberfläche zu den energetisch güns-	
	tigen Wachstumsstellen, z.B. Stufen oder Ecken.	19
2.2	Zu erwartende Schichtstruktur in Abhängigkeit von der Hemmung und der	
	Stromdichte (nach Winand [97]).	20
2.3	Konzentrationsverlauf vor der Kathode (allgemein)	23
2.4	Einstellen eines stationären Zustandes infolge von Konvektion	24
2.5	$Station \ddot{a} rer \ Konzentrations verlauf \ bei \ Gleichstrom \ mit \ verschiedenen \ Strom-$	
	dichten	24
2.6	Stofftransportmodell zur Erklärung der Aufrauhung bei der Metallabscheidung	27
2.7	Wertschöpfungskette einer konventionellen Fertigung	33
2.8	Konventioneller Verzinkungsprozess mit möglichen Entwicklungsschritten	34
3.1	Schematische Darstellung eines Morphologie-Diagramms nach [95] \ldots .	38
4.1	links: schematische Darstellung der RZE, rechts: Potentialverteilung RZE	44
4.2	Stromdichteverteilung an der RZE (berechnet mit ElSy-2D)	45
4.3	links: Schematische Darstellung der RZH-Zelle, rechts: Potentialverteilung in	
	der RZH-Zelle	46
4.4	Stromdichteverteilung an der RZH-Zelle	47
4.5	links: Bild der RSE, rechts: schematische Darstellung der RSE	49
4.6	links: Strömungszelle mit Versorgungseinheit, rechts: Explosionszeichnung des	
	Strömungskanals	50
4.7	Stromdichteverteilung in der Strömungszelle	51
4.8	links: Bremssattel aus GGG50, rechts: Rail aus hochfestem Stahl.	52
4.9	Skizze des 6eck-Reaktors der High-speed-Verzinkungsanlage	52
4.10	High Speed Reaktor mit Gleichrichter.	53
4.11	Maximal anwendbare Stromdichte in Abhängigkeit der Strömungsgeschwin-	
	digkeit (schematisch)	55
4.12	Bereich der anwendbaren Stromdichte in Abhängigkeit der Strömungsge-	
	schwindigkeit und möglichen Einflussmöglichkeiten.	57
5.1	Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Strömung und dem Badtyp	63

5.2	Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zink- und Leitsalzkonzentration (Sul- fatelektrolvt).	65
5.3	Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Zink- und Leitsalzkonzentration	
	$(Sulfatelektrolyt). \ldots \ldots$	66
5.4	Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit von der Zink- und Leitsalzkonzentration	
	$(Sulfatelektrolyt). \ldots \ldots$	67
5.5	Anbrennungs- und Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-	
	konzentration.	68
5.6	Anbrennungs- und Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit von der Zink- und	
	Schwefelsäurekonzentration "Sulfat III" (ohne Leitsalz)	69
5.7	Arbeitsbereiche verschiedener Sulfatelektrolyte.	70
5.8	Abhängigkeit der Anbrennungsgrenze und der Bedeckungsgrenze vom pH-	
	Wert und der Zinkkonzentration (Basis: "Sulfat II").	72
5.9	Anbrennungsgrenze und Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit der Strömungs-	
	geschwindigkeit	74
5.10	$Anbrennungsgrenze\ in\ Abhängigkeit\ von\ Strömungsgeschwindigkeit\ (,,Sulfat$	
	$I^{"}$)	75
5.11	Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Temperatur und der Leitsalz-	
	konzentration (Sulfatelektrolyt)	75
