

SCHRIFTENREIHE GALVANOTECHNIK
UND OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Hull-Zelle
zur Untersuchung von galvanischen Elektrolyten

Dr. C. Andrle, T. W. Jelinek und Mitautoren

1. Auflage mit 140 Abbildungen
und 17 Tabellen

Fachverlag für
• Oberflächentechnik – Galvanotechnik
• Produktion von Leiterplatten
und Systemen
(Baugruppentechnik)

EUGEN G.
LEUZE
VERLAG

105 JAHRE 1902 – 2007

BAD SAULGAU
GERMANY

Vorwort

Die Hull-Zelle hat sich seit vielen Jahren als einfaches und dabei außerordentlich vielseitiges Werkzeug bei der Entwicklung und Kontrolle galvanischer Verfahren bewährt. Durch die Möglichkeit, sowohl in ihrer klassischen als auch vielseitig modifizierbaren Auslegung Vorgänge der elektrolytischen Metallabscheidung unter praxisnahen Bedingungen zu simulieren, wird ihre Bedeutung weiter zunehmen.

Der Entwicklungsstand der Galvanotechnik mit seinem Verständnis für die Einflüsse von Elektrolytchemie und Abscheidungsparameter gestattet es heute immer präziser, Schichten mit genau definierten Eigenschaften in mit hoher Effizienz arbeitenden Elektrolyten abzuscheiden. Ausgeklügelte Untersuchungs- und Prüfverfahren bilden die Voraussetzung, hohe und gleichbleibende Qualität unter den Bedingungen der erwünschten maximalen Prozessfähigkeit zu gewährleisten. Trotzdem bleibt die labormäßige Simulation der Verfahren in der Hull- und anderen von ihr abgeleiteten Elektrolyse-Zellen auch weiterhin unverzichtbar, um die durch vielerlei Umstände gerade in der heutigen Zeit oft sehr variablen und komplexen Produktionsbedingungen berücksichtigen zu können.

Diese wohl in den meisten galvanischen Firmen und Betrieben durchgeföhrten Untersuchungen soll, auch einem mehrfachen geäußerten Wunsch aus der Leserschaft folgend, das vorliegende Praxis-Buch unterstützen. Neben Hinweisen für die Durchführung ist es gelungen, praktische Hull-Zellen-Untersuchungen am Beispiel der wichtigsten galvanischen Verfahren darzustellen. Dabei war zu berücksichtigen, dass bis auf wenige Ausnahmen, überall bei Fachfirmen entwickelte und kommerziell erhältliche Verfahren eingesetzt werden. Dem Umstand, dass die vor allem wichtigen Elektrolytzusätze in aller Regel allgemeine Bezeichnungen haben und die chemische Zusammensetzung nicht bekannt gegeben wird (was ohnehin meist nur Verwirrung stiften würde), wurde dadurch Rechnung getragen, dass alle beschriebenen, z.T. recht aufwändigen Untersuchungen speziell für die Zwecke dieses Buches durchgefördert wurden. Alle Angaben konnten auf diese Weise nicht nur mit Bildern der Hull-Zellen-Bleche unterlegt werden, sondern enthalten auch ausführliche Beschreibungen von Wirkungen der Chemie, Parameter und ihren Zusammenhängen. Vor allem durch das letztere wird es möglich, die Ergebnisse der Untersuchungen, die verständlicherweise jeweils nur mit Verfahren von einer Fachfirma durchgefördert werden konnten, auch allgemein zu nutzen. Zusätzliche Details können den Büchern dieses Verlages zu den einzelnen Schichtmetallen entnommen werden.

Der mühsamen Arbeit, zuerst die Unterlagen und dann das Buch selbst zu realisieren, unterzogen sich *Dr. Claudia Andrle* und der Unterzeichnende. Der Dank des Verlages gebührt besonders Frau *Dr. Andrle* sowie den Mitauteuren, welche die Kapitel über die einzelnen

Schichtmetalle bearbeitet haben, konkret *Wolfgang Dahms* (Nickel und Kupfer), *Dieter Golze* (Chrom), *Dr. Manfred Jordan* (Zinn), *Dr. Robert Rüther* (Silber, Gold und Palladium), *Thomas Frey* und *Markus Kögel* (Silber), *Dr. Birgit Sonntag* (Zink) und *Dr. Helmut Tannenberger* (RZH-Zelle). Bedanken möchten wir uns auch bei der Firma *Atotech GmbH* in Berlin, die die Untersuchungen in ihren Laboratorien ermöglichte.

Dem Buch ist auf dem Weg der Wunsch zu geben, es möge seine Aufgabe bei der praxis-unterstützenden Nutzung der Untersuchung in der Hull- und anderen Zellen erfüllen. Den Nutzern dieses Buches die Bitte, uns ihre Erfahrungen und Wünsche für eine zukünftige Erweiterung der Ausführungen mitzuteilen.

Im Herbst 2006
Thomas W. Jelinek

Die Autoren dieses Buches

Dr. Claudia Andrlé, Berlin
Wolfgang Dahms, Berlin
Thomas Frey, Pforzheim
Dieter Golze, Berlin
Thomas W. Jelinek, Steinheim/Murr
Dr. Manfred Jordan, Geislingen/Steige
Markus Kögel, Pforzheim
Dr. Robert Rüther, Berlin
Dr. Birgit Sonntag, Berlin
Dr. Helmut Tannenberger, St. Croix / Schweiz

Hinweis zur Verwendung des Formelzeichens für Stromdichte

In der Technik ist die Stromdichte mit verschiedenen Formelzeichen belegt. Die Norm zur Regelung von Formelzeichen (DIN 1304) lässt mehrere Formelzeichen zu. In der Galvanotechnik wird in den meisten Fällen das Kurzzeichen i für Stromdichte und I für Strom verwendet. Daneben wird die Stromdichte häufig mit dem Buchstabe j abgekürzt. In der DIN 50957, die die Verwendung der Hull-Zelle beschreibt, findet sich zudem die Abkürzung S_x für örtliche Stromdichte.

Aus Gründen der Einheitlichkeit und zum besseren Verständnis wird im vorliegenden Buch durchgängig für die **Stromdichte** das Formelzeichen i (mit entsprechenden Indizes) verwendet.

1

Die Hull-Zelle und ihre Anwendung in der Galvanotechnik

1.1

Einführung

1.1.1

Industrielle Aspekte elektrochemischer Verfahren in der Metallbearbeitung

Die Anwendungen elektrochemischer Prozesse in der modernen metallverarbeitenden und bearbeitenden Industrie werden immer zahlreicher. Von der Oberflächenbehandlung bis zur Mikrofabrikation gibt es immer mehr elektrochemische Verfahren, die großtechnisch eingesetzt werden und daher auch alle Aspekte industrieller Technologien erfüllen müssen.

Eine der wichtigsten Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung elektrochemischer Fertigungsverfahren liegt bei der Überwachung von Konstanz und Reproduzierbarkeit der eigentlichen Reaktionsprozesse, beispielsweise der elektrochemischen Abscheidung oder der selektiven Metallablösung bei der anodischen Mikrobearbeitung. Eigenschaften, die heute in der Qualitätssicherung unter anderem mit den Begriffen *Prozessfähigkeit* und *beherrschte Prozesse* definiert werden.

Zur Erfüllung dieser Aufgabe verlangt die industrielle Elektrochemie vor allem nach einer exakten Kontrolle der Arbeitsbedingungen, unter anderem einschließlich der Elektrolytzusammensetzung, der Potentialverteilung und der Hydrodynamik. Weiterhin benötigt man ein gutes Verständnis der prinzipiellen Strom- und Spannungsverteilung in den Elektrolyten und der Einflüsse der Arbeitsparameter insbesondere unter Praxisbedingungen. Hier erweist sich neben analytischen und physikalischen Untersuchungs- und Prüfmethoden besonders die Simulation der elektrochemischen Prozesse in kleinen Labor-Elektrolysezellen, konkret in der hier beschriebenen Hull-Zelle als effektive Untersuchungsmethode.

1.1.2

Qualitätsfaktoren der galvanischen Metallabscheidung

Bei der galvanischen Metallabscheidung taucht der zu beschichtende Gegenstand in eine Elektrolytlösung geeigneter Zusammensetzung. Durch seine Schaltung als Kathode in einem externen, von einer äußeren Stromquelle gespeisten Stromkreis findet bei geeigneten Bedingungen an seiner Oberfläche die Abscheidung des gewünschten Schichtmetalls beziehungsweise der gewünschten Legierung in Form einer Schicht statt. Die Qualität des abgeschiedenen Überzugs, das heißt seine Zusammensetzung, Dicke, Gleichmäßigkeit sowie andere Eigenschaften hängen dabei im Wesentlichen von der Elektrolytzusammensetzung

und den Abscheidungsbedingungen ab. Besonders die Elektrolytzusammensetzung und die Stromparameter sind wichtige Qualitätsfaktoren, die mit Hilfe geeigneter Untersuchungsmethoden überwacht werden müssen, um die Qualität eines Überzugs zu gewährleisten.

Die Bedeutung der Elektrolytzusammensetzung beruht darauf, dass jede der Chemikalien, die in einem galvanischen Elektrolyten gelöst sind, einen bestimmten Einfluss auf die Eigenschaften des Elektrolyten selbst und des erzeugten Metallniederschlages hat. Damit dies in der gewünschten Form erfolgt, muss sich die Konzentration der Elektrolytbestandteile innerhalb bestimmter Grenzen bewegen. Für die analytische Kontrolle der Konzentration der Metall- und Leit- sowie anderer anorganischer Salze gibt es heute genügend geeignete Analysenmethoden, die in jedem galvanischen Betrieb durchgeführt werden können [1].

Die Mehrzahl der heute im Gebrauch befindlichen Elektrolyte enthält neben den anorganischen Bestandteilen noch Zusätze meist organischer Art, deren Aufgabe es ist, die Schichteigenschaften zusätzlich zu beeinflussen. Glanzbildung, Einebnung, Härte, Duktilität und Streufähigkeit sind nur einige Beispiele solcher Eigenschaften, die mittels solcher Elektrolytzusätze gesteuert werden. Diese Zusätze wirken nur dann optimal, wenn sie in einer bestimmten Konzentration und Zusammensetzung eingesetzt werden. Ihre Überwachung mittels analytischer Methoden stößt auf die Schwierigkeit, dass ihre Zusammensetzung dem galvanischen Betrieb, aus patentrechtlichen und anderen Gründen, meist nicht bekannt gegeben wird. Auch sind analytische Verfahren zur Bestimmung solcher Stoffe verhältnismäßig kompliziert oder erfordern meist eine spezielle Gerätetechnik. Beides ist in einem galvanischen Betrieb in der Regel nicht praktikabel. In einigen Fällen werden zwar vom Lieferanten dieser Zusätze Verfahren bekannt gegeben, mit denen indirekt auf ihre Konzentration oder Zusammensetzung geschlossen werden kann, ihre Anwendbarkeit stößt oft jedoch auf Grenzen.

Problematisch ist auch die analytische Überwachung der sogenannten Elektrolytverunreinigungen. Im Verlaufe des Betriebs gelangen in die Elektrolyte metallische, organische oder andere Verunreinigungen, die sich mit der Zeit in ihm anreichern. Nach Erreichen einer bestimmten Konzentration können sie die Schichteigenschaften negativ beeinflussen. Die analytische Bestimmung der meist in kleinen Mengen vorhandenen Verunreinigungen ist sehr aufwendig und führt oft nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Neben der Elektrolytzusammensetzung (und den Elektrolytverunreinigungen) sind die schon genannten Abscheidungsparameter weitere wichtige Faktoren, welche die Schichteigenschaften beeinflussen. Zu ihnen gehören unter anderem die Stromdichte, Temperatur, Elektrolytbewegung, eventuell die Badspannung und Stromart. Ihre optimalen Werte beziehungsweise Bereiche werden zwar in aller Regel vom Verfahrenslieferanten festgelegt, oft erweist es sich jedoch als notwendig, sie für die konkreten Betriebsbedingungen zu optimieren.

Besonders die in letzter Zeit vehement steigenden Ansprüche an die Prozessfähigkeit eingesetzter Verfahren und die präzise Reproduzierbarkeit von Schichten und ihren Eigenschaften machen es deshalb notwendig, die Optimierung der Verfahren unter solchen Untersuchungsbedingungen vorzunehmen, die den jeweiligen Praxisverhältnissen möglichst weitgehend entsprechen. Es ist verständlicherweise meist nicht, oder nur in besonderen Fällen möglich, die dazu notwendigen Untersuchungen unmittelbar in Betriebseinrichtungen oder -behältern durchzuführen. Deshalb stellen Laboreinrichtungen, die eine Simu-

lation der Betriebsbedingungen im kleinen Maßstab und damit die praktische Erprobung galvanischer Verfahren gestatten, ein wichtiges Hilfsmittel der Qualitätssicherung dar. Die Hull-Zelle in ihrer Original- sowie in den zahlreichen modifizierten Formen, gehören zu den bekanntesten Einrichtungen dieser Art. Sie ist deshalb ein wichtiges Werkzeug in der Qualitätssicherung galvanischer Verfahren.

1.1.3 Prinzip und Anwendung der Untersuchung mit der Hull-Zelle

Die Bezeichnung Hull-Zelle geht auf den Amerikaner *R. O. Hull* zurück, der in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts eine kleine transportable Elektrolyse-Zelle beschrieb, mit der sich galvanische Elektrolyte schnell und unter praxisnahen Bedingungen untersuchen lassen [2]. Ihre Anwendung hat sich nicht nur wegen ihrer Aussagekraft und einfachen Durchführung, sondern auch wegen der Möglichkeit, die jeweiligen Praxisverhältnisse im kleinen Maßstab zu simulieren, inzwischen in der Praxis weitgehend durchgesetzt. Seit 1963 sind Hull-Zellen-Untersuchungen auch in Deutschland genormt, um die Bauformen der Zellen zu standardisieren und die Versuche vergleichbar zu machen. Dies trug entscheidend dazu bei, dass sich die 250 ml Hull-Zelle und die 1000 ml Hull-Zelle in der Praxis durchgesetzt haben, wobei in Laboratorien die kleinere Zelle bevorzugt wird, weil sie leichter zu handhaben ist und weniger Elektrolytvolumen benötigt. Der Vorteil der 1000 ml Zelle liegt allerdings in der größeren Temperaturstabilität bei Versuchen mit höheren Zellströmen [3].

Die Untersuchung in einer solchen, in *Kapitel 2* detailliert beschriebenen Hull-Zelle ermöglicht es, den Prozess der elektrochemischen Abscheidung in einem einzigen Versuch nicht nur bei einer ganz bestimmten Stromdichte, sondern in einem weiten Stromdichtebereich gleichzeitig zu untersuchen. Bewirkt wird dies durch den charakteristischen Aufbau der Zelle, bei dem zwei Plättenelektroden, die Kathode und die Anode, nicht parallel, sondern schräg zueinander angeordnet sind. Durch die unterschiedlichen Abstände zur Anode variiert der Strom entlang der Kathode, so dass die Abscheidung auf ihr mit vom Ausgangspunkt kontinuierlich ansteigender Stromdichte erfolgt. Stellt die Kathode das zu beschichtende Prüfblech dar, so kann man die Qualität des Überzugs entlang des Prüfbleches über einen bestimmten und einstellbaren Stromdichtebereich, d.h. in Abhängigkeit von der Stromdichte verfolgen.

Es ist bei der Hull-Zellen-Prüfung also möglich, systematisch alle Stromdichtebereiche zu erfassen, die beim Galvanisieren stark profilerter Werkstücke auftreten. Aus dem Aussehen eines mit einer bestimmten Durchschnittstromdichte galvanisierten Normbleches kann man auf die Abhängigkeit der Niederschlagsform von der theoretisch errechenbaren Stromdichte schließen. Ähnlich lassen sich die Breite des Glanzbereiches oder die an bestimmten Stellen bei bestimmten Temperaturen herrschenden Stromdichten bestimmen.

Die Möglichkeiten, den Einfluss von Elektrolytzusammensetzung, Arbeits- und Abscheidungsparametern und ihrer Änderungen nicht nur auf die Eigenschaften der Schichten, sondern auch auf die Elektrolyteigenschaften zu untersuchen, hat dazu geführt, dass Hull-Zellen heute in den verschiedensten Bereichen der Galvanotechnik Anwendung finden. Besonders effektiv kann die Hull-Zellen-Prüfung genutzt werden, wenn sie optimal in den aus-

mehreren Methoden bestehenden Überwachungsablauf eingebaut wird. Die nachstehende Aufzählung soll ohne Anspruch auf Vollständigkeit die zahlreichen Möglichkeiten zumindest illustrieren, in denen die Hull-Zelle als wirksames Werkzeug bei der Untersuchung galvanischer Elektrolyte eingesetzt werden kann:

- Entwicklung galvanischer Elektrolyte;
- Untersuchung des Einflusses von Elektrolytbestandteilen, Abscheidungsparametern, Verunreinigungen unter anderem auf die Elektrolyteigenschaften Stromausbeute, Glanzbereich und Streuung sowie die Eigenschaften Glanz, nutzbare Stromdichtebereiche und Oberflächentopographie;
- Festlegung und Prozesskontrolle für bestimmte betriebliche Verfahren, wie zum Beispiel die Bestimmung der optimalen Konzentrationen von Elektrolytbestandteilen und Zusätzen oder des Dosierregimes;
- Elektrolytüberwachung zur Prozesssicherung beispielsweise der optimalen Streufähigkeit;
- Kontrolle der Schichteigenschaften wie Metallverteilung, Glanz, Rauheit, Schichtdicke und Legierungszusammensetzung;
- Einstellung von gereinigten Elektrolyten, beispielsweise nach einer Aktivkohlebehandlung.

Beurteilungskriterien bei diesen Untersuchungen sind in erster Reihe das optische Aussehen (*Kapitel 2.3*) der Probebleche. Es können aber auch physikalische Schichteigenschaften wie beispielsweise Haftfestigkeit oder Duktilität durch die Biegeprobe beurteilt werden. Auch die Messung der Schichtdicke und ihre Verteilung kann durch Messen über das gesamte Blech etwa mittels des Röntgenfluoreszenzverfahrens erfolgen.

So deutet beispielsweise eine ungleichmäßige Glanzbildung nicht nur auf einen Mangel oder Überschuss an Glanzzusatz hin, sondern kann auch damit zusammenhängen, dass die Sollwerte der Chemikalien nicht innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegen. Wird anhand einer analytischen Untersuchung die Chemikalienzusammensetzung optimiert und zeigt eine daraufhin erneut durchgeführte Hull-Zellen-Prüfung keine Verbesserung des Glanzes, deutet dies eventuell auf vorhandene organische Verunreinigungen, die matte Flecken oder Schleier verursachen können, hin. Eine der Möglichkeiten zur Abhilfe ist in diesem Falle eine Aktivkohlereinigung oder, bei Nickelelektrolyten, eine elektrolytische Selektivreinigung.

Als ein wichtiger Vorteil der Hull-Zelle kann die Möglichkeit angesehen werden, aus der Art der Abscheidung auf fehlende Grundansatzkomponenten, das heißt Salze zu schließen. So führt ein Mangel an Metall oder Borsäure im Nickelelektrolyt zu Anbrennungen im Bereich hoher Stromdichten. Bei Glanzelektrolyten relativiert sich diese Aussage dadurch, dass zu ähnlichen Fehlern auch ein Überschuss an Glanzzusatz führen kann. Um welche dieser Ursachen es geht, kann letztendlich nur anhand einer Analyse entschieden werden.

Bei der Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten darf auch die Vielseitigkeit der Hull-Zelle nicht außer acht gelassen werden. Sie eignet sich nicht nur zur Untersuchung galvanischer Elektrolyte, sondern auch zum Prüfen von Prozessen, die auf der elektrochemischen Abtragung beruhen. Ein Beispiel sind Elektrolyte zum elektrochemischen Polieren. Anders als beim Galvanisieren wird hier das Metall nicht abgeschieden, sondern anodisch aufge-

2

Die stationäre Hull-Zelle

2.1

Aufbau und Betrieb einer stationären Platten-Hull-Zelle

2.1.1

Ausführungen und Material

Hull-Zellen mit stationären Plattenelektroden sind eigentlich kleine, transportable Elektrolysezellen. In Deutschland sind in der DIN 50957 zwei Ausführungen mit dem Inhalt 250 ml und 1000 ml genormt [1]. Die Abmessungen sind in Abbildung 1 dargestellt, die Maße für die 1000 ml Zelle stehen jeweils in der Klammer. Zulässig sind Maßabweichungen von ± 1 mm, Eckenradien von 2 mm sind gestattet. Soll das Befüllen ohne Messbecher erfolgen, ist es zweckmäßig, die Zelle mit einer Füllmarke zu versehen. Das erleichtert auch das Nachfüllen beim Ersatz von Ausschleppverlusten.

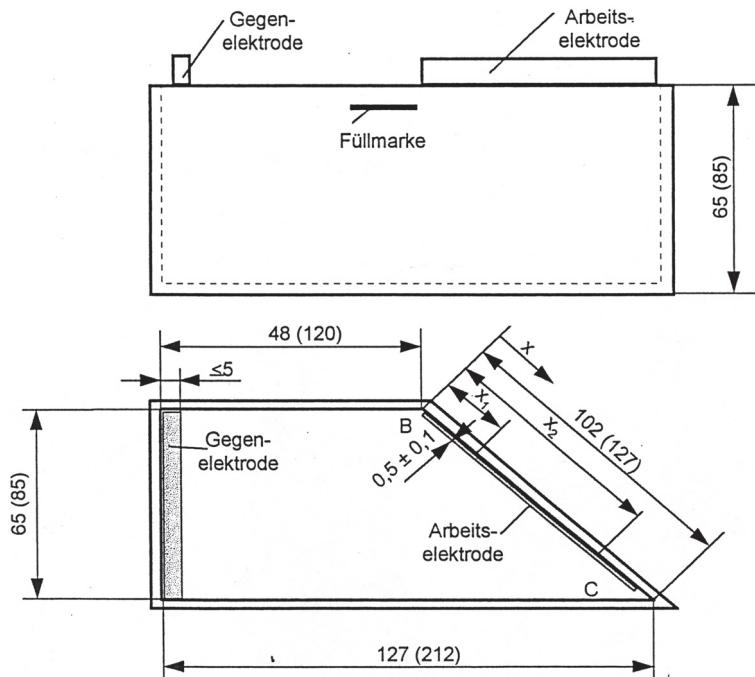


Abb. 1: Abmessungen der Hull-Zelle nach DIN 50957
(Maße in der Klammer gelten für die 1000 ml Zelle)

In den USA werden meist Zellen der Größe 267, 534 und 1000 ml eingesetzt, was die Umrechnung in oz/gal beim Zusatz von Chemikalien erleichtert: 2 g in eine 267 ml Zelle oder 4 g in eine 534 ml Zelle entsprechen jeweils 1 oz/gal.

Hull-Zellen mit stationären Plattenelektroden werden von Fachfirmen in unterschiedlichen Ausführungen vertrieben. Beim Kauf oder der Fertigung einer solchen Zelle sind einige Dinge zu beachten. Beispielsweise muss das Material der Zelleninnenwände aus einem Werkstoff bestehen, der elektrisch nichtleitend ist und vom untersuchten Elektrolyten weder angegriffen noch aufgelöst wird. Letzteres ist besonders wichtig, weil schon geringe Verunreinigungen des Elektrolyten seine Eigenschaften und damit beispielsweise das Aussehen der abgeschiedenen Schicht beeinflussen können. Auch muss das Zellenmaterial ausreichend temperaturfest sein. Häufig sind Zellen aus *PVC* (Polyvinylchlorid) oder aus *PMMA* (Plexiglas = Polymethylmethacrylat) im Gebrauch. *PVC* ist gegenüber den meisten gebräuchlichen Elektrolyten resistent. Allerdings hat dieser Werkstoff den Nachteil, dass er bei Arbeitstemperaturen über 55 °C seine Festigkeit verliert, das heißt, dass Elektrolyte bei höheren Temperaturen nicht in *PVC*-Zellen untersucht werden können.

PMMA kann bis 70 °C verwendet werden und ermöglicht eine bessere Beobachtung der elektrochemischen Vorgänge. Allerdings werden Plexiglaszellen in der Regel geklebt, das heißt außer der Zellwände muss auch der Kleber elektrolytbeständig und temperaturfest sein. Sind auch *PMMA*-Zellen nicht einsetzbar, muss ein anderes Material gewählt werden, zum Beispiel *PP* (Polypropen), das im geschweißten Zustand bis 120 °C temperaturfest und gegenüber vielen Elektrolyten beständig ist.

Hull-Zellen aus Kunststoff werden in der Regel in verschiedenen Modifikationen angeboten, z.B. mit mechanischem Rührer oder Lufteinblasung, mit eingebautem Heizkörper oder zum Einhängen in den Betriebselektrolyten. Einige Beispiele zeigt Abbildung 2 [2].

Nachteilig beim Einsatz von Kunststoffen ist, dass sie die Wärme schlecht leiten, was eine Temperierung der Hull-Zelle erschwert. Das macht sich besonders bei Versuchen mit hohen Zellströmen bemerkbar. In solchen Fällen ist es ratsam, metallische Zellen einzusetzen, die an den Innenwänden nichtleitend (möglichst dünn) überzogen sind. Kommerziell erhältlich sind für solche Anwendungen Edelstahl- oder innengummiierte Zellen.

2.1.2 Anode

Wie Abbildung 1 zeigt, liegt die 64 beziehungsweise 85 mm breite Anode eng an der Zellwand an. Ihre Dicke darf 5 mm nicht überschreiten, während ihre Höhe den Badspiegel zweckmäßigerweise so weit überragt, dass man den elektrischen Anschluss bequem vornehmen kann. Der Anodenwerkstoff richtet sich nach dem zu untersuchenden Elektrolyten und ist in den Kapiteln über die einzelnen Untersuchungen aufgeführt. Bei den Untersuchungen einer Elektrolyttart sollte immer der gleiche Anodenwerkstