

Elektrochemische automatische Prozeßregelung für galvanische Elektrolyte

Von Patricia Preikschat und Rolf Jansen, SurTec GmbH, Trebur

Der Automatisierungsgrad galvanischer Prozesse nimmt stetig zu; Automaten sind heute in der Lage, Schrittfolgen, Tauchzeiten, Temperaturen, elektrische Ströme, Durchflussmengen und andere physikalische Parameter zu steuern. In zunehmendem Maße werden auch einfache chemische Kenngrößen wie beispielsweise pH-Werte erfaßt und geregelt. Es gibt bereits Titrierautomaten, die in der Lage sind, die Grundwerte von galvanischen Elektrolyten zu bestimmen und damit einer automatischen Regelung zugänglich zu machen.

Die für die Abscheidungsbedingungen besonders wichtigen organischen Additive entzogen sich allerdings aufgrund zu schwieriger Analytik bis heute einer automatischen Regelung. Sie werden im allgemeinen anhand von Hull-Zellentests, also Probeabscheidungen, überwacht.

Seit kurzem können jedoch auch organische Additive über elektrochemische Messungen in Kombination mit neuentwickelten Auswertungsverfahren automatisch kontrolliert und dosiert werden. Diese Methode wird am Beispiel des cyanidfreien alkalischen Verzinkungsverfahrens dargestellt.

1 Messen und Regeln von Elektrolyten

Allgemeines Ziel jeder automatischen Regelung ist es, eine gleichbleibend gute Schichtqualität durch Konstanthalten der optimalen Arbeitsbedingungen zu erreichen. Zu wissen, wann diese optimalen Arbeitsbedingungen gegeben sind und welche Parameter dazugehören, ist die notwendige Voraussetzung dafür.

Die Automatisierung eines chemischen oder elektrochemischen Prozesses wird dann rentabel, wenn sich die Bedingungen schneller ändern, als sie manuell kontrolliert werden können. Dies ist insbesondere bei Prozessen mit engem zulässigem Konzentrationsbereich wie z.B. Legierungsverfahren, kleinem Badvolumen und hohem Durchsatz (Abschei-

dungsrate, Ein- und Ausschleppung) der Fall [1].

Elektrolyte zur galvanischen Abscheidung von metallischen Überzügen bestehen aus wäßrigen Lösungen von ionischen Verbindungen der betreffenden Metalle, sowie im allgemeinen aus Leitsalzen, Säuren, Laugen und Puffersubstanzen. Ferner sind Additive (z.B. Tenside und/oder Inhibitoren) enthalten, durch die die elektrochemischen Abscheidungsbedingungen beeinflußt werden. Die Meßgrößen, die den Zustand eines Elektrolyten charakterisieren, sind daher die chemischen Parameter, d.h. die Konzentrationen aller Bestandteile und eventuell vorhandener Störstoffe, sowie die physikalischen Parameter wie Temperatur, Strom(dichte) und Spannung, Zeit und Mechanik, d.h. Waren- oder Luftbewegung bzw. Trommeldrehung.

Beim Betrieb solcher Elektrolyte ändert sich prozeßbedingt ihre Zusammensetzung; die Bestandteile müssen daher häufig analysiert und nachdosiert werden, um die gewünschten Eigenschaften des Elektrolyten zu bewahren. Leider sind diese Änderungen unterschiedlich, da sie unterschiedliche Ursachen haben. Beispielhaft werden anhand der cyanidischen Verkupferung (Tab. 1), der Glanzvernickelung (Tab. 2), der Verchromung (Tab. 3) und der Verzinkung (Tab. 4) die chemischen Bestandteile und ihre wesentlichen Abhängigkeiten aufgelistet.

Tab. 1: Zusammensetzung und Verbräuche bei der cyanidischen Verkupferung

Kupferelektrolyt	Verbrauch ist abhängig von ...
Kupfer	Schichtdicke, Metallverteilung, Ausschleppung
Natriumcyanid	Verschleppung, Oxidation
Natriumhydroxid	Verschleppung
Netzmittel (gemischt)	Verschleppung, Eintrag von Störstoffen
Glanzzusatzgemisch	Schichtdicke (Einbau), Glanzgrad

Tab. 2: Zusammensetzung und Verbräuche bei der Glanzvernickelung im Watt'schen Elektrolyten

<i>Nickelelektrolyt</i>	<i>Verbrauch ist abhängig von ...</i>
Nickel	Schichtdicke, Metallverteilung, Ausschleppung
Schwefelsäure/ Sulfat	Verschleppung, Anoden/Kathoden-Verhältnis
Chlorid	Verschleppung
Tensid	Verschleppung, (Wasserdampf- flüchtigkeit)
Grundzusatz (Mischung)	Schichtdicke (Einbau), Verschleppung
Glanzbildner- mischung	Schichtdicke (Einbau), Glanzgrad, Verdampfung
Einebner	Schichtdicke (Einbau), Einebnungsgrad

Tab. 3: Zusammensetzung und Verbräuche bei der Verchromung

<i>Chromelektrolyt</i>	<i>Verbrauch ist abhängig von ...</i>
Chrom	Schichtdicke, Metallverteilung, Ausschleppung
Schwefelsäure	Verschleppung
Katalysatoren	Verschleppung, (Zersetzung, Verdunstung)
Tensid (Sprüh- nebelverhinderer)	Verschleppung

Tab. 4: Zusammensetzung und Verbräuche bei der Verzinkung im schwachsauren Chlorid-elektrolyten

<i>Zinkelektrolyt</i>	<i>Verbrauch ist abhängig von ...</i>
Zink	Schichtdicke, Metallverteilung, Ausschleppung
Chlorid	Verschleppung
Borsäure	Verschleppung, (unvollständige Lösung -> Filter)
Tenside	Verschleppung, Einschleppung von Störstoffen
Grundzusatz (Mischung)	Schichtdicke (Einbau), Verschleppung
Glanzbildner (Mischung)	Schichtdicke (Einbau), Glanzgrad, Zersetzung

An den beschichteten Teilen haftet beim Ein- und Ausfahren ein Elektrolytfilm, daraus ergibt sich in der Bilanz eine Verdünnung, allerdings bleibt das ursprüngliche Verhältnis der Bestandteile zueinander gleich. Man spricht von Ein-, Aus- oder Verschleppung. Manche der anderen Elektrolytbestandteile werden zusätzlich durch eine elektrochemische Reaktion wie beispielsweise kathodische Reduktion und Abscheidung oder anodische Oxidation dem System entzogen, manche hingegen nur durch Ausschleppung aus dem Elektrolyten.

Die gelöste Metallverbindung (in den vorliegenden Beispielen Kupfer, Nickel, Chrom oder Zink) wird dem Elektrolyten durch Abscheidung entzogen und bei der Verwendung von löslichen Anoden wird das Metall durch anodische Auflösung nachgeliefert. Aufgrund von Unterschieden zwischen kathodischer und anodischer Stromausbeute kommt es dennoch häufig zu Mißverhältnissen.

Die organischen Zusätze, insbesondere die Inhibitoren (Glanzbildner), aber gerade beim Zink aus schwachsauren Elektrolyten auch deutlich die Tenside, werden in die Schicht mit eingebaut. Dies erfolgt unterschiedlich stark, so daß sich die Verhältnisse untereinander mit der Zeit verschieben. Zusätzlich können sie an der Anode oxidiert, unter Umständen auch polymerisiert werden.

Bei diesen elektrochemischen Reaktionen können unwirksame oder sogar störende Verbindungen entstehen. Störende Verbindungen können jedoch auch durch Einschleppung aus der Vorbehandlung eingetragen werden. Die Anreicherung störender Verbindungen kann hierbei durch geeignete Prozeßführung vermieden werden, außerdem gibt es zahlreiche Technologien zur Entfernung solcher Verbindungen aus dem Prozeßbad. Beispiele für Vermeidungskonzepte sind die Verwendung vorgereinigten Wassers, Spültechniken mit an den Prozeß angepaßten Spülkriterien, der Einsatz inerte Anoden und separater Löseabteile sowie spezielle Techniken der Stromführung (z.B. das Einfahren in den Elektrolyten mit bereits polarisierten Teilen, um ein chemisches Anlösen der Oberfläche in der kurzen Zeit vor der Wirkung des sich aufbauenden elektrischen Feldes zu verhindern). Beispiele für Konzepte zur Entfernung von Störsubstanzen aus dem Elektrolyten sind Aktivkohlefiltration, Membranfiltra-

tion, Ausfrieren von Carbonat im Bypass, Verwendung von Adsorberharzen und Ionenaustauschern sowie die gezielte Abscheidung von Fremdmetallen in Reinigungsphasen außerhalb der eigentlichen Beschichtung.

Die Ergänzung fehlender Substanzen kann oft anhand von Daten vorgenommen werden, die durch chemische Analyse ermittelt werden. Dies ist insbesondere möglich bei den anorganischen Bestandteilen wie den abzuscheidenden Metallen, die ja im Elektrolyten gelöst vorliegen, sowie den wichtigsten Leitsalzen und Puffern. Die anorganischen Bestandteile werden deshalb in der Praxis in regelmäßigen Abständen analysiert und entsprechend ergänzt. Die organischen Bestandteile lassen sich teilweise per HPLC mit UV-Detektion oder Dioden-Array sowie durch CVS bestimmen. Hierzu liegen erprobte Technologien vor.

Eine automatische Dosierung auf Basis chemischer Analysen ist - je nach Methode - nicht immer möglich. Einige wenige Geräte wie z.B. Titrierautomaten wurden bereits entwickelt und auf den Markt gebracht. Für die organischen Additive sind HPLC oder CVS theoretisch auch als Meßtechnik für eine automatische Dosierung verwendbar, es gibt aber weltweit nur sehr wenige Beispiele dafür.

Weshalb chemische Analysen der einzelnen Bestandteile nur in besonderen Fällen für eine automatische Dosierung der Elektrolytbestandteile eingesetzt werden können, liegt im wesentlichen daran, daß sie - wie übrigens

auch die oben erwähnten Titrierautomaten - unvollständig sind in ihrer Aussage. Diese Unvollständigkeit rührt daher, daß nur das gemessen werden kann, was auch analytisch abgefragt wird. Unvorhergesehene oder auch mit diesen Methoden nicht analysierbare Bestandteile werden nicht erfaßt.

Die Tabellen 5 bis 8 geben eine Übersicht über die wichtigsten Bestandteile der oben genannten Elektrolyte, die gängigen und möglichen Analysemethoden sowie eine Aussage, ob diese Methode prinzipiell automatisierbar wäre. So gibt es beispielsweise aus der Reinigungstechnik Entwicklungen für die automatische Dosierung von Tensiden anhand der Messung der Oberflächenspannung mittels Blasendrucktensiometer. Diese Methode wäre theoretisch auch für die tensidhaltigen Zink- und Nickelelektrolyte einsetzbar, nur ist die Aussage aufgrund der sehr hohen Konzentrationen ungenauer als in Reinigungsbädern. Ihr Einsatz wäre dennoch eine Verbesserung gegenüber der sehr ungenauen Tensidanalytik mittels HPLC, vor allem im Hinblick auf nichtionische Tenside.

Online-HPLC ist sehr kritisch zu bewerten, da sich ihr Herzstück, die Säule, im Laufe ihrer Betriebsdauer verändert. Sie kann daher nur im ständigen Vergleich mit Standards gefahren werden. Leider gibt es auch zahlreiche organische Substanzen, die eine sehr lange Retentionszeit besitzen und in den darauffolgenden Analysen zu *Geisterpeaks* führen.

Tab. 5: Meßmethoden und deren mögliche Automatisierbarkeit am Beispiel des cyanidischen Kupferelektrolyten

	Meßmethode	Automatisierbar?
Kupfer(I)	Titration	ja (Titrierautomat)
	Polarographie	möglich, aber nicht auf dem Markt denkbar, gibt es aber noch nicht
	Röntgenfluoreszenz Photometer	eher nein (Verdünnen, Farbreaktion)
Natriumcyanid	Titration	ja (Titrierautomat)
Natriumhydroxid	Titration	ja (Titrierautomat)
Carbonat (Störstoff)	Titration	ja (Titrierautomat)
Netzmittel- (gemisch)	Hull-Zelle Oberflächen- spannung	nein derzeit in Entwicklung
Glanzzusatz- gemisch	Hull-Zelle Ah-Zähler	nein mißt etwas anderes; Dosierung nach Erfahrungswerten
	Glanzmessung am Teil	ja, vor allem bei Flachware

Tab. 6: Meßmethoden und deren mögliche Automatisierbarkeit am Beispiel des Watt'schen Nickelelektrolyten zur Glanzvernickelung

	<i>Meßmethode</i>	<i>Automatisierbar?</i>
Nickel	Titration	ja (Titrierautomat)
	Photometrie	ja, aber Probenvorbereitung (Filtration)
	Polarographie	möglich, aber noch nicht auf dem Markt
	AAS	nein - Verdünnung? Laborroboter?
Schwefelsäure bzw. Sulfat	pH-Messung	reicht aus
Chlorid, Borsäure	Titration	ja (Titrierautomat)
Tensid	Oberflächenspannung	ja, online-Methode in Entwicklung
Glanzzusätze	HPLC	ja, aber aufwendige Probenvorbereitung
	Glanzmessung am Teil	ja, vor allem bei Flachware
	Ah-Zähler	mißt etwas anderes; Dosierung nach Erfahrungswerten
Alle Additive	Hull-Zelle	nein

Tab. 7: Meßmethoden und deren mögliche Automatisierbarkeit am Beispiel des sechswertigen Chromelektrolyten

	<i>Meßmethode</i>	<i>Automatisierbar?</i>
Chromsäure	Titration	ja (Titrierautomat)
	AAS	nein, bei den hohen Konzentrationen von Chrombädern viel zu ungenau
	Photometrie	nein, zu dunkel
	Polarographie	nein, zu konzentriert
	Dichtemessung	ja, geht vermutlich am besten (Durchflußzelle mit U-Schwingrohr)
Schwefelsäure bzw. Sulfat	Gravimetrie	nein
	Ionenchromatographie	ja
Katalysatoren	ionensensitive Elektrode	mit Einschränkung
	Ionenchromatographie	ja
Tensid	Oberflächenspannung	ja, online-Methode? Material?
Fremdmetall	Polarographie	?

Tab. 8: Meßmethoden und deren mögliche Automatisierbarkeit am Beispiel des schwachsauren Zinkchloridelektrolyten

	<i>Meßmethode</i>	<i>Automatisierbar?</i>
Zink	Titration	ja (Titrierautomat)
	Polarographie	möglich, aber noch nicht auf dem Markt
	Röntgenfluoreszenz	denkbar, aber Störstrahler, Durchfluß...
	Photometrie	ja, aber querempfindlich (Farbreaktion)
Chlorid	Titration	ja (Titrierautomat)
Borsäure	Titration	ja, wenn kein Ammonium vorhanden
Tenside	HPLC	jein, UV-Detektion sehr ungenau
	CSB (Photometer)	ja; bei konstanter Restorganik
	Oberflächenspannung	für hohe Konzentrationen zu ungenau
Grund- und	HPLC	ja, aber sehr aufwendig
Glanzzusätze	Glanzmessung am Teil	ja, vor allem bei Flachware
	Ah-Zähler	mißt etwas anderes, Statistik
Alle Additive	Hull-Zelle	nein

Daher werden die Elektrolytzusätze meist anhand statistischer Größen dosiert. Solche Größen können Zeitintervalle, behandelte Oberfläche oder Ampèrestunden sein.

Für Galvaniken ist die ampèrestundenabhängige Dosierung Stand der Technik, wenn sie auch nicht überall eingesetzt wird. Zusätzlich wird der Elektrolytzustand als Summenparameter regelmäßig mittels Probeabscheidungen in der Hull-Zelle überprüft. Die prüfende Person beschichtet dazu ein Prüfblech im Originalelektrolyt unter den im Arbeitsprozeß üblichen Bedingungen und bewertet mittels visueller Begutachtung und ggf. Schichtdicken- und/oder Duktilitätsmessungen die Abscheidung.

Testdosierungen der möglichen Additive werden durchgeführt und der Prozeß erneut bewertet, wobei sich dieser Vorgang zum Teil mehrmals wiederholen kann. Schließlich wird die ermittelte optimale Zudosierung in der Testzelle in eine außerordentliche Dosierung in den Prozeßelektrolyten oder auch eine Erhöhung der (z.B. ampèrestundenabhängigen) Dosierung umgesetzt. Je nach Elektrolyttyp und Erfahrung der Testperson dauert eine solche Korrektur mittels Probeabscheidungen 0,5 bis 2 Stunden. Das bedeutet, daß dieses in der Regel höchstens ein Mal pro Arbeitsschicht erfolgt.

Bisher sieht eine typische Kontrolle galvanischer Elektrolyte also wie folgt aus:

- Analyse (Titration) der Grundkomponenten des Elektrolyten im Labor; diskontinuierliche Ergänzung der Salze;
- Ampèrestundenabhängige automatische Dosierung der Additive;
- Regelmäßige Elektrolytkontrolle mittels Probeabscheidung und gegebenenfalls Korrektur dieser Dosierung;
- Diskontinuierliche Gegenkontrolle mittels HPLC oder anderer geeigneter Methoden, häufig beim Chemielieferanten und nicht beim Beschichter selbst.

2 Automatische elektrochemische Prozeßregelung

2.1 Aussagekraft von Analytik und Hull-Zellenuntersuchung

Die ständig steigenden Anforderungen an die Prozeßsicherheit können nur teilweise, wie oben beschrieben, durch automatische Messungen und abgeleitete Dosierungen erfüllt

werden, weil viele Elektrolytkomponenten, insbesondere die organischen sich nicht ausreichend quantitativ analysieren lassen. Ferner können ältere Elektrolyte auch Stoffe enthalten (Abbauprodukte und eingeschleppte Fremdstoffe), bei denen selbst die qualitative Analyse größte Schwierigkeiten bereitet. Dennoch haben diese Stoffe sehr wohl eine Auswirkung auf die Abscheidungsbedingungen. Bei der Elektrolyteinstellung gilt es auch diese Wirkung zu berücksichtigen und durch geeignete Dosierung der Additive zu kompensieren. In der Praxis hat sich hierzu die Hull-Zellenuntersuchung bewährt. Im allgemeinen werden zunächst die Grundwerte des Elektrolyten (im wesentlichen Metall- und Leitsalzgehalt sowie der pH-Wert) analysiert und durch entsprechende Zugabe in die Probe bzw. durch Verdünnung der Probe auf ihre jeweiligen Standardwerte gebracht. Dann wird eine Testbeschichtung in der Hull-Zelle auf einem Hull-Zellenblech durchgeführt und das Testblech hinsichtlich der Qualität der abgeschiedenen Metallschicht begutachtet. Wenn die Qualität nicht ausreicht, so wird der Hull-Zellentest unter Variation der Zugabe der Additive solange wiederholt, bis das Testblech eine zufriedenstellende Beschichtung aufweist.

Die Hull-Zellenuntersuchung unterscheidet sich von der reinen Analytik dahingehend, daß sie zwar einerseits Auskunft über die Wirkung der Bestandteile der Lösung auf die Abscheidungsbedingungen gibt und daß sich über die Testdosierungen feststellen läßt, ob und wieviel an Additiven fehlt, aber andererseits keine Aussage über die Art und Menge der im Elektrolyten vorhandenen Stoffe zuläßt. Wenn man beispielsweise wissen will, wieviel Vanillin sich in mg/l im Elektrolyten befindet, so ist die Hull-Zellenuntersuchung ungeeignet. Es ist vielleicht auch überflüssig zu wissen, wieviel Vanillin exakt vorhanden ist, wenn der Hull-Zellentest sagt, daß die Abscheidung in Ordnung ist. In jedem Fall ist ein Analysenwert von 100 mg/l bedeutungslos, wenn man nicht weiß, ob sich die Wirkung der dahinterstehenden Komponente durch Synergie oder Antagonie mit anderen vorhandenen zum Teil unbekanntem Stoffen verstärkt oder abschwächt.

Der Vorteil der Hull-Zellenuntersuchung im Vergleich zur Analyse der Elektrolytbestandteile ist, daß die Abscheidungsbedingungen untersucht und eingestellt werden, also diejenige Größe, auf die es tatsächlich bei der Beschichtung ankommt. Die Analysenwerte der

Bestandteile geben dagegen nur eine indirekte und im allgemeinen auch sehr unvollständige Auskunft über die Abscheidungsbedingungen.

Leider ist die Hull-Zellenuntersuchung eine manuelle Untersuchungsmethode, und die Beurteilung der Testbleche kann nur ein erfahrener Techniker vornehmen, so daß eine automatische Einstellung mittels Hull-Zellenuntersuchung nicht vorstellbar ist. Gesucht wird also eine Untersuchungsmethode, die die Aussagekraft der Hull-Zellenuntersuchung besitzt, aber automatisch durchgeführt und ausgewertet werden kann.

2.2 Stromspannungskurve als elektronisches Hull-Zellenblech

Auskunft über die Abscheidungsbedingungen eines Elektrolyten gibt auch die Stromspannungskurve. Stromspannungskurven werden in einer elektrochemischen Meßzelle mit Dreielektrodenanordnung aufgenommen. Im wesentlichen besteht sie aus einem Glasgefäß, das mit einer rotierenden Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode und einer Bezugs- elektrode bestückt ist (Abb. 1). Die Elektroden werden entsprechend dem Schema in *Abbildung 2* an einen Potentiostaten angeschlossen.

An der Arbeitselektrode wird die Metallschicht kathodisch abgeschieden und nach Umpolung anodisch wieder aufgelöst, der Stromkreis schließt sich über die Gegenelektrode. Die Bezugs- elektrode dient zur Messung des Arbeitselektrodenpotentials. Der Potentiostat übernimmt die Regelung dieses Potentials auf einen gewünschten Wert und mißt den dazugehörigen Strom.

Zur Aufnahme einer Stromspannungskurve für einen galvanischen Elektrolyten startet man zweckmäßigerweise bei einem Potential positiv vom Abscheidungspotential und fährt das Potential kontinuierlich in negative Richtung. Der Strom wird in Abhängigkeit vom jeweiligen Potential aufgezeichnet. *Abbildung 3* zeigt eine solche Kurve, die in einem cyanidfreien alkalischen Glanzzinkelektrolyten in der in *Abbildung 1* gezeigten Zelle aufgenommen wurde. Wie im kartesischen Koordinatensystem üblich, sind negative Potentiale nach links und positive Ströme nach oben aufgetragen.

Beim Start bei -900 mV gegen die Wasserstoffelektrode fließt noch kein Strom, d.h. es

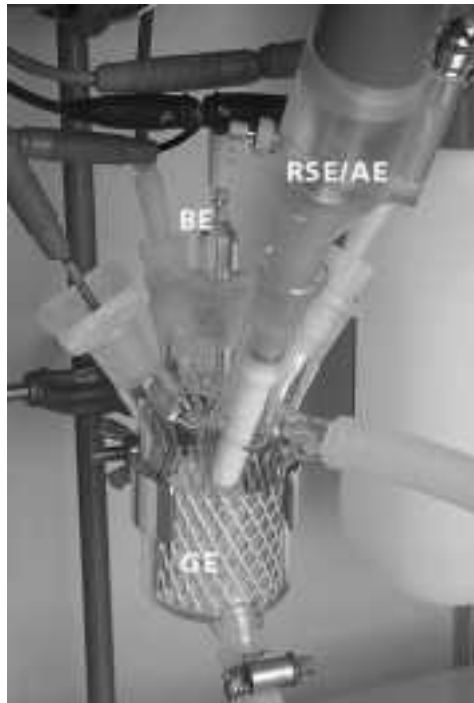


Abb. 1: Elektrochemische Meßzelle zur Aufnahme von Stromspannungskurven; RSE/AE = Rotierende Scheibenelektrode/Arbeitselektrode; BE = Bezugs- elektrode; GE = Gegenelektrode

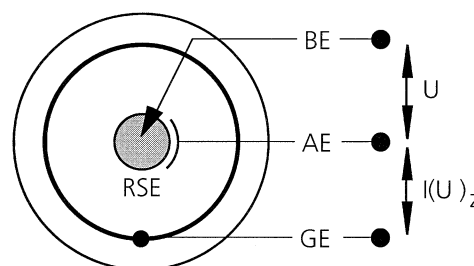


Abb. 2: Anschlußschema einer elektrochemischen Meßzelle mit Dreielektrodenanordnung

findet noch keine elektrochemische Reaktion statt. Das Potential wird langsam in negative Richtung verschoben; bei -1560 mV beginnt eine erste Zinkabscheidung. Man erkennt einen kleinen Peak, der die Ausbildung einer geschlossenen Zinkdeckschicht aus wenigen Atomlagen anzeigt. Die Zusätze beginnen nun

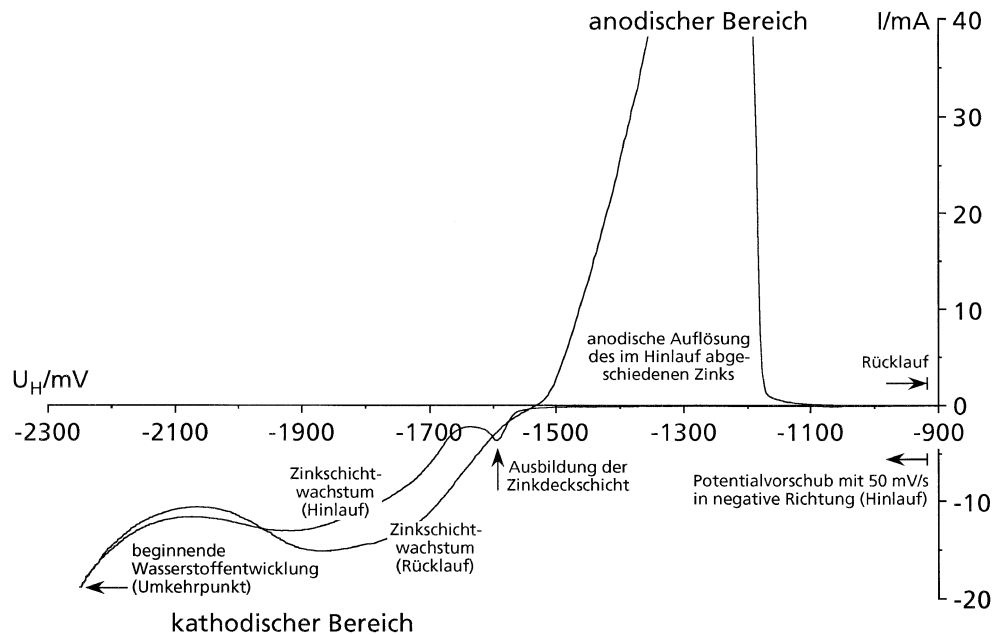


Abb. 3: Zyklische Stromspannungskurve an einer rotierenden Scheibenelektrode, 50 mV/s, 1600 U/min, in einem cyanidfreien alkalischen Glanzzinkelektrolyten: Grundwerte: 10 g/l Zink, 170 g/l Kaliumhydroxid, 50 g/l Kaliumcarbonat, Additive: 10 ml/l Grundzusatz, 2 ml/l Glanzzusatz, 10 ml/l Reinigungslösung

zu wirken, und die Abscheidung Zink auf Zink wird inhibiert. Mit zunehmendem negativen Potential steigt der Strom dann langsam wieder an und bleibt schließlich relativ konstant, bis bei etwa -2200 mV die zusätzliche Wasserstoffentwicklung einsetzt. Der Potentialdurchlauf wird sodann umgekehrt; im Rücklauf ist der Stromverlauf ähnlich wie beim Hinlauf. Diese Kurvenform ist charakteristisch für die Art und Menge des verwendeten Zusatzsystems. Jenseits von -1550 mV wechselt der Strom in den anodischen Bereich, d.h. das zuvor abgeschiedene Zink löst sich auf. Am Ende ist die rotierende Goldscheibe wieder blank und steht ohne weitere Behandlung für die nächste Messung zur Verfügung.

Die Stromspannungskurve enthält alle Informationen (Metallverteilung, Stromausbeute, Anbrennungsgrenze, Glanzgrad), die auch ein Hull-Zellenblech enthält, allerdings in mathematisch auswertbarer Form. Dieser Informationsgehalt läßt sich durch Vergleich mit der Soll-Stromspannungskurve erschließen.

2.3 Automatisierung

Ähnlich wie bei der normalen Hull-Zellenuntersuchung, bei der durch Testdosierungen

und Vergleich der erhaltenen Hull-Zellenbleche festgestellt wird, ob und wieviel Additive benötigt werden, funktioniert auch die Untersuchung und die Einstellung des Elektrolyten auf der Basis von Stromspannungskurven.

Zunächst wird eine Ist-Kurve des Elektrolyten aufgenommen und mit der für das Verfahren charakteristischen Soll-Stromspannungskurve, die im Computer gespeichert ist, verglichen. Wird eine Abweichung festgestellt, erfolgt eine erste Testdosierung, die Stromspannungskurve wird neu gemessen und wieder verglichen. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis die Meßkurve durch geeignete Dosierung der Additive nur noch minimal von der Sollkurve abweicht.

Ein Computerprogramm steuert die gesamte Messung, die Befüllung und Leerung der Zelle, die Testdosierung der Additive, führt den Soll-Ist-Vergleich durch, rechnet schließlich das Untersuchungsergebnis auf das Gesamtvolumen des Elektrolyten um und gibt einen entsprechenden Befehl an die Dosierpumpen.

Der Untersuchungs-/Einstellungszyklus wird in regelmäßigen Zeitabständen, die sich nach



Abb. 4: Der Zink-Operator
Elektrochemische automatische Prozeßregelung
für hierzu geeignete cyanidfreie alkalische Zinkelektrolyte

dem Durchsatz in der galvanischen Anlage richten, automatisch wiederholt. Das System gewährleistet auf diese Weise eine optimale Zusatzdosierung sowohl im kontinuierlichen Betrieb als auch beim Anfahren einer Anlage. Störungen, z.B. durch eingetragene Fremdstoffe, kann dieses System zwar nicht beheben, es gibt jedoch frühzeitig eine Warnmel-

dung ab, ermöglicht damit sofortige Gegenmaßnahmen und verringert so die Stillstandzeiten einer Anlage.

Die Stromspannungskurven liegen in digitaler Form vor. Optional können sie bei Störungen zwecks Ferndiagnose per Datenfernübertragung zur Fachfirma übertragen werden.

3 Zink-Operator

Als erste praktische Anwendung der in Absatz 2 allgemein und eher theoretisch beschriebenen Methode des *elektronischen Hull-Zellenbleches* zur Dosierung von Elektrolytbestandteilen wurde ein *Zink-Operator* für die cyanidfreie alkalische Verzinkung entwickelt. Der Zink-Operator (Abb. 4) besteht im wesentlichen aus folgenden Elementen:

- Einer Meßzelle (Abb. 1), in der die Probeabscheidungen erfolgen, mit Magnetventilen und Microdosiereinrichtungen;
- Einem Potentiostaten, mit dem während der Abscheidung die Stromspannungskurven aufgenommen werden;
- Einem Computer für die gesamte Steuerung und die mathematische Auswertung der erhaltenen Daten.

Ein speziell für den Zink-Operator geschriebenes Programm errechnet die Abweichung des Ist-Zustandes vom vorher für das Verfahren (und ggf. die spezielle Anwendung) ermittelten und eingespeicherten Sollzustand und steuert die Dosierpumpen für die organischen Additive an. Optional kann zur weiteren Kontrolle im Zink-Operator zusätzlich noch ein Ampèrestundenzähler enthalten sein, so daß es möglich ist, die Basisdosierung wie üblich ampèrestundenabhängig durchzuführen und nur die notwendigen Korrekturen dieser Dosierung mittels Elektrochemie vorzunehmen.

Ein additivfreier Elektrolyt kann innerhalb weniger Meßzyklen auf exakt die Sollkurve gebracht werden. Im allgemeinen erfolgt dies innerhalb von nur vier Zyklen, entsprechend einem Zeitaufwand von etwa 20 bis 30 Minuten.

Zusätzlich kann der Zink-Operator die Dosierpumpe des Zinklöseabteils [2-4] ansteuern. Als Basis hierfür dient ein bestimmtes Signal in der Stromspannungskurve (Abb. 3), das proportional zum Zinkgehalt des Elektrolyten ist. Der Zinkgehalt wird auf diese Weise automatisch geregelt. Ferner wird sogar flüssige

Natron- bzw. Kalilauge anhand der Elektrolytleitfähigkeit dosiert, die im Falle des cyanidfreien alkalischen Elektrolyten im wesentlichen eine Funktion der Alkalität ist. In Wirklichkeit kommt es nicht auf eine bestimmte Konzentration an NaOH oder KOH an, sondern, gerade auch in Gegenwart von Carbonat, nur auf die Leitfähigkeit. Damit ist der Zink-Operator in der Lage, alle regulären Badbestandteile eines cyanidfreien alkalischen Zinkelektrolyten, also Additive, Zink- sowie NaOH bzw. KOH-Gehalt, automatisch und kontinuierlich zu steuern.

Zink-Operatoren wurden bereits in zwei Gestellanlagen (3000 und 24000 l) installiert. In einem Fall wird nur die Dosierung der organischen Zusätze, im anderen Fall auch der Zinkgehalt gesteuert. Alle Vorgänge werden protokolliert und ausgedruckt, so daß eine ständige Dokumentation des tatsächlichen Zustandes des Arbeitselektrolyten z.B. für die Qualitätssicherung zur Verfügung steht.

Literatur

- [1] Hauser, S. und Reich, A.: Prozeßtechnik und Automatisierung, Metalloberfläche 53 (1999) 4, Seite 36-41
- [2] Jansen R. und Preikschat, P.: Cyanidfreie alkalische Verzinkung - Neue Konzepte, Metalloberfläche 51 (1997) 6, S. 430-434
- [3] Ludwig, R. und Holland, R.: Zinc Generator Tanks for the Alkaline Cyanide-Free Zinc Plater, Metal Finishing (1998) 6, S. 106-112
- [4] Jansen, R. und Preikschat, P.: Metalle schneller auflösen, Metalloberfläche 53 (1999) 1, S. 37-39

4 Ausblick

Das Prinzip des Zink-Operators, also die automatische elektrochemische Prozeßregelung, kann auf alle (anorganisch) einfach zusammengesetzten Elektrolyte mit ausreichend hoher Stromausbeute übertragen werden. Dies könnten beispielsweise saure Kupfer-, Nickelsulfamat- und Zinksulfatelektrolyte sein, denn sie enthalten nur ein Metall und nur ein Leitsalz. Was die organischen Zusätze angeht, kann das System im Prinzip beliebig komplex sein. Ein möglicher *Kupfer-* oder *Nickel-Operator* beispielsweise würde jedoch ein eigenes Computerprogramm sowie ein auf das Verfahren angepaßtes Zell- und Dosiersystem benötigen.

Legierungssysteme (Messing, Zink/Nickel, Zink/Eisen), cyanidische (Kupfer, Bronze) und Mischsalzelektrolyte (Watt'sches Nickel) sowie Elektrolyte mit relativ niedriger Stromausbeute (Chrom) bedürften vermutlich weiterer in das Gerät integrierter Messungen bzw. auch anderer Materialien.

Honoraranspruch aus Beratungsvertrag

Vielfach sind besondere Erfahrungen gefragt, ohne daß unbedingt Veranlassung besteht, deshalb einen Fachmann dauernd zu beschäftigen. Dann kommt der Abschluß eines Beratungsvertrages in Frage. Gegebenenfalls wird meistens vereinbart, daß der Fachmann bestimmte Leistungen zu erbringen hat, während das Unternehmen sich zur Zahlung eines Honorars verpflichtet. Eine Verpflichtung zur Zahlung des Honorars besteht natürlich nur dann, wenn der Fachmann auch tatsächlich die vertraglich geschuldeten Leistungen erbracht hat, es sei denn, es wäre vereinbart worden, die Zahlungspflicht des Unternehmens würde ohne weiteres bestehen und die Leistungen des Fachmanns müßten abgerufen werden. Für den Regelfall schuldet der Fachmann aber die versprochenen Dienste. Findet dann die Zahlung des Honorars nicht statt, ist es seine Sache zu beweisen, daß er die geschuldeten Leistungen erbracht hat. Das betrifft zum einen die Frage, was Gegenstand seiner Verpflichtungen war. Zum anderen muß der Fachmann aufzeigen und belegen, daß er die vertraglich geschuldeten Leistungen auch erbracht oder zumindest angeboten hat.

Nach dem Urteil des *Oberlandesgerichts Koblenz* vom 4.5.1998 - 5 U 1494/97- muß der Fachmann Angaben dazu machen, was Gegenstand der vertraglichen Leistungspflicht war. Es reicht nicht aus, nur zu behaupten, man wäre Berater gewesen und hätte auf Abruf zur Verfügung stehen sollen. Selbst wenn der Vertragsgegenstand dadurch hinreichend präzisiert wäre, bliebe unsicher, ob und gegebenenfalls in welchem Maße der Fachmann innerhalb des ihm zugegebenen Aufgabenbereichs tätig wurde. In dem konkreten Fall ging die Vereinbarung also dahin, daß das Honorar nicht unabhängig von der Leistung gezahlt werden sollte, d.h. nicht nur für die Bereitschaft des Fachmanns zur Beratung.

Erst recht ist eine Konkretisierung der Leistungen durch den Fachmann geboten, wenn er nicht nur Rat erteilt, sondern im Betriebsablauf tatsächlich tätig geworden sein will. Es muß dann aufgelistet werden, welche Tätigkeiten in welchem Umfang entfaltet worden sind.

Sowohl dem Fachmann als auch dem Unternehmen, das seine Leistungen in Anspruch nimmt, ist zu empfehlen, die Einzelheiten vertraglich zu regeln.

-Dr. tt-