5.12	Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung (Chlorid-	
	elektrolyt)	76
5.13	$Anbrennungsgrenze \ in \ Abhängigkeit \ von \ der \ Elektrolytzusammensetzung \ (Chlowing) \ ($	-
	$ridelektrolyt). \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	77
5.14	Anbrennungsgrenze in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration (MSA-Elek-	
	trolyt)	80
5.15	Anbrennungsgrenze und Bedeckungsgrenze in Abhängigkeit von der Säure-	
	konzentration (MSA-Elektrolyt)	81
5.16	Stromausbeute des alkalischen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Strom-	
	dichte und der Additivmenge	83
5.17	Stromausbeute des alkalischen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Strom-	
	dichte und der Zinkkonzentration	84
5.18	Stromausbeute des alkalischen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Strom-	
	dichte und der Temperatur.	85
5.19	Abscheideraten des alkalischen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Strom-	
	dichte sowie der Temperatur und der Elektrolytzusammensetzung	86
5.20	Strom-Spannungs-Kurven verschiedener Zinkelektrolyte	89
5.21	Messpunkte aus chronoammperometrischen Messungen im alkalischen Elek-	
	trolyt.	90
5.22	Korrosionsprüfung an Zylindern; links: 0 h, rechts: nach 190 h	91

5.23	Bremssattel beschichtet im High-Speed-Reaktor.	92
5.24	Vergleich der berechneten und der experimentellen Schichtdicke (re.). Mes-	
	sung am Bremssattel (li.).	93
5.25	Anordnung des Bremssattels nach der Verdrehung um 90°, "4-Anoden-An-	
	ordnung"	94
5.26	Bremssattel beschichtet in: li. 6-Anoden-Anordnung, re. 4-Anoden-Anordnung.	94
5.27	Simulationsbilder: Vergleich der Prozessgrenzen von "Sulfat I" - und "Sulfat	
	II" - Bad	95
5.28	Bremssattel beschichtet im: li. "Sulfat I" - Bad, re. "Sulfat II" - Bad	95
5.29	li.: Kritische Bereiche am Kopf des Bremssattels., re.: Positionierung der	
	Hilfsanode und der Düse am Kopf des Bremssattels	96
5.30	Optimierte Anodenanordnung für den Bremssattel im High-Speed-Reaktor.	97
5.31	Bremssattel beschichtet im High-Speed-Reaktor mit angepasster Anodengeo-	
	metrie	98
5.32	li.: Schlecht beschichtete Ecken eines Bremssattels, re.: Diese Stelle mit Hilfe	
	einer Rohranode beschichtet	98
5.33	Bremssattel im Chloridbad beschichtet.	99
5.34	Bremssattel vor der Korrosionsprüfung	101
5.35	Bremssattel nach der Korrosionsprüfung	101
5.36	li.: Positionierung des Common Rail im HSR, re.: Common Rail im HSR	
	beschichtet.	102
5.37	li.: unbeschichteter Spalt, re.: Skizze der Hilfsanode für die Spaltbeschichtung.	102
5.38	Common Rail im Chlorid I - Elektrolyten beschichtet	103
5.39	Verschiedene Anodengeometrien für die Common Rail-Beschichtung. li.: Seg-	
	mentreaktor, re.: $2^{nd} - Skin - Reaktor$.	104
5.40	ElSy-Simulation für Common Rail bei verschiedenen Anodengeometrien. links:	
	einfacher Reaktor, rechts: $2^{nd} - Skin - Reactor (3 min, 18 A/dm^2)$	104
5.41	Common Rail im $2^{nd} - Skin - Reaktor$.	105
5.42	$CR \text{ im } 2^{nd} - Skin - Reaktor beschichtet: li. im "Chlorid I" -, re. im "Sulfat"$	
	II" - Elektrolyten	105
5.43	Querschliff eines im alkalischen Elektrolyten beschichteten Common Rail Stücks.	106
5.44	CR im alkalischen Elektrolyten beschichtet; li.: bei $11 A/dm^2$, re.: bei $53 A/dm^2$.	107
5.45	CR im alkalischen Elektrolyten bei 60 °C beschichtet.	108
5.46	Korrosionsprüfung am Common Rail; links: 0 h, rechts: nach 494 h	108
5.47	Schematische Darstellung der Schichtdickenverteilung an einem Modellbeispiel.	110
5.48	Entscheidungsprozess (Erläuterung im Text)	112

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene Zinkelektrolyte	17
2.2	Schichtmetall).	31
3.1	Vergleich von verschiedenen Methoden zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung (nach [81]).	36
3.2	Einteilung von Bauteilen nach deren Komplexität	41
4.1	Nach Gleichung 4.1 berechnete Reynolds-Zahlen für die in dieser Arbeit ver- wendete rotierende Zylinderelektrode (mit $r = 7,5 \text{ mm und } \nu = 1,29 \text{ mm}^2 s^{-1}$	
	für den Sulfat I - Elektrolyten)	45
4.2	Primäre Stromdichteverteilung entlang der Kathode der RZHZ, berechnet	
	mit ElSy-2D	48
4.3	Strömungsgeschwindigkeiten im Strömungskanal.	51
4.4	Verwendete Chemikalien	53
4.5	Zusammensetzung der Zinkelektrolyte für die ersten Versuche	54
4.6	Elektrolytparameter die bei den Experimenten variiert wurden	56
4.7	Additive der Firma SurTec für Zinksulfatbäder.	58
4.8	Additive der Firma SurTec für Zinkchloridbäder	59
4.9	Erforderliche durchschnittliche Stromdichte i_{avg} für 15 μ m Zink, bei 100 %	
	Stromausbeute und einer Abscheidezeit t $(Abscheideäquivalent für Zink=$	
	$0,285 \ \mu m \text{pro} Adm^{-2} \min$ bezogen auf die Schichtdicke). Berechnet nach Glei-	
	chung 2.8	60
5.1	Vor- und Nachteile verschiedener Zinkelektrolyte	64
5.2	Zusammensetzung der Zinksulfatelektrolyte "Sulfat I ", "Sulfat $II"$ und "Sul-	
	fat III"	71
5.3	Anbrennungsgrenze von Zinkbäder mit und ohne Additive (Basis: "Sulfat II").	73
5.4	Optimale Zusammensetzung des Zinkchlorid-Elektrolyten	78
5.5	Anbrennungsgrenze und Bedeckungsgrenze von Zinkchloridbäder mit und oh-	
	ne Zusatz von Additiven	78
5.6	Optimale Zusammensetzung des Zinkmethansulfonat-Elektrolyt	80

5.7	Abscheidebedingungen und Zusammensetzung des alkalischen Elektrolyten	
	SurTec 704. \ldots	82
5.8	Abscheidebedingungen und Zusammensetzung des optimierten alkalischen	
	$Elektrolyten (,,Alkalisch I''). \dots \dots$	86
5.9	Leistungsprofil verschiedener Zinkelektrolyte	87
5.10	Polynom für die numerische Simulation in ElSy. Alkalischer Elektrolyt (nur	
	schematisch).	91
5.11	Beständigkeiten von Zinkschichten gegen Weiß- und Rotrost aus verschiede-	
	nen Elektrolyten	92
5.12	Beständigkeiten gegen Weiß- und Rotrost verzinkter Bremssättel	100
5.13	Schichtdicken des Common Rail Teilstücks aus Abbildung 5.43. Beschichtet	
	bei 53 A/dm^2 , 5 Minuten.	106

Literaturverzeichnis

- [1] ALOTA, S. U.A.: Effect of process parameters on properties and morphology of zinc electrodeposits on steel strip. In: *3. SURTEC-Kongresses*. Berlin, 1985, S. 367–373
- [2] AZZERRI, N. U.A.: Improvement of hydrodynamic conditions in high speed electroplating cells for production of high quality zinc coated steel strip. In: INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS (Hrsg.): Electrochemical Engineering Proceedings of the Symposium held at the University of Technology, 21-23 Apr. 1986, Loughborough. PERGA-MON, 1986, S. 111–122 (Institution of Chemical Engineers Symposia Series, 98)
- [3] BESTETTI, M., U.A.: Use of catalytic anodes for zinc electrowinning at high current densities from purified electrolytes. In: GONZALEZ, J.A.; DUTRIZAC, J.E. UND KEL-SALL, G.H. (Hrsg.): 31st Electrometallurgy. Proceedings of the International Symposium, 26.-29. August 2001, Toronto. Montreal : Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2001, S. 79–94
- [4] BÖCKMANN, J.: Untersuchung eines alkalischen, cyanidfreien Elektrolyten im Prototypen einer fertigungsintegrierten Galvanik, Osnabrück, FH, Diplomarbeit, Juli 2000
- [5] BÖCKMANN, J.: Untersuchung eines alkalischen, cyanidfreien Elektroylten. Maerz 2000. unveröffentlicht
- [6] CAPELATO, M. D.; NÓBREGA, J. A.; NEVES, E. F. A.: Complexing power of alkanesulfonate ions: the lead-methanesulfonate system. In: J. Appl. Electrochem. 25 (1995), S. 408–411
- [7] CHANDRAN, M.; SHARMA, R.L.; KRISHNAN, R.M.: Electrodeposition of Zinc From Bromide-based Electrolytes. In: *Plat. and Surf. Fin.* 88 (2001), 8, S. 74–77
- [8] DANCIU, V; COSOVEANU, V.; GRÜNWALD, E. UND OPERA, G: Einfluss von einigen Additiven auf die Zinkabscheidung aus schwachsauren Elektrolyten. In: *Galvanotechnik* 94 (2003), 3, S. 566–575
- DE VOGELAERE, M.; SOMMER, V.; SPRINGBORN, H.; MICHELSEN-MOHAMMADEIN,
 U.: High-speed plating for electronic applications. In: *Electrochimica Acta* 47 (2001),
 S. 109–116

- [10] DIEFENBACH, S.; PREIKSCHAT, P.: Galvanische Verzinkung von Gusseisen. In: Suchentrunk, R. (Hrsg.): Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 60. Bad Saulgau: Leuze (2004), S. 44–59
- [11] DIEV, N.P.; GUREVICH, I.E.: Electrodeposition of Zinc at High Current Densities. In: *Tsvet. Met.* 13 (1938), 10, S. 75–84
- [12] DUFFY, D; TING, J.; LIN, R.Y.: High Rate Electroplated Zinc Coatings. In: KUHN,
 L. G. (Hrsg.): 30th Mechanical Working And Steel Proc. Conf. Proceedings, 23.-26.
 October 1988 in Dearborn. Warrendale : Iron and Steel Society, 1988, S. 451–457
- [13] EISENBERG, M.; TOBIAS, C. W.; WILKE, C. R.: Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes. In: J. Elechtrochem. Soc. 101 (1954), 6, S. 306–320
- [14] EISNER, S.: Electroplating accompanied by controlled abrasion of the plate. In: Plat. and Surf. Fin. 58 (1971), 10, S. 993–996
- [15] EL-SHAZLY, M.F.; WHITE, J.L.; BROOMAN, E.W.: High-Speed Deposition Using Interrupted Current. In: Plat. and Surf. Fin. 74 (1987), 5, S. 136–142
- [16] FISCHER, H.: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. 1.
