

Neue Wege zur Standzeitverlängerung von Chemisch Nickel-Elektrolyten

Theo Greiner, Manfred Beck

Verfahren zur autokatalytischen Metallabscheidung von Nickel stellen, galvanotechnisch gesehen, einen Kompromiss dar. Die überwiegende Zahl der Verfahren arbeitet diskontinuierlich. Badparameter und Schichteigenschaften ändern sich mit ansteigendem Elektrolytalter. Nach einem gewissen Durchsatz an Ergänzungschemikalien (Metal-turn-over = MTO) müssen die Elektrolyte neu angesetzt und die entsprechenden Behälter gereinigt werden. Dies bedeutet Produktionsunterbruch und Stillstand. Wie aber soll ein Beschichter mit diskontinuierlichen Prozessen hohe Qualitätsanforderungen erfüllen? Der vorliegende Artikel beschreibt neue Verfahren zur Lösung dieser Problematik.

Einleitung

Die autokatalytische (ausstromlose) Abscheidung von Nickel ist heute unverzichtbar. Die so vernickelten Oberflächen zeichnen sich durch Korrosionsbeständigkeit, eine hervorragende Schichtverteilung sowie eine hohe Härte und Abriebfestigkeit aus. Eine mögliche Alternative stellt die galvanische Abscheidung von Nickel-Phosphor Schichten dar. Eine gleichmässige Schichtverteilung in allen Stromdichtebereichen auf geometrische komplex geformten Teilen ist jedoch ausgeschlossen. Auch bestehen bei den Schichteigenschaften grosse Unterschiede zu stromlos abgeschiedenen Nickelschichten. Die Betriebsweise von Chemisch-Nickel-Verfahren ist jedoch, verglichen mit der klassischen galvanischen Elektrolyse, ein Sonderfall. Der Badlösung werden während der Laufzeit ständig Nickelsalze, Reduktionsmittel, Neutralisationsmittel, Puffersubstanzen, Stabilisatoren, Beschleuniger etc. zugegeben. Entnommen wird lediglich die Nickel-Phosphor-Schicht. Alle anderen Bestandteile, bzw. deren Abbauprodukte, verbleiben im Elektrolyten. Mit der Konzentrationszunahme steigt auch die Dichte an. Als direkte Folge verringert sich die Abscheidungsgeschwindigkeit und die Schichteigenschaften verändern sich. Nicht selten sind in der Endphase auch Ausfällungen im Elektrolyten zu beobachten. Es ist nachvollziehbar, dass es unter diesen Bedingungen nicht ganz einfach ist, qualitativ hochwertige und technologisch anspruchsvolle Oberflächenbeschichtungen zu erzeugen. Dies kann vielerorts nur durch ein enges Arbeitsfenster gewährleistet werden. In der Praxis heisst das, dass Dickschichten (>25µm) nur zwischen 0,5 und 5 MTO abgeschieden werden können.

Hier stellt sich natürlich auch die Frage nach der Wirtschaftlichkeit solcher Prozesse. Wie gelingt es bei den relativ hohen Verfahrenskosten wirtschaftlich zu produzieren? Die Forderung nach einem Prozess mit kontinuierlicher Betriebsweise ist durchaus berechtigt.

Standzeitverlängernde Massnahmen

In der Vergangenheit sind die unterschiedlichsten Anstrengungen unternommen worden, die Standzeiten von Chemisch Nickel-Elektrolyten zu verlängern. Versuche mit Fällungsverfahren und mit dem Einsatz von Ionenaustauschern sind wenig erfolgreich verlaufen.

Eine weithin bekannte Arbeitsweise, die auch bei anderen chemischen Prozessen angewandt wird, ist das "Bleed-and-Feed" Verfahren. Die Vorgehensweise ist einfach: der Elektrolyt wird durch ständiges Verdünnen und Ergänzen im gewünschten Konzentrationsbereich gehalten. So können auch Chemisch Nickel-Elektrolyte kontinuierlich betrieben werden. Der Nachteil: die Kosten für den Chemikalieneinsatz sind vergleichsweise hoch.

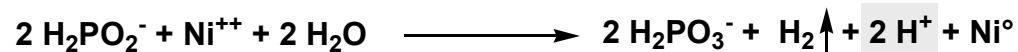
Ebenfalls bereits in der Praxis eingeführt ist der Einsatz von Elektrodialyseanlagen. Der Elektrolyt wird dabei durch einen Stapel aus mehreren Diaphragmazellen geführt, an denen eine elektrische Spannung anliegt. Kationenaustauscher- und Anionenaustauschermembranen sind so angeordnet, dass die störenden Ionen in Richtung Anode bzw. Kathode wandern und dort über einen zweiten Kreislauf abgeführt werden.

