

Galvanotechnik für Einkäufer, Konstrukteure und Designer

Z.O.G. Seminar Modul 1.41

Zu einem eintägigen Grundlagenseminar hat das Z.O.G. am 9. Mai 2017 nach Schwäbisch Gmünd ins fem eingeladen. Die Resonanz des ausgebuchten Seminars bestätigte die Intention des Veranstalters, Firmenmitarbeitern z. B. aus dem Bereich Einkauf oder Design und Konstruktion galvanotechnische Grundlagen an die Hand zu geben. Eine verbesserte Kommunikation zwischen den einzelnen Interessensgruppen ist die Folge. Zu den Grundlagen des Galvanisierens gehören auch Hinweise, wie gleich bei der Konstruktion die galvanische Bearbeitung berücksichtigt wird. Und es gab Informationen zu einer Reihe von Oberflächenbeschichtungsverfahren über das Galvanisieren hinaus.



Das Z.O.G.-Seminar „Galvanotechnik für Einkäufer, Konstrukteure und Designer“ erfreute sich regen Zuspruchs (Fotos (2): Erich Arnet)

Das fem, Forschungsinstitut für Edelmetall- und Metallchemie in Schwäbisch Gmünd, ist einer der zahlreichen Partner des Z.O.G. Als Gast des fem konnten wir die perfekt ausgestatteten Räumlichkeiten nutzen und uns voll auf die, für manche recht komplexen Inhalte der Vorträge, konzentrieren. Der Leiter des Instituts, Dr. Zielonka, verbindet mit der Abkürzung fem auch gerne die Begriffe forschen entwickeln messen, was die Hauptaufgaben des Instituts sind, dass nur zum Teil durch die öffentliche Hand finanziert wird. Darüber hinaus stammen die finanziellen Mittel aus Auftragsanalysen und Auftragsforschung aus der Wirtschaft. Technische Herausforderungen oder Änderungen in den Verordnungen und Gesetzen,

verbunden mit hohen Qualitätsstandards fordern die Wirtschaft immer neu heraus. Diese Aufgaben werden in Zusammenarbeit mit Instituten und Forschungseinrichtungen bearbeitet, wodurch auch die Arbeitsgebiete des fem immer wieder angepasst werden müssen. So gehen die Themen längst weit über die Bereiche Edelmetalle und Metalle hinaus.

Ob der Erfinder, Luigi Galvani (1737–1798), sich ausmalen konnte, dass die Grundidee des Galvanisierens einmal als die Funktionssteuerung zwischen Volumen eines Bauteils und seiner Oberflächenfunktion bezeichnet wird? Die Technik ist inzwischen soweit ausgereift, dass eine getrennte Optimierung von Bauteil- und Oberflächenanforderungen angestrebt

werden kann. Während die Bauteile durch geringeren Materialeinsatz wirtschaftlicher werden müssen, werden gleichzeitig immer höhere Anforderungen an sie gestellt im Hinblick auf Oberflächengüte, Haltbarkeit, Korrosionsbeständigkeit, um nur einige Beispiele anzuführen. Täglich gehen wir mit galvanisierten Teilen um, ohne darüber nachzudenken. Doch als die Bilder auf der Projektionswand erschienen wurde jedem das gesamte Ausmaß klar. Neben einer Vielzahl von dekorativen Anwendungen, die die Bauteile verschönern, spielen eine Reihe von technischen Anforderungen eine entscheidende Rolle, z. B. Verbesserung der elektrischen Eigenschaften, Verlängerung der Haltbarkeit oder Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit. Und das erreicht die Galvanotechnik, obwohl hierfür nur eine begrenzte Anzahl an Elementen zur Verfügung steht. Von den 81 stabilen Elementen kommen nur 7 Nichtedelmetalle [Chrom (Cr), Zink (Zn), Nickel (Ni), Kupfer (Cu), Zinn (Sn), Cadmium (Cd), Eisen (Fe)] und 6 Edelmetalle [Gold (Au), Silber (Ag), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Platin (Pt), Ruthenium (Ru)] für die galvanische Abscheidung in Frage. Doch lassen sich diese Elemente mit noch weiteren in Legierungen, also Elementgemischen, abscheiden und so die Palette an Oberflächen enorm erweitern.

Was passiert bei der galvanischen Abscheidung? Welches sind die Vorgänge, die das Metall dazu veranlassen mit dem Untergrund eine feste Verbindung einzugehen, um die gewünschten Effekte zu erzielen? Welche technischen Einrichtungen sind notwendig und welche chemischen Abläufe führen schließlich zum gewünschten Ergebnis?

Galvanisieren ist die Abscheidung eines Metallüberzugs auf einem Grundmaterial aus einer wässrigen Lösung durch ein Reduktionsmittel. Das Reduktionsmittel kann eine Gleichspannungsquelle sein oder eine chemische Substanz. Die wässrige Lösung wird auch Elektrolyt genannt und damit ist ein wichtiger Bestandteil eines galvanischen Verfahrens bereits bekannt: Wasser. Wasser ist der Hauptbestandteil und übernimmt innerhalb des Prozesses wichtige Aufgaben. Als nächstes wird ein Metall benötigt, das auf dem Werkstoff abgeschieden wird. Das Metall wird in Form eines Salzes in das Wasser gegeben. Die Salze sind ungeladene Verbindungen. In Wasser dissoziiert das Salz, d. h. es zerfällt in die geladenen Bestandteile Anionen und Kationen. Das Wasser unterstützt diesen Prozess, indem sich die Wassermoleküle an

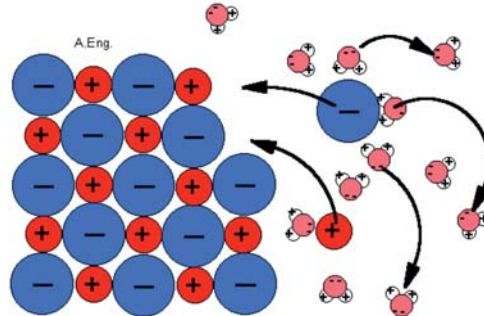


Abb. 1: Dissoziation und Hydratation von Metallsalzen in Wasser (Referat Günter Wirth)

die Ionen anlagern. Dieser Vorgang wird Hydratation genannt und ist in *Abbildung 1* dargestellt. Im Salz sind die Bestandteile Anionen, blaue Kugeln mit Minus gekennzeichnet, und Kationen, rote Kugeln mit Plus gekennzeichnet, so dicht wie möglich aneinander gelagert. In Wasser trennen sich die Anionen von den Kationen und werden von den Wassermolekülen umschlossen. Diese sind in der Abbildung als die rosa-farbenen freundlichen Gesichter gezeigt. Die Augen sind die beiden Minuszeichen, diese stellen einen Überschuss an Elektronen innerhalb des Wassermoleküls dar. Die weißen Ohren mit den kleinen Pluszeichen sind die positiv ausgerichteten Wasserstoffatome, die jeweils ihr einziges Elektron im Wassermolekül dem Sauerstoff zur Verfügung stellen. Aufgrund dieser Eigenschaft, in einem neutralen Molekül sowohl eine negative und eine positive Seite zu haben, ist das Wasser ein Dipolmolekül.

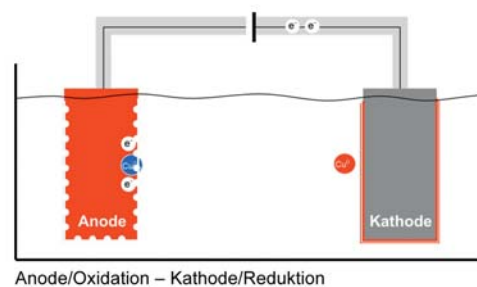
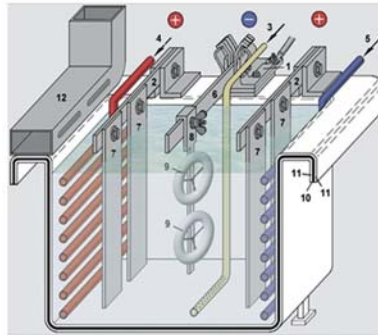


Abb. 2: Abscheidemechanismus (Referat Günter Wirth)

An die negative Seite des Wassers lagern sich die positiv geladenen Kationen, die Metallionen aus dem Salz an. An die positive Seite des Wassers lagert sich an das Anion, der negativ geladene Teil eines Salzes an. So von Wassermolekülen umgeben, sind die Metallionen für sich isoliert und gehen innerhalb des Wassers auf Wanderschaft. Legt

man nun eine äußere Spannung an diese Lösung an, wie sie in *Abbildung 2* dargestellt ist, dann wandern die Metallionen in eine bestimmte Richtung, nämlich zum Werkstück. In der Abbildung ist das Werkstück, das kathodisch geschaltet wird, grau dargestellt. Die Metallionen, die von der Anode aus auf Wanderschaft geschickt werden, sind orange dargestellt. Zwischen Anode und Kathode wird eine Gleichspannung angelegt, die so die Wanderung in Gang setzt, indem an der Anode Elektronen abgezogen und zur Kathode geleitet werden. Dort werden sie zur Neutralisation der Metallionen benötigt, die sich nun hier abscheiden. Die chemischen Bezeichnungen für diese Prozesse sind für die Elektronenabgabe an der Kathode Oxidation und für die Elektronenaufnahme an der Kathode Reduktion. Dieser Prozess findet statt, so lange Metallionen in der Lösung sind, bzw. so lange diese durch die angelegte Spannung auf Wanderschaft geschickt werden. Wenn man sich nun vor Augen führt, dass 846 Trillionen Kupferionen nötig sind, um auf 1 dm² 1 µm Kupfer abzuschneiden nötig sind, kann man sich sehr leicht vorstellen, dass die angelegte Spannung alleine nicht ausreicht, um diesen Prozess in einer angemessenen Zeit durchzuführen. Also muss die Verbrauchsstelle immer mit frischem Elektrolyt umspült werden, sodass Bewegung in den Elektrolyten kommt, z.B. indem die Elektrolytlösung umgepumpt oder Luft eingeblasen oder die Ware bewegt wird. Oft werden alle Mittel gleichzeitig eingesetzt. Wenn man jetzt noch dafür sorgt, dass die Temperatur in der Flüssigkeit gleich bleibt und sich der pH-Wert nicht ständig ändert, man beim Prozess auf einen bestimmten Strom achtet und die Zeit nicht aus den



- 1 Kathodenanschluss
- 2 Anodenschiene aus Kupfer mit Anschlüssen
- 3 Luftzuführung zur Elektrolytumwälzung
- 4 Heizregister
- 5 Kühlregister
- 6 Warenschiene, motorisch bewegt in vertikaler oder horizontaler Richtung
- 7 angeschraubte Zinkanode
- 8 Werkstückträger
- 9 zu galvanisierendes Werkstück
- 10 Stahlbehälter ("Wanne" oder "Bad")
- 11 chemikalienbeständige Gummierung
- 12 Luftabsaugkanal (an beiden Wannenträndern)

Abb. 3: Aufbau eines galvanischen Bades

(Referat Günter Wirth)

Augen verliert, hat man die wichtigsten Voraussetzungen für eine galvanische Abscheidung getroffen. Jetzt kommen noch so nebensächliche Zusatzstoffe wie Additive, Glanzbildner, Einebner und Netzmittel hinzu. Doch der versierte Galvaniseur, weiß, dass er mit einer regelmäßigen Elektrolytüberwachung auch diese Parameter im Griff hat und so immer gleiche, und den Anforderungen entsprechende Oberflächen abliefern. Diese sollen z. B. glatt und glänzend sein. Wenn alle die angesprochenen Parameter berücksichtigt werden, entsteht ein Aufbau, wie er in *Abbildung 3* dargestellt ist.

Wie lange muss galvanisiert werden, um eine bestimmte Schichtdicke zu erreichen? Die Gesetzmäßigkeit nach der die Dicke des Überzugs bestimmt wird lautet:

$$\text{Dicke des Überzugs} = \text{Stromdichte an der Kathode} \cdot \text{Expositionszeit}$$

Die Expositionszeit, also die Zeit, die die Ware unter Strom im Elektrolyten verweilt, kann leicht eingestellt und überwacht werden. Nun sollte man zunächst davon ausgehen können, dass in dieser Zeit auf jeder Stelle des Bauteils die gleiche Menge Metall abgeschieden wird, also die Schichtdicke überall gleich ist. Dem ist leider nicht so. Die örtliche Stromdichte ist abhängig von den elektrischen Feldlinien, die sich zwischen Anode und Kathode ausbilden. Schauen wir uns hierzu *Abbildung 4* an. Die von einer ebenen Anode ausgesandten Feldlinien bündeln sich an Ecken und Kanten und vermindern sich an Vertiefungen. An Stellen hoher Bündelung der Feldlinien wird eine dickere Metallschicht abgeschieden, als an Stellen mit vermin-

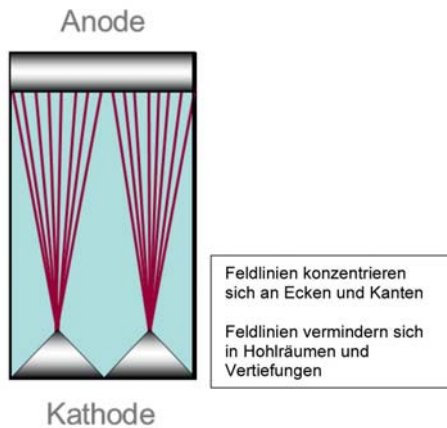


Abb. 4: Gesetzmäßigkeit der elektrischen Feldlinien
(Referat Heike Sperling/Manfred Baumgärtner)

derter Feldlinienanzahl. Bei der Schichtdickenverteilung spielt ein weiterer Faktor eine wichtige Rolle. Diese Eigenschaft wird als Streufähigkeit des Elektrolyten bezeichnet und ist von den Inhaltsstoffen des Elektrolyten abhängig. Elektrolyte mit einer hohen Konzentration an freien Metallionen haben eine geringe Streufähigkeit und scheiden somit die Metallschicht mit ungleichmäßiger Schichtdickenverteilung ab. In Elektrolyten mit einer geringeren Konzentration an freien Metallionen, sind diese in Komplexen gebunden und werden nur langsam in die Flüssigkeit abgegeben, woraus eine gleichmäßigere Schichtdickenverteilung folgt. Feldlinien, Metallkonzentration und Ionenbewegung bestimmen die Schichtdickenverteilung.

Die zu galvanisierenden Bauteile werden im Hinblick auf den Beschichtungsprozess eingeteilt (vgl. Abb. 5).

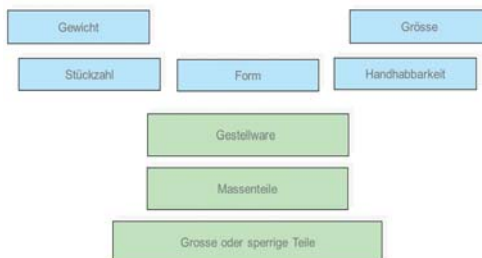


Abb. 5: Einteilung der Bauteile
(Referat Heike Sperling/Manfred Baumgärtner)

Kleinteile, die überdies in großen Stückzahlen verarbeitet werden sollen, werden als Massenteile in der Trommel galvanisiert. Sie werden in einen Behälter gegeben, der an einer Vorrichtung zur Kontaktierung angebracht ist. Über diesen Kontakt wird gleichzeitig ein Motor angetrieben. Der Behälter ist mit Löchern versehen, sodass die Elektrolytlösung ein- und auslaufen kann. Am Boden des Behälters ist eine Kontaktscheibe eingesetzt, über die die Ware den notwendigen elektrischen Kontakt erhält.

Wenn die Teile über folgende Eigenschaften Verfügung, sind sie als Massenteile für die Trommel geeignet:

- Sie haben eine einfache Oberfläche
- Die Teile rollen aufeinander ab
- Eine einfache Vorbehandlung mit wenigen Schritten ist vorteilhaft
- Die Teile können leicht gespült werden
- Die Teile sind stabil, da sie aufeinander liegen und gegeneinander bewegt werden
- Sie verhaken oder verknäulen nicht beim Bewegen
- Es bilden sich keine Adhäsionskräfte aus, die die Teile untereinander „verkleben“

Alle anderen Teile werden als Gestellware bearbeitet. Auch für diese Galvanisierertechnik müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein.

- Kontaktierung im Nichtsichtbereich
- Sichere Positionierung auf dem Gestell, sodass die Teile während des Prozesses nicht aufschwimmen oder verrutschen
- Anordnung der Bauteile, dass möglichst gleichmäßige Feldlinienverteilung erzeugt wird
- Teile mit Hohlräumen oder Sacklöchern so aufnehmen, dass sie nicht schöpfen und aufsteigende Blasen entweichen können
- Ablendung von maßgenauen Bereichen
- Positionierung von Hilfsanoden bei der Beschichtung von Innenräumen
- Optimale Ausnutzung des Gestellraums
- Möglichkeit zur Beschichtung von großen und sperrigen Teilen
- Auf einfache und zeitsparende Bestückung und Entnahme achten

Im Folgenden betrachten wir die Metalle näher, die auf den Oberflächen abgeschieden werden. Eine grobe Unterteilung in Edelmetalle und Nichtedelme-

talle wurde bereits zu Beginn dieser Ausführungen aufgezeigt. Betrachten wir zunächst die Nichtedelmetalle, von denen Chrom, Zink, Nickel, Kupfer, Zinn und Eisen als Einzelmetall abgeschieden werden. Durch Legierungsabscheidungen kann die Zahl der Schichten und damit auch der Liste an Eigenschaften deutlich erhöht werden. Folgende Legierungen sind gebräuchlich: Kupfer/Zink, Kupfer/Zinn, Kupfer/Zinn/Zink, Nickel/Phosphor, Zinn/Nickel, Zinn/Kupfer, Zinn/Eisen, Zinn/Zink, Zink/Kupfer, Zink/Nickel, Zink/Zinn und Nickel/Eisen. Und um die Möglichkeiten und damit die Verwirrung noch ein wenig zu steigern werden diese Schichten meist in Kombination nacheinander abgeschieden. Die folgende *Tabelle 1* zeigt einige Schichtkombinationen und deren Anwendung auf. Die Auswahl richtet sich nach den Grundmaterialien und den Anforderungen an das Bauteil. Der finanzielle Rahmen der Schichtsysteme ist bei der Anwendung von Legierungsabscheidungen nicht außer Acht zu lassen. Ein Gewinn an Schichteigenschaften ist oftmals mit einem höheren Preis verbunden, was gegeneinander abgewogen werden muss.