 Aufl. Wien, New York : Springer, 1954
- [17] FUKUDA, S. U.A.: High speed electrogalvanizing. In: Nippon Kokan Technical Report Overseas 31 (1981), Nr. 31, S. 37–44
- [18] GABE, D. R.: Enhancement of electrodeposition and rotating electrodes. In: Trans. IMF 79 (2001), 3, S. B39–B42
- [19] GABE, D. R. U.A.: The rotating cylinder electrode: its continued development and application. In: J. Appl. Electrochem. 28 (1998), S. 759–780
- [20] GEMMLER, A. U. A.: Wissensvermittelung f
 ür die Beschichtungstechnik. In: Metalloberfläche 55 (2001), 2, S. 13–18
- [21] GEMMLER, A., U.A.: Info-Center Internet. In: Metalloberfläche 57 (2003), 1-2, S. 38–42
- [22] GERISCHER, H.: Grundlägende Vorgänge bei der Elektrokristallisation. In: IBL, N.; OESTERLE, K.M. UND SABOZ, A.L. (Hrsg.): Surface 66. Proceedings of the International Conference, 22.-25. November 1966, Basel. Zürich : Forster, 1967, S. 11–23
- [23] GRINCEVICHENE, L.: Influence of Sulfate Ions on the Formation of Interphase Layers in Weak Acid Zinc Electrolytes. In: *Metal Finishing* 94 (1996), 12, S. 13–16

- [24] GRÜNWALD, E.: Die elektrolytische Abscheidung von Zink aus schwachsauren, verdünnten Lösungen mit verschiedenen Stromarten. In: *Galvanotechnik* 82 (1991), 4, S. 1203–1212
- [25] GRÜNWALD, E. U.A.: Vergleichende Untersuchungen von cyanidfreien Zinkelektrolyten mit Natrium- oder Kaliumzusatz Teil 1, 2 und 3. In: *Galvanotechnik* 92 (2000), 12, S. 3394
- [26] HAMANN, C.H.; VIELSTICH, W.: Elektrochemie. 3. Aufl. Weinheim : WILEY-VCH, 1998
- [27] HART, A.C.: High Speed Electroplating A Review of the Subject: Part II. In: Met. Australas. 11 (1979), 8, S. 20–22
- [28] HOLECZEK, H.: Neuartige Dienstleistungen in der Schichttechnik wie und warum? In: Galvanotechnik 94 (2003), 9, S. 2178–2182
- [29] HOLECZEK, H.: Services nach Maß. In: Metalloberfläche 57 (2003), 11, S. 25–29
- [30] HOLECZEK, H.: Entwicklung und Potentiale des Konzeptes Fertigungsintegration in der Galvanotechnik. In: FRAUNHOFER-IPA (Hrsg.): KOMNET-GT Kompetenznetz Galvanotechnik, 30. Juni 2004, Stuttgart. Stuttgart : Fraunhofer-IPA, 2004
- [31] HOLECZEK, H.; BOLCH, T.: Integrierte Fertigungsketten. In: Metalloberfläche 57 (2003), 1-2, S. 16–20
- [32] HUANG, F.: Cathode Reaction of Brightening Agent Vanillin In Alkaline Zinc Electroplating. In: *Plat. and Surf. Fin.* 79 (1992), 1, S. 64–66
- [33] HÜLSER, P.: Verwendung organischer Additive bei der elektrolytischen Band- und Rohrbeschichtung mit Zink und Zinklegierungen. In: *Galvanotechnik* 91 (2000), 9, S. 2440–2448
- [34] IBL, N.: Diffusion Layers: Influence of Mass Transport on the Structure of Electrolytic Deposits. In: IBL, N.; OESTERLE, K.M. UND SABOZ, A.L. (Hrsg.): Surface 66. Proceedings of the International Conference, 22.-25. November 1966, Basel. Zürich: Forster, 1967, S. 48 61
- [35] IBL, N.: Metallabscheidung mit sehr hohen Stromdichten. In: Oberfläche-Surface 14 (1973), 12, S. 367–368
- [36] IBL, N.: Zur Kenntnis der Metallabscheidung mittels Pulselektrolyte. In: Metalloberfläche 33 (1979), 2, S. 51–59

- [37] IBRAHIM, M.A.M.: Improving the throwing power of acidic zinc sulfate electroplating baths. In: J. Chem. Technol. and Biotech. 75 (2000), 8, S. 745–755
- [38] JANSEN, R.: Neue Konzepte bei der cyanidfreien alkalischen Verzinkung. 2000. Unveröffentlicht
- [39] JAYAKRISHNAN, S.: Zinc Electrodeposition from Sulfamate Solutions and Their Chromating Treatment. In: *Metal Finishing* 95 (1997), 1, S. 20
- [40] JELINKEK, T. W.: *Galvanisches Verzinken*. 1. Aufl. Bad Saulgau : Leuze, 1983 (Schriftenreihe Galvanotechnik)
- [41] KANANI, N.: Galvanotechnik. 1. Aufl. München : Hanser, 2000
- [42] KARAVASTEVA, M. U.A.: Electrowinning of zinc at high current density in the presence of some surfactants. In: J. Appl. Electrochem. 23 (1993), 7, S. 763–765
- [43] KOEPPEN, H. J.: Galvanotechnik im Spannungsfeld der Automobilindutrie. In: JOT (2001), 2, S. 52–54
- [44] KORTÜM, G.: Lehrbuch der Elektrochemie. 4. neubearb. Aufl. Weinheim/Bergstr. : Verlag Chemie, 1966
- [45] KRISHNAN, R. M.: Electrodeposition of Zinc from a Noncyanide Alkaline Bath. In: Metal Finishing 89 (1991), 11, S. 15–18
- [46] KRISHNAN, R.M.: Zinc Electrodeposition from Acetate Solutions. In: Metal Finishing 94 (1996), 10, S. 43–46
- [47] KUNZE, E. (Hrsg.): *Korrosionsschutzverfahren*. Berlin : WILEY-VCH, 2001 (Korrosion und Korrosionsschutz, 3)
- [48] KUROSAKI, M.; YAMASAKI, N.: Effect of electrolytic conditions on the crystal orientation of electrodeposited zinc. In: 2nd International Conference on Processing Materials for Properties, 5-8 November 2000, San Francisco. Warrendale : The Minerals, Metals and Materials Society, 2000, S. 773–778
- [49] LASH, R. J.: High-speed brith electrogalvanizing of ferrous wire. In: Wire Journal 17 (1984), 5, S. 66–71
- [50] LIEBSCHER, H.: Probleme der Anwendung hoher Stromdichten bei Draht- und Bandgalvanisieren. In: Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik -DGO-(Hrsg.): Berichtsband über das 14. Ulmer Gespräch am 7.-8. Mai 1992 in Neu-Ulm Bad Saulgau: Leuze (1992), S. 27–33

- [51] LOSHKARYOV, YU. M.: Zinc Electrodeposition from Alkaline Solutions with Tetraalkyl Ammonium Additives. In: B. Elechrochem. 5 (1989), 4, S. 254–256
- [52] MACIEL, J. M.; AGOSTINHO, S.M.L.: Construction and characterization of a rotating cylinder electrode for different technological applications. In: J. Appl. Electrochem. 29 (1999), S. 741–745
- [53] MADORE, C. U.A.: Design Considerations for a Cylindrical Hull Cell With Forced Convection. In: *Electrochimica Acta* 37 (1992), 1, S. 69 – 74
- [54] MADORE, C. U.A.: Application of the Rotating Cylinder Hull Cell To the Measurment of Throwing Power and The Monitoring of Copper Plating Baths. In: *Plat. and Surf. Fin.* 82 (1995), 8, S. 36–41
- [55] MADORE, M.; LANDOLT, D.: The Rotating Cylinder Hull Cell: Design and Application. In: Plat. and Surf. Fin. 80 (1993), 11, S. 73 – 78
- [56] MARBERG, J.: Korrosionsverhalten von Zinküberzügen an der Atmosphäre. In: Galvanotechnik 90 (1999), 2, S. 370–372
- [57] MARTYAK, N. M.: Counter-Ion studies on Acid Zinc Deposition Part 1. In: Galvanotechnik 93 (2002), 5, S. 1218–1225
- [58] MARTYAK, N. M.; JOENS, A.; WORMUTH R.: High speed zinc galvanizing from a methanesulfonate solution. In: GOODWIN, F. E. (Hrsg.): Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance, Proceedings of the International Symposium, 16.-19. Februar 1998, San Antonio. Warrendale : The Minerals, Metals and Materials Society, 1998, S. 293–301
- [59] MARTYAK, N.M. : Grain refinement in electrogalvanized coatings. In: Material Characterization 50 (2003), 4-5, S. 269–274
- [60] MEUTHEN, B. ; WOLFHARD, D.: Elektrolytische Hochleistungsverzinkung von Stahlband durch mechanische Grenzschichtbeeinflussung. In: *Metalloberfläche* 36 (1982), 2, S. 70–75
- [61] MÖBIUS, A.; HOLECZEK, H.; GOTTWALD, B.; SOMMADOSSI, S.: Integration der Schichttechnik in Fertigungsabläufe. In: Gesellschaft für Fertigungstechnik, FTK, 13.-15. Oktober 2003, Bremen., 2003, S. 308–338
- [62] MOLLATH, G.: Krieterien für fertigungsflussitegrierte Oberflächentechnik. In: Galvanotechnik 90 (1999), 11, S. 2982 – 2996

- [63] MOSER, S.: Mikrostrukturierung von Metallen durch elektrochemischen Abtrag mit gepulstem Strom (PECM), Düsseldorf, Univ., Fak. Mathematisch-Naturwissenschaftlich, Diss., 2004
- [64] NAYBOUR, R. D.: The Effect of Elecrolyte Flow on the Morphology of Zinc Electrodeposited from Aqueous Alkaline Solution Containing Zincate Ions. In: J. Electrochem. Soc. 116 (1969), 4, S. 520–524
- [65] N.N.: Korrosionsschutz durch Zink- und Zinklegierungen. In: Galvanotechnik 83 (1992), 6, S. 1996–1997
- [66] N.N.: High-Speed Hartverchromung. In: JOT (2001), S. 22
- [67] N.N.: Elektrolytisch verzinktes Band oder Blech / Stahl-Inforamtions-Zentrum. Düsseldorf, 2002. – Report
- [68] PAUL, R. C.; KAPILA, V. P.; SHARMA, S. K.: Chemistry of Substituted Sulphuric Acids. In: Indian J. Chem. 12 (1974), 5, S. 651–652
- [69] PIETSCHMANN, J. E.; RAUB, CH. J: Die galvanische Hochgeschwindigkeitsabscheidung. In: Metalloberfläche 45 (1991), 1, S. 23–27
- [70] PUIPPE, J. C.: Die Rolle des Stofftransportes in der Metallabscheidung. In: Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik -DGO- (Hrsg.): Berichtsband über das 14. Ulmer Gespräch am 7.-8. Mai 1992 in Neu-Ulm Bad Saulgau: Leuze (1992), S. 9 – 17
- [71] RAMACHANDRA, A.: New Brighteners for Non-Cyanide Alkaline Zinc Plating Bath. In: *Metal Finishing* 90 (1992), 12, S. 61–67
- [72] RAMANAUSKAS, R.; JUSKENAS R.; GLADKOVAS M.: Relationship Between Corrosion Behaviour Of Chromated Zinc Electrodeposits and Their Micro-structure. In: *Plat. and Surf. Fin.* 83 (1996), 7, S. 54–57
- [73] RAMESH BAPU, G. N. K.: Studies on non-cyanide zinc electrolytes. In: J. Solid Stade Electrochem. 3 (1998), 3, S. 48–51
- [74] RAVINDRAN, V.: Characteristics of an Alkaline Tartrate Zinc Plating Bath. In: Metal Finishing 96 (1998), 10, S. 10
- [75] ROBERTS, T. R.: Morphology of high rate electrozinc. In: Plat. and Surf. Fin. 75 (1988), 9, S. 53–58
- [76] ROBINSON, D. J.; GABE, D. R.: High Speed Electrodeposition of Copper from Conventional Sulphate Electrolytes. In: *Trans. IMF* 48 (1970), S. 35–42

- [77] RÖMER, K.R.: Moderne Verzinkungsverfahren. In: Galvanotechnik 66 (1975), 10, S. 789–795
- [78] ROSENBERG, W. E.; HOLLAND, F.H.: Ammonium Chloride Makes Good Sense For Chloride Zinc Platers. In: *Plat. and Surf. Fin.* 78 (1991), 1, S. 51–53
- [79] SAFRANEK, W. H.: Opportunism! In: Plat. and Surf. Fin. 67 (1980), 8, S. 28–30
- [80] SAFRANEK, W. H.: High-Speed Electroplating. In: Plat. and Surf. Fin. 69 (1982), 4, S. 48–55
- [81] SAFRANEK, W. H.; LAYER, C.H.: Fast Rate Electrodeposition. In: Trans. IMF. 53 (1975), S. 121 – 125
- [82] SCHWARZ, G. K.: Verzinkung in sauren Elektrolyten. In: Galvanotechnik 71 (1980), 2, S. 112–120
- [83] STEFFEN, R; WOLFHARD, D.: Einfluss von Stromdichte und Strömung auf die Zinkkristallisation bei der elektrolytischen Hochleistungs-Bandverzinkung. In: *Galvanotechnik* 86 (1995), 3, S. 756 –763
- [84] SURTEC GMBH: Produktdatenblatt SurTec 704. : Zwingenberg, 2005 Firmenschrift
- [85] TAN, Y.-J.; LIM, K.Y.: Understanding and improving the uniformity of electrodeposition. In: Suf. and Coat. Tech. 167 (2003), S. 255–262
- [86] TING, J.M U.A.: High speed Electroplating of Zinc on Steel: The effect of current density and flow rate. In: HISAMATSU, Y. (Hrsg.): 1st GALVATECH - Intern. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Stell Sheet, 5.-7. September 1989, Tokyo. Tokyo : The Iron and Steel Institute of Japan, 1989
- [87] TOMBRINK, H.H.: Die Wirkung organischer Substanzen auf die Entladung und Elektrokristallisation des Zinks aus schwachsauren Elektrolyten, Aachen, RWTH, Diss., 1971
- [88] TREJO, G.; ORTEGA, R.; MEAS, Y.: The Effect of Polyethylene Glycol 8000 Additive on the Deposition Mechanism and Morphology of Zinc Deposits. In: *Plat. and Surf. Fin.* 89 (2002), 6, S. 84–87
- [89] VASILAKOPOULO, D.: Texture and Morphologie of Zinc Electrodeposited from an Acid Sulphate Bath. In: Trans. IMF 79 (2001), 3, S. 107–111
- [90] WEBER, J.: Feritgungsintegrierte Oberflächenbehandlung (FIO), Teilvorhaben 2. 2000.
 unveröffentlicht
- [91] WEBER, J. U.A.: Verbundvorhaben Fertigungsintegrierte Oberflächenbehandlung (FIO). In: Galvanotechnik 91 (2000), 11, S. 3071 – 3086

- [92] WEGENER, K.; REINHARD, CH.: Automatisierungspotentiale in der Galvanikindustrie: Von der intelligenten Beschickung bis hin zum flexiblen Handhabungssystem. In: *Galvanotechnik* 94 (2003), 12, S. 2968–2972
- [93] WESTKÄMPER, E.; GERTH, C.: Oberflächentechnik als integrativer Teil der Prozesskette. In: Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik -DGO- (Hrsg.): Berichtsband über das 26. Ulmer Gespräch am 13. und 14. Mai 2004 in Neu-Ulm Bad Saulgau: Leuze (2004), Mai, S. 96–101
- [94] WEYMEERSCH, A. U.A.: High-current-density electroplating of zinc-nickel and zinciron alloys. In: Plat. and Surf. Fin. 73 (1986), 7, S. 68 – 73
- [95] WEYMEERSCH, A.; WINAND, R.; RENARD, L.: Zinc Electrodeposition at High Current Densities, Part 1: Characteristics of Deposits. In: *Plat. and Surf. Fin.* 68 (1981), 5, S. 118–120
- [96] WEYMEERSCH, A.; WINAND, R.; RENARD, L.: Zinc Electrodeposition at High Current Densities, Part 1: Electrochemical Study. In: *Plat. and Surf. Fin.* 68 (1981), 4, S. 56–59
- [97] WINAND, R.: Electrocrystallization: fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating. In: J. Appl. Electrochem. 21 (1991), 5, S. 377–385
- [98] WINAND, R.: Electrocrystallization theory and application. In: Hydrometallurgy 29 (1992), S. 567–598
- [99] WINGENFELD, P.: Selektive Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Edelmetallen in Bandanlagen - Teil 3. In: *Galvanotechnik* 95 (2004), 1, S. 72–78