So ist es möglich, Alkali-, Sulfat- und Orthophosphit-Ionen in der Prozesslösung in akzeptablen Konzentrationen zu halten. Die Investitionen für solche Anlagen sind relativ hoch. Ein Einsatz kommt nur dort in Frage, wo ein permanenter Serienbetrieb gewährleistet ist. Selbst bei optimaler Auslegung und Nutzung ist mit sehr langen Amortisationszeiten zu rechnen.

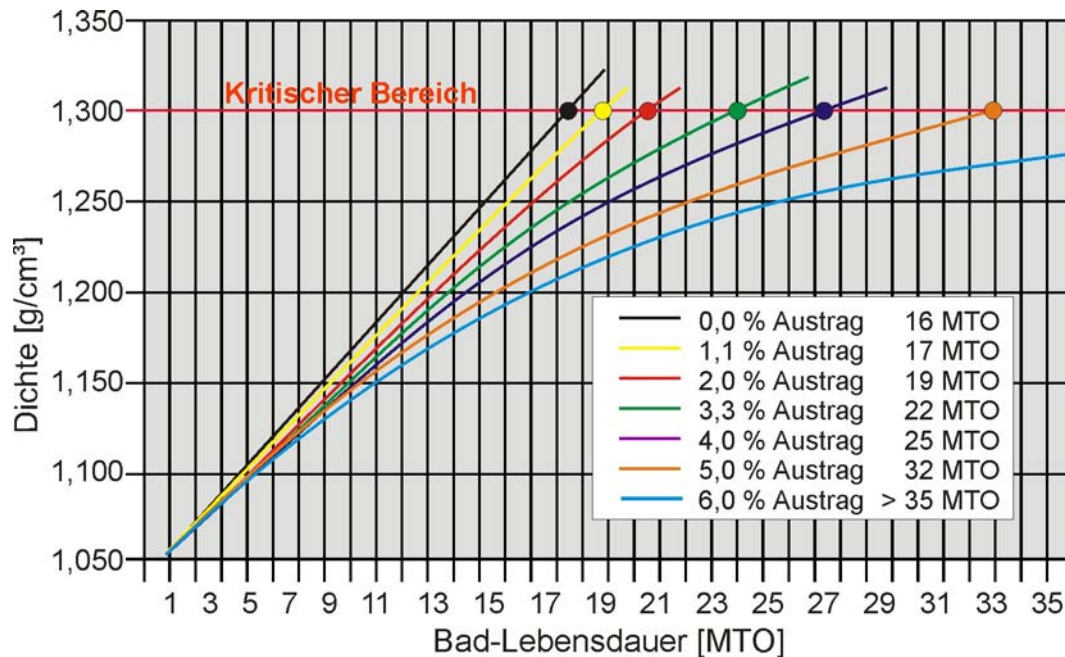
Neben verfahrenstechnischen Methoden zur Standzeitverlängerung bieten sich noch Optimierungen in der Elektrolytzusammensetzung an. Dieser Grundgedanke wurde bei der Entwicklung eines neuen Konzeptes durch die Firma ENTHONE konsequent verfolgt. Die neuartige chemische Zusammensetzung der *ENfinity*[®]- Verfahrenreihe erlauben erheblich verlängerte Standzeiten bei hervorragenden Schichteigenschaften.

Die kritische Dichte bei Chemisch Nickel-Elektrolyten

Wie bereits zuvor erwähnt, steigt die Dichte bei Chemisch Nickel-Elektrolyten mit steigendem Badalter verfahrensbedingt an. Dies führt zu einer Ansäuerung des Elektrolyten.



Bei der Verwendung von Nickelsulfat entsteht so eine nicht geringe Menge an Schwefelsäure. Will man die Abscheidungsreaktion aufrecht erhalten, muss die stark dissoziierte Schwefelsäure fortlaufend neutralisiert bzw. der pH-Wert auf Sollwert korrigiert werden. Die Neutralisationssalze sind (neben dem entstehenden Orthophosphit) für den Dichteanstieg verantwortlich. Der kritische Bereich für die Dichte beginnt bei ca. 1,3 g/cm³.



Grafik 1

Setzt man statt Nickelsulfat ein Nickelsalz mit dem Anion einer schwachen Säure ein wird der Alkalibedarf geringer, der Dichteanstieg verläuft wesentlich langsamer.

Wie viele MTO ein Chemisch Nickel-Elektrolyt betrieben werden kann, ist davon abhängig, wann die kritische Dichte erreicht wird. Dies wiederum ist abhängig vom Elektrolyt-Austrag, was unbedingt berücksichtigt werden muss. Ohne Ausschleppverluste könnten nur etwa 15 MTO erreicht werden (siehe Grafik 1). Durch das Ausfahren von Gestellen oder Trommeln wird jedoch immer ein mehr oder weniger grosses Volumen Elektrolyt verschleppt. Wie aus Grafik 1 deutlich wird, sind bei ca. 3 % Austrag je MTO schon mehr als 20 MTO möglich.