Tab. 1: Kombinationen von galvanisch abgeschiedenen Nichtedelmetallen und deren Funktion

Cu	+	Ni	+	Cr	→	Korrosionsbeständig
Ni	+	Ni/Co			→	Magnetische Permeabilität
Cu	+	Sn/ Sn/In			→	Gleitfähigkeit
Cr	+				→	Reibkoeffizient, Verschleissbeständig
Cu	+	Cu/Sn			→	Nickelfreiheit Allergiefrei
Cu	+	Ni	+	Cr	→	Seidenmattes Aussehen
Ni	+	Au/XX			→	Farbe
Ni	+	Au			→	Bondbarkeit
Zn					→	
Ni	+	Pd-Pt			→	Katalysator

(Referat Günter Wirth)

Man erkennt, dass Elemente wie Kupfer und Nickel nicht als Endsicht vorkommen. Dies ist ihren Eigenschaften geschuldet, das sie sich im Gebrauch und an der Luft verändern. Andererseits verfügen sie über Eigenschaften, die sie als Zwischenschichten besonders hervorheben. Kupfer zum Beispiel verfügt über Eigenschaften wie

- Sehr gute elektrische Leitfähigkeit
- Hohes Dehnungsvermögen
- Hohe Duktilität
- Sehr gute Korrosionsbeständigkeit
- Läuft leicht an
- Geringe Härte
- Geringe Abriebbeständigkeit

Besonders hervorzuheben ist, dass Kupfer sowohl aus saurer als auch aus alkalischer Lösung abgeschieden wird. Die Abscheidung aus alkalischer Lösung ist z. B. bei der Galvanisierung von Zink wichtig. Ein weiteres als Zwischenschicht eingesetztes Element ist Nickel, es verfügt über die folgenden Eigenschaften:

- Gut geeignet für die Gestell- oder Trommelanwendung
- Glänzend oder matt abscheidbar
- Kann strukturerhaltend oder hoch einebnend abgeschieden werden
- Gute Korrosionsbeständigkeit
- Dient als Diffusionssperre
- Bildet an der Luft einen unschönen Film
- Kann Allergien auslösen

Ausschließlich als Endsicht wird Chrom, meist auf einem Schichtaufbau aus Kupfer und Nickel, eingesetzt. Seine Eigenschaften werden in fast allen Bereichen hoch geschätzt:

- Sehr hohe Härte
- Sehr gute Abriebbeständigkeit
- Sehr gute Korrosionsbeständigkeit
- Nur als Endsicht einsetzbar
- Kann nicht weiter beschichtet werden und ist nicht lötfähig
- Ist hitzebeständig
- Hat ein hohes Reflexionsvermögen
- Begrenzte Streufähigkeit und damit verbunden schlechte Deckung bei geometrisch kompliziert geformten Teilen

Chrom wird aufgrund seiner hohen Härte auch als Hartchromschichten abgeschieden. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie besonders dick sind und durch geeignete Elektrolytführung und Anordnung der Anoden relativ gleichmäßig abgeschieden werden. Eine Nachbehandlung z. B. Schleifen und Polieren ist je nach Anforderung an die Schicht möglich und/oder nötig.

Chrom wurde bisher aus Lösungen abgeschieden, in denen das Chrom VI-wertig vorliegt. Die Verwendung von Chrom(VI)-Verbindungen wurde im Zuge der REACH-Verordnungen verboten. Inzwischen sind Ersatzverfahren unter Verwendung von Chrom-III-Verbindungen verfügbar. Damit diese in vergleichbarer Qualität abgeschieden werden und gleichzeitig vergleichbare Schichteigenschaften aufweisen, sind die Verfahren komplizierter. Damit ist gemeint, dass mehr Vor- und Nachbehandlungsschritte notwendig sind, aber auch die Elektrolytführung aufwendiger ist. Dies ist mit höheren Kosten des Abscheidungsprozesses verbunden, was sich im Preis des Endproduktes widerspiegelt.

Zink dient als Korrosionsschutz auf Eisenteilen und wird dort auch gleichzeitig als Endschicht verwendet. Seine Eigenschaften sind im Folgenden zusammengefasst

- Mittlere Härte und damit verbunden geringe Abriebbeständigkeit
- Korrosionsempfindlich, als Operelement eingesetzt verbessert es die Korrosionseigenschaft des Werkstoffs
- Barriere Wirkung durch Bildung eines Oberflächenbelags
- Kann hochglänzend abgeschieden werden
- Verbesserung des Aussehens
- Zahlreiche Stahlsorten können beschichtet werden
- Preiswert im Vergleich zu den bisher betrachteten Elementen

Betrachten wir noch einmal Nickel. Nickel wird in Verbindung mit Phosphor zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens in zwei unterschiedlichen Verfahren abgeschieden. Im bisher betrachteten elektrolytischen Verfahren und mit den damit verbundenen Eigenschaften, z. B. der feldlinienabhängigen Schichtdickenverteilung. Die Elektrolytführung ist nicht komplizierter als bei Glanznickel oder Halbglanznickelverfahren. Sehr gut untersucht und häufig eingesetzt ist das außen stromlose Verfahren oder auch Chemisch Nickel genannt. Hierbei wird die Nickelschicht ohne die Verwendung eines Gleichrichters abgeschieden. Das notwendige Reduktionsmittel wird auf chemischem Wege aus dem Elektrolyten selber gebildet. Dadurch, dass es in diesem Verfahren keine elektrischen Feldlinien gibt, wird die Nickelschicht auf der gesamten Oberfläche mit gleichbleibender Schichtdicke abgeschieden. Somit eignen sich die Schichten

insbesondere für technische Anwendungen. Die Elektrolytführung ist im Vergleich zum elektrolytischen Verfahren komplizierter.

Das Thema Allergene beschäftigt uns immer häufiger. In diesem Zusammenhang wird der Einsatz von Nickel als Allergen zunehmend reglementiert. Von der ECHA (European Chemicals Agency) wurde hierzu eine Definition für den verlängerten Hautkontakt herausgegeben. Demnach dürfen Gegenstände die Nickel enthalten und bei denen ein potentieller Hautkontakt von mehr als

- 10 Minuten bei drei oder mehr Gelegenheiten innerhalb von 2 Wochen, oder
- 30 Minuten bei einer oder mehrerer Gelegenheiten innerhalb von 2 Wochen
- nicht mehr als $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ abgeben.

Die gesamte Richtlinie mit einer Liste von Gegenständen ist auf der Homepage der ECHA veröffentlicht: <https://www.echa.europa.eu/documents/10162/7851171d-53e9-455a-8bb8-7ca22e89ad87>.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden ist es erforderlich auf diesen Gegenständen Schichtkombinationen ohne Nickel anzuwenden. Eine Möglichkeit, Nickel in Schichtsystemen zu ersetzen, ist Gelb- oder Weißbronze. Hierbei handelt es sich um Legierungen von Kupfer + Zinn und Zinn + Zink. Bronze verfügt über zahlreiche gute Eigenschaften. Somit eignet sie sich sowohl als Zwischen- oder als Endschicht für dekorative oder technische Anwendungen.

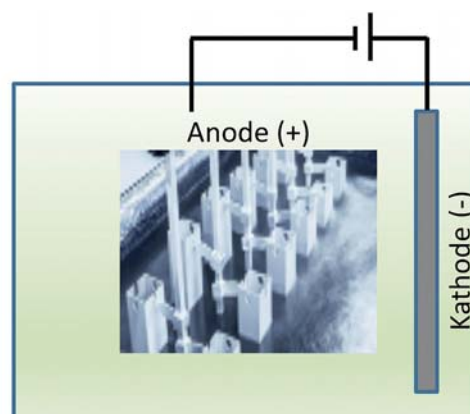


Abb. 6: Schematischer Aufbau zum Eloxieren
(Referat Heike Sperling)



Abb. 7: Verfahrensablauf Eloxieren

(Referat Heike Sperling)

Einsatz in nickelfreien Schichtsystemen – RoHS (Restriction of certain Hazardous Substances) konform

- Bestandteil in diamagnetischen Schichtsystemen
- Erzeugung geschlossener, porenarmer Überzüge
- Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit
- Grundlage für nachfolgende Beschichtungen auch Edelmetalle

Ein Spezialfall in der Nichtedelmetallgalvanik ist das Anodisieren. Wird als Grundmaterial Aluminium verwendet heißt die Endschicht Eloxal und steht für Elektrolytische Oxidation von Aluminium. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen galvanischen Verfahren wird das Werkstück anodisch geschaltet (vgl. *Abb. 6*) und in dem Prozess gezielt mit einer Oxidschicht versehen. Diese kann nachträglich eingefärbt und verdichtet werden.

Der Prozessablauf (vgl. *Abb. 7*) beginnt, wie jeder galvanische Prozess, mit Entfetten. Hierbei wird die Oberfläche gereinigt, als Voraussetzung für saubere und haltbare Endschichten. Aluminium ist von einer natürlichen Oxidschicht umgeben. Diese wird durch Beizen entfernt. „Es entsteht eine reaktionsfreudige Oberfläche.“ Im nächsten Schritt findet die gezielte Oxidation statt und es bildet sich auf der Oberfläche eine porige Aluminium-Oxidschicht. Die entstandenen Poren der Oxidschicht werden genutzt, um

Farbpigmente einzulagern, die der Oberfläche die gewünschte Farbe verleihen. Der letzte Schritt in diesem Prozess ist das Verdichten, in dem die Poren geschlossen werden.

Die entstandenen Eloxalschichten wirken isolierend und bilden eine Sperrschicht. Bei der Anodisation sind Elektrolytzusammensetzung, Temperatur und Expositionszeit wichtige Faktoren und nehmen Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten. Es werden zwei Verfahren unterschieden, das Gleichstrom-Schwefelsäure (= GS-Verfahren) und das Harteloxal Verfahren. Im GS-Verfahren werden dekorative und funktionale Schichten mit Schichtdicken von 10–16 µm bei einer Härte von 250 ± 50 HV erzeugt. Die Farbpalette ist groß und unterstreicht den dekorativen Effekt.

Im Harteloxal-Verfahren können Schichtdicken von 30–200 µm bei einer Härte von bis zu 600 HV erzeugt werden. Diese Schichten werden nicht eingefärbt und erfüllen somit funktionale Zwecke. Beim Beizschritt wird Material abgetragen und später im Eloxalschritt Material aufgebaut. Dabei geht man davon aus, dass die Schicht in einem Verhältnis von 2/3, die in das Material hinein und 1/3 über das Werkstück hinaus wächst. Bei Harteloxal ist das Verhältnis 50:50. Somit sollte die Schichtdicke und das Hinauswachsen der Schicht bei der Konstruktion berücksichtigt werden. In *Abbildung 8* ist das Prinzip des Eloxalaufbaus sche-



Abb. 8: Beizabtrag und Schichtaufbau beim Eloxierverfahren

(Referat Heike Sperling)

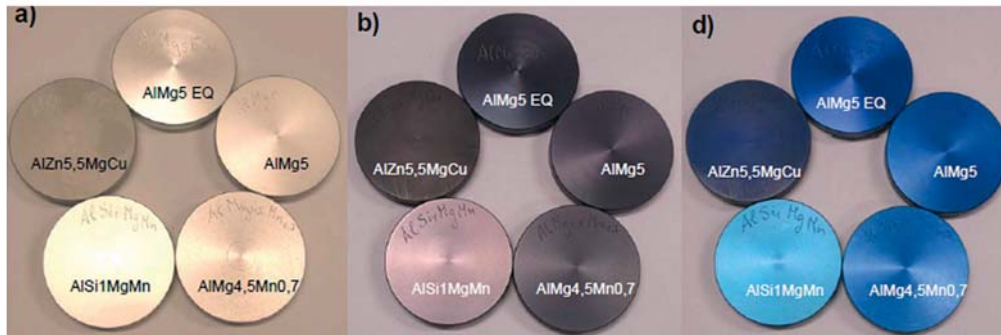


Abb. 9: Auswirkungen der Aluminiumlegierung auf das Eloxierergebnis

(Referat Heike Sperling)

matisch gezeigt. Einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Eloxalschicht hat die Qualität bzw. die Legierungszusammensetzung des Grundmaterials. Wie unterschiedlich das Ergebnis bei verschiedenen Legierungen sein kann, wird in *Abbildung 9* gezeigt. Hier wurden Testplättchen unter denselben Verfahrensbedingungen beschichtet. Die unterschiedlichen Ergebnisse sind auf die Grundmaterialien zurück zu führen. Um die Anodisation abzuschließen, sollte noch kurz auf Titan eingegangen werden. Titan gewinnt als Werkstoff immer größere Bedeutung und kann ebenfalls anodisiert werden. Aufgrund seiner Eigenschaften wird es z. B. in der Werkzeugtechnik, der Medizin- und Zahntechnik, der Luftfahrt und der Galvanotechnik eingesetzt:

- Hervorragende Festigkeit
- Sehr gute Biokompatibilität
- Leichter Werkstoff
- Viele Verarbeitungsmöglichkeiten
- Im 3D-Druck einsetzbar
- Sehr gute Korrosionsbeständigkeit

Wie beim Aluminium ist Titan mit einer natürlichen Oxidschicht geschützt. Die Verfahren zur Anodisation sind vergleichbar, sodass die Schritte Entfetten, Beizen und Anodisieren auch hier erfolgen. Die Färbung wird im Fall der Titan-Anodisation durch die Schichtdicke erzeugt. Je nach Schichtdicke, die in direkter Korrelation mit der Elektrolysedauer steht, ändert sich die Lichtbrechung der Schicht und damit die Färbung. Auch bei Titan ist die Qualität und Oberflächenbeschaffenheit des Grundmaterials von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Beschichtung.

Einen wesentlichen Anteil der galvanischen Oberflächenbeschichtung nehmen die Edelmetalle ein. Sie stehen im Periodensystem in der 1. und 8. Nebengruppe. In der Reihenfolge, wie sie im Periodensystem auftreten handelt es sich um Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Silber und Gold. Weiter zu den Edelmetallen würde man Osmium und Iridium zählen, doch haben diese galvanotechnisch keine Bedeutung. Wohin gegen Gold unter den Edelmetallen eine Sonderstellung einnimmt. Es ist das Metall, das die Menschen schon immer bewegt und fasziniert hat. Seine Vorkommen, die Farbe, der Glanz und die Möglichkeiten der Verarbeitung haben Gold schon früh sehr wertvoll gemacht. Und so wundert es nicht, dass von den 145 000 t Gold, die bis heute im Umlauf sind, sich allein 52% in Schmuck und Uhren, 12% in Kunstgegenständen und weitere je 18% als Münzen oder Barren in Zentralbanken oder privaten Vermögen befinden. Nicht zuletzt hat die Galvanotechnik dafür gesorgt, dass Gold in einer Vielzahl von Anwendungen zur Verfügung steht. Als Schichten galvanisch abgeschieden findet es sich nicht nur im dekorativen Bereich auf Uhren und Schmuck, Artikeln des täglichen Lebens oder zu Werbezwecken wieder. Es findet auch in funktionalen Schichten Anwendung. Gold verbessert z. B. die Leitfähigkeit und die Korrosionseigenschaften auf Steckverbindern oder Leiterplatten, es findet Anwendung auf elektronischen Bauteilen z. B. in Handys oder Airbags. Die Liste könnte noch lange fortgesetzt werden. Inzwischen werden jährlich über 140 t Gold galvanisch abgeschieden.

Die übrigen Edelmetalle zählen zu den weißen Edelmetallen, auch wenn Ruthenium eher anthrazitfarben

Tab. 2: Verhältnis Edelmetallkurs und Schichtkosten

bei Schichtdicke	auf Oberfläche		Dichte	Schichtgewicht	Schichtkosten
	0,1 µm	1 m ²			
	Tagespreis [€/g]		[g/cm ³]	[g]	
Gold	40,64 €		19	1,9	77,22 €
Gold 18 ct	40,64 €		14	1,4	56,90 €
Palladium	25,80 €		11,8	1,18	30,80 €
Pd/Ni 80/20	25,80 €		11,2	1,12	29,23 €
Rhodium	31,25 €		12	1,2	37,50 €
Rhodium/Ruthenium 80/20	21,19 €		12,4	1,24	26,28 €
Ruthenium	2,50 €		12	1,2	3,00 €
Platin	28,30 €		21	2,1	59,43 €
Platin/Ruthenium 75/25	27,01 €		19,2	1,92	51,86 €
	[€/kg]				
Silber	574,7		10,5	1,05	60,34

(Referat Joachim Grimm/Erich Arnet)

wirkt. Galvanisch abgeschieden werden sie sowohl dekorativ als auch technisch eingesetzt. Neben der höheren Beständigkeit spielt die Wertsteigerung eine entscheidende Rolle. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften (Härte, Abriebbeständigkeit, Korrosionseigenschaften) oder, insbesondere beim Gold, zur Einflussnahme auf die Farbe, gewinnen Legierungen, also galvanisch abgeschiedene Metallgemische, immer größere Bedeutung. *Tabelle 2* zeigt den Zusammenhang zwischen dem Kurs der Edelmetalle an der Börse und dem Wert der abgeschiedenen Schicht. Und so erkennt man schnell, dass nicht allein der Wert des Metalls, sondern auch die Dichte für den Preis eine Rolle spielt. In dieser Tabelle sind auch einige Metalllegierungen zum Vergleich aufgeführt.

Immer wieder werden Konflikte zwischen den Interessengruppen beobachtet. Der Kunde hat einen Wunsch und der Einkäufer stellt die Anfrage. Mit im Boot sitzen sollten die Konstruktion und das Qualitätsma-



Abb. 10: Interessengruppen (Referat Heike Sperling)

nagement (vgl. *Abb. 10*). Wenn die Anforderungen bekannt sind wird eine Anfrage an den Lieferanten, in diesem Fall den Beschichter gerichtet. Der Beschichter bearbeitet jede Anfrage individuell und sorgfältig und hat in den seltensten Fällen eine fertig ausgearbeitete Preisliste in der Schublade. Eine solche würde die speziellen Anforderungen an ein Produkt nicht berücksichtigen. Doch welche Informationen genau

sind für ein Angebot erforderlich? Zunächst wird eine Detailzeichnung oder ein Muster benötigt. Diese gibt Aufschluss über die Größe und die Geometrie, Sicht- oder Funktionsflächen, evtl. Kontaktierungsmöglichkeiten, sowie das Grundmaterial des Artikels. Als weiteres sollte die abschließende Oberfläche angegeben werden und der gewünschte Schichtaufbau. Wenn dieser nicht bekannt ist, sollte der Einsatzbereich des Produkts angegeben werden. Grundmaterial und Schichtaufbau sind die wesentlichen Grundlagen für den Preis. An dieser Stelle werfen wir noch einmal einen Blick auf *Tabelle 2*. Die Handhabung des Edelmetallpreises ist von Galvanik zu Galvanik unterschiedlich. Einige geben den Börsenkurs weiter, andere beaufschlagen den Edelmetallpreis. Der Kauf und die Verarbeitung von Edelmetallen sind mit Nebenkosten verbunden, die jeder Verarbeiter anders bewertet. Wenn diese nicht auf den jeweiligen Tageskurs beaufschlagt werden, so finden sie sich am Ende in den Bearbeitungskosten wieder.

Als nächstes steht die Frage der Kontaktierung im Raum. In den meisten Fällen werden spezielle Gestelle benötigt, bei denen die Geometrie und optisch oder technisch relevante Flächen berücksichtigt werden. Die Höhe der Gestellkosten, die meist nur einmal anfallen, richtet sich nach den jeweiligen Losgrößen und möglicherweise nach der Jahresmenge. Nicht zu vergessen sind letztendlich die Einkaufsbedingungen, denn Verpackung, Lieferbedingungen oder Zahlungsziel spielen auf beiden Seiten (Lieferant und Kunde) eine Rolle. Wenn keine weiteren Forderungen gestellt

Tab. 3: Einteilung der Beschichtungsverfahren nach den Aggregatzuständen der Ausgangsmaterialien

gasförmig	flüssig	gelöst	fest
Chemische Gasphasenabscheidung = CVD	Bemalen/Färben	Galvanisieren	Thermisches Spritzen
	Lackieren (z. B. Spritzlackieren, elektrostatisches Verfahren, Rotationsbeschichten, thermisches Spritzen)	chemisch erzeugte Schutzschichten	Pulverbeschichten
Physikalische Gasphasenabscheidung = PVD	Tauchlackieren (elektrolytisch: anodisch oder kathodisch)	Verzinken	
		Chemisch Nickel	
		Metallfärben	
		Sol-Gel	
		Anodisieren	

(Referat Dr. Elke Moosbach)

Tab. 4: Gegenüberstellung verschiedener Lacksysteme

Lacksystem	Lösemittel	Applikation	Trocknung /Härten	Besonderheiten/ Vorteile
Nasslack 1 Komponente	organisch /wässrig	Spritzen	130 – 200°C	nur für temperaturstabile Materialien geeignet Vollständige Härte ist sofort nach der Trocknung erreicht großes Farbspektrum
Nasslack 2 Komponente	organisch /wässrig	Spritzen	ca. 80 °C	für temperaturempfindliche Materialien geeignet Vollständige Härte wird nach ca. 2 Wochen erreicht großes Farbspektrum, Effektlackierung
Nasslack	wässrig	elektrochemische Tauchlackierung	130 - 180°C	Werkstoff muss elektrisch leitend sein hoher Korrosionsschutz, hervorragendes Umgreif Verhalten
Pulverlack	lösemittelfrei	elektrostatisches Spritzverfahren	110 – 250°C	Vollständige Härte ist sofort nach der Trocknung erreicht großes Farbspektrum

(Referat Dr. Elke Moosbach)

Tab. 5: Vergleich der Vakuumverfahren PVD und CVD

Verfahren Merkmale	PVD	CVD
Technik	Abscheidung aus der Gasphase im Hochvakuum Temperatur 150 °C – 500 °C	Reaktion auf der Substrat Oberfläche im Vakuum, bei Temperaturen -> 1300 °C
Materialien	Metalle (Gold, Chrom, Titan in reiner Form) + Reaktionsgase (Stickstoff, Kohlenstoff)	Metalle (Zinn, Titan) als verdampfbare Verbindungen Nichtmetalle (Silizium, Stickstoff, Kohlenstoff)
Schichten	Titannitrit (TiN), Titanchromnitrit (TiCrN), Titanaluminiumnitrit (TiAlN), Titancarbid (TiC)	Diamant (C), Titannitrit (TiN), Titancarbid (TiC)
Schichteigenschaften	2500 – 3300 HV	2500 – 10000 HV
Härte z. Vergleich	Gold ca. 100 HV, Chrom ca. 1000 HV, Diamant ca. 10000 HV	
Grundwerkstoffe / Vorbehandlung	Metalle und Kunststoffe Vorbehandlung: Reinigen, Entfetten	Glas, Metalle Aufwendige Vorbehandlung
Teilegeometrie	nur einfache Geometrien möglich,	auch komplizierte Geometrien möglich
Schichtdicke	Nanometer [nm] -> wenige Mikrometer [µm]	Nanometer [nm]
Zweck -> funktional dekorativ	hohe Härte farbige Schichten => geringes Spektrum	hohe Härte => Diamant, Korrosionsschutz <u>neu</u> Diamantschichten anthrazitfarben
Anwendung (Beispiele)	Werkzeuge, Halbleitertechnik, Dampfsperre, Verschleißschutz	Reflektoren, Glasveredlung, Glasfaserkabel, Halbleitertechnik
Aufwand / Kosten / Grenzen	Instrumentelle Aufwand hoch => hohe Kosten, für Korrosionsschutz weitere Schichten erforderlich	Instrumentelle Aufwand hoch => hohe Kosten, nicht geeignet für temperaturempfindliche Materialien

(Referat Dr. Elke Moosbach)

werden, verweist der Beschichter darauf, dass die Qualitätsanforderungen nach einer Musterbearbeitung überprüft werden sollten. Oft tauchen in Angeboten Hinweise auf, dass eine Erstmusterprüfung gesondert in Rechnung gestellt wird. Gerne wird angegeben, wie hoch eine Ausfallquote geschätzt wird, oder dass Preise auf der Grundlage von Zeichnungen nachkalkuliert werden. Zuletzt verweist der Beschichter auf seine AGB, in denen Eigentumsvorbehalte, aber auch Garantien und Gewährleistungen für die erbrachten Leistungen vereinbart sind.

Neben den bisher besprochenen elektrolytischen Verfahren gibt es eine ganze Reihe von weiteren Oberflächenbeschichtungsmöglichkeiten, auf die im Einzelnen nicht eingegangen werden kann. In *Tabelle 3* sind einige Beschichtungsverfahren nach dem Aggregatzustand der Ausgangsmaterialien zusammengefasst. Die in der Tabelle kursiv gedruckten Verfahren wurden bereits besprochen, über die Verfahren in fettem Druck wird im Folgenden kurz eingegangen. Das bekannteste der aufgeführten Verfahren ist das Lackieren. Beim Lackieren erhält der Gegenstand einen durchgehend festhaftenden Film. Dieser schützt vor äußeren Einwirkungen, verändert die Oberfläche im Hinblick von Optik und Haptik und/oder nimmt Einfluss auf technische Eigenschaften des Artikels. Man unterscheidet zwei Lacksysteme, Nasslacke und Pulverlacke. Pulverlacke sind, wie der Name bereits sagt, fest und werden durch elektrostatisches Sprühen auf die

Oberfläche aufgebracht. Ihre Form und Festigkeit wird erreicht, nachdem sie bei 110–250 °C eingebrannt werden. Damit sind sie nur auf elektrisch aufladbaren und temperaturstabilen Materialien anwendbar. Für Nasslacke werden Lösemittel verwendet. Die Tendenz geht immer mehr hin zu wasserlöslichen Anwendungen. Die Lacke werden durch Spritzen oder Tauchen aufgebracht und je nach chemischer Zusammensetzung bei 60–80 °C (2-Komponenten-Systeme) getrocknet oder bei 140–200 °C (1-Komponenten-Systeme) eingebrannt. Beide Verfahren haben Vor- und Nachteile. In *Tabelle 4* sind die gängigen Lacksysteme gegenüber gestellt. Von Interesse ist die Lackierung galvanischer Schichten. Diese kann schützend, effektbildend oder preisnehmend sein, je nachdem, was vom Kunden gewünscht wird. Im Zuge der Chrom VI-Diskussion wurden seitens der Lackindustrie Möglichkeiten entwickelt, Chromoberflächen nachzustellen. Gute Ergebnisse werden mit den Farben „Mattchrom“ oder „Schwarzchrom“ erreicht. Beide Varianten sind nach Kundenwunsch annähernd stufenlos einstellbar.

PVD und CVD-Schichten werden im Vakuum abgedichtet. Ihr wesentliches Merkmal ist die besondere Härte. Aus diesem Grund werden sie z. B. im Werkzeugbau eingesetzt. Durch Möglichkeiten der Einfärbung von PVD-Schichten haben diese sich als zusätzliche Kennzeichnungsmöglichkeiten etabliert. Sie werden seit einigen Jahren auch als dekorative Schichten verwendet. In *Tabelle 5* sind die wichtigsten Merkmale der PVD- und CVD-Schichten und Verfahren zusammengefasst.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Möglichkeiten der Oberflächenbeschichtung sehr vielseitig sind und an dieser Stelle nur ein kleiner Ausschnitt geliefert werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass vieles möglich ist – doch Oberflächenbeschichtung hat auch seine Grenzen:

- Fehler im Grundmaterial werden auch durch Kombinationsschichten höchstens kaschiert, nicht beseitigt.

Referenten



Joachim Grimm, Umicore Galvanotechnik GmbH, Schwäbisch Gmünd

Dr. Elke Moosbach, Moosbach & Kanne GmbH, Solingen

Heike Sperling, Carl Zeiss Jena GmbH, Oberkochen

Günter Wirth, Umicore Galvanotechnik GmbH, Schwäbisch Gmünd

Jörg Freudenberger, fem Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie, Schwäbisch Gmünd (nicht auf dem Foto)

- Auf unterschiedlichen Materialien können mit gleichen Verfahren (Verfahrenskombinationen) gleiche Oberflächen geschaffen werden.
- Verschiedene Verfahren auf unterschiedlichen Materialien können nie zum selben optischen Ergebnis führen, nur ansatzweise zu gleichem Aussehen

Die Teilnehmerinnen und Teilnehmer aus sehr unterschiedlichen Bereichen und zumeist mit wenig oder keinen galvanotechnischen Vorkenntnissen, haben jede Gelegenheit zur Diskussion genutzt und wurden mit vielen Informationen rund um das Thema auf den Heimweg entlassen. Und wie bekannt wurde, haben einige Teilnehmer sehr schnell von den Möglichkeiten eines Austauschs über das Seminar hinaus Gebrauch gemacht. Lob und Dank gehen natürlich an die Organisatoren, das Referenten-Team und an das fem, dass sich abermals als ausgezeichnete Gastgeber erwiesen hat.

-Dr. Elke Moosbach-

BRÜNIEREN ZWEZ
Produkte für "Chemie auf Metall"

ZWEZ-CHEMIE GmbH · Schreinerweg 7 · D-51789 Lindlar · Tel. +49 (2266) 9001-0 · Fax 9001-33 · info@zwez.de · www.zwez.de