Das *ENfinity®-Long-Life-System* schliesst eine Sulfatanreicherung von vorneherein aus. Durch das speziell aufeinander abgestimmte Pufferkonzept ist der pH-Wert selbstregulierend. Dies bedeutet für die Praxis einen wesentlich langsameren Anstieg der Dichte und das Erreichen der kritischen Konzentration.

Aenderung der Schichteigenschaften der Chemisch Nickel-Schicht

Konventionelle sulfathaltige Elektrolyte können nur zwischen 0,5 – 5 MTO Schichten mit Druckspannungen abscheiden. Schichten von *ENfinity®12* werden im Bereich von 0 – 20 MTO immer mit Druckspannung abgeschieden. Das übliche Ausarbeiten zum Ende der Badlebensdauer entfällt. Qualitativ hochwertige Beschichtungen können bis zum Schluss erzeugt werden. Dies gilt auch für die neuen Verfahren im niedrigen und mittleren Phosphorbereich *ENfinity®4* und *ENfinity®9*.

Für die Bewertung von sogenannten Nickel-Phosphor-Schichten wird der Anteil an Phosphor in der Schicht prozentual angegeben. Zumeist wird hier der Mittelwert aus verschiedenen Messpunkten verwendet. Chemisch Nickel Verfahren auf Sulfatbasis können lokal in der Phosphorverteilung um bis zu 4% schwanken. *ENfinity®12* zeigt bei gleichem nominalem

Phosphorgehalt eine deutlich verbesserte lokale Verteilung mit nur $\pm 0,5\%$ Abweichungen über die gesamte Geometrie der Werkstücke.

Elektrodialyse und Bleed and Feed

Chemisch Nickel-Verfahren auf Sulfatbasis werden beim Betrieb mit Elektrodialyseanlagen so eingestellt, dass dies etwa einem Zustand von ca. 3 MTO entspricht. Mit diesem Elektrolytzustand können Schichten mit Druckspannungen noch einwandfrei abgeschieden werden. Geht man von dem theoretischen Ansatz aus, dass bei 3 MTO 0,48 g HPO_3/Ah entfernt werden können und die *ENfinity*[®]-Verfahren durchweg bei höheren MTO-Werten betrieben werden, ergeben sich markante Verbesserungen im Wirkungsgrad von Dialyseanlagen. Da sich bei 9 MTO 0,78 g HPO_3/Ah entfernen lassen, ist eine Steigerung des Wirkungsgrades um bis zu 60 % im Bereich des Möglichen.

Aufgrund des höheren Wirkungsgrades reichen bei *ENfinity*[®] kleinere Anlagen aus; die für die Elektrodialyse bisher äusserst kritischen Anlagenkosten reduzieren sich.

Auch für „Bleed and Feed“ Konzepte ist dieser Ansatz höchst interessant. Mit *ENfinity*[®] ist es möglich, den Elektrolyten bei 9 – 10 MTO zu betreiben, da auch dann noch Druckspannungen gewährleistet sind. Der Chemieverbrauch beträgt hierbei nur noch 10% je MTO. Dies ist ein weiterer grosser Vorteil des Verfahrens.

Das *ENfinity*[®] Verfahrenskonzept

Grundsätzlich wird die Badführung vergleichbar mit den Standardelektrolyten vorgenommen. Unabhängig davon ob das *ENfinity*[®]-System mit Ammoniak oder ammoniumfrei betrieben wird, ist der pH-Wert immer selbstregulierend. Durch die spezielle Pufferwirkung bleibt der pH-Wert über die gesamte Verwendungsdauer stabil. Erst gegen Ende der Standzeit stellt man einen Anstieg fest, durch Anhebung der Temperatur lässt sich die gewünschte Abscheidungs geschwindigkeit anpassen.

Das *ENfinity*[®] *Long-Life-System* deckt den gesamten Bereich von niedrig- bis hochphosphorhaltigen Schichten ab. Die Erfüllung der RoHS und WEEE-Richtlinien in Bezug auf den vollständigen Verzicht auf Blei und Cadmium ist durch die *ENfinity*[®] „LF“-Elektrolyte erreicht. Dem Anwender stehen daher massgeschneiderte Prozesse für sämtliche Anwendungen aus dem Bereich Maschinenbau oder Automobil- und Elektroindustrie zur Verfügung.

ENfinity® Chemisch Nickel Long-Life-Systeme

	ENfinity® 12 LF High-Phos	ENfinity® 9 L F Mid-Phos		ENfinity® 4 LF Low-Phos
P-Gehalt [%]	10,5 – 13	Bereich 1 10 – 12	Bereich 2 7,5 – 10	2 – 4
Abscheidungsrate [µm/h]	9 – 13	9 – 15	14 – 25	14 – 30
erreichbare Standzeit MTO*	20	20		20
Härte HV 0,1 Abscheidungszustand	550 – 580	520 – 580		670 – 700
getemp. 1h bei 400°C	950 – 980	920 – 980		980 – 1050

* bei einer Ausschleppung von ca. 3% je MTO

Zusammenfassung

Mit den heute verfügbaren konventionellen Chemisch Nickel-Verfahren lassen sich nur unter speziellen Randbedingungen wirtschaftlich sinnvolle Beschichtungssysteme mit verlängerten Standzeiten installieren. Dies ist gleichbedeutend mit hohem technischen Aufwand. Nur in jenen Fällen, in denen sehr hohe qualitative Standards gefordert sind, finden sich entsprechende Praxisanwendungen, z.B. mit Elektrodialyse oder Bleed and Feed-Systemen. Mit den *ENfinity*® Prozessen stehen Systeme zur Verfügung, welche diese Lücke elegant schliessen. Es wird möglich, über lange Standzeiten hinweg gleichmässige Schichten hoher Qualität abzuscheiden. *ENfinity*® wendet sich daher primär an qualitätsorientierte Anwender mit hohen Ansprüchen an Schichteigenschaften und Prozesssicherheit. Auch ohne technische Zusatzeinrichtungen ist es möglich, Unterbrechungen durch Badwechsel und Schwankungen des Elektrolytzustandes, bzw. der Schichteigenschaften, erheblich zu reduzieren. Produktionsabläufe lassen sich somit besser planen und kalkulieren, der Betrieb wird transparenter und flexibler. Damit rücken auch Elektrodialysesysteme oder der Betrieb als „Bleed and Feed“ wieder ins Blickfeld; Massnahmen zur Standzeitverlängerung, die bisher nur selten rentabel umgesetzt werden konnten. Der Wunsch nach Unendlichkeit scheint sich zu erfüllen.

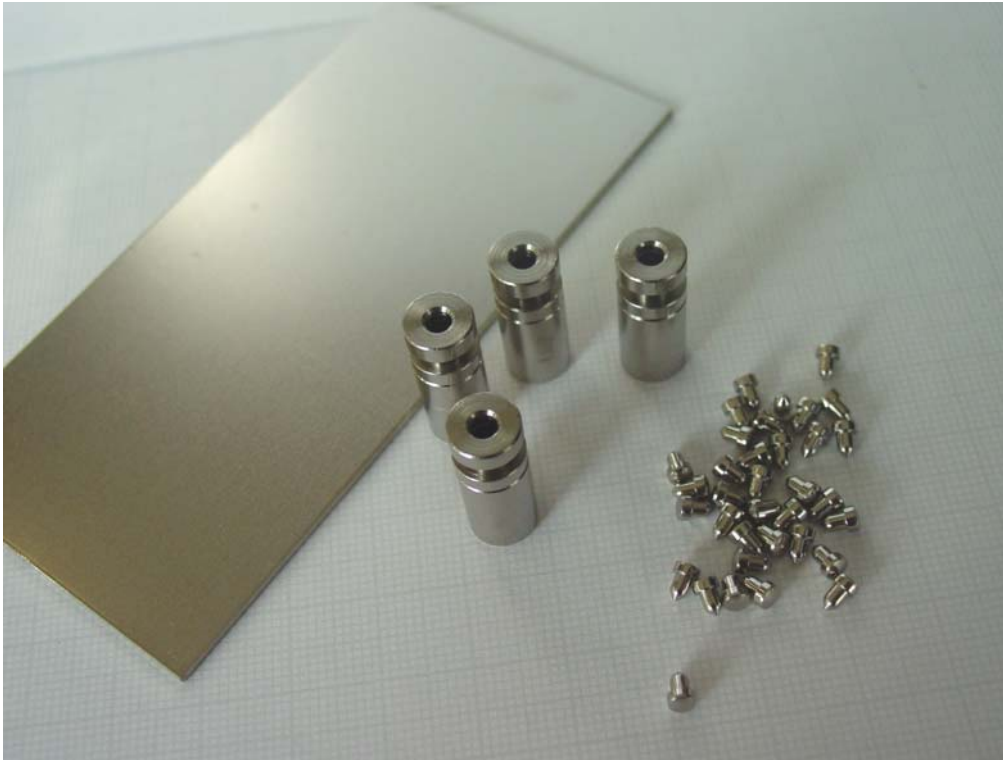


Bild 1

Beratung, Verkauf und Service
In der Schweiz und im Fürstentum Liechtenstein

ERNE surface AG,
CH-8108 Dällikon ZH
CH-1580 Avenches VD

BE/21.02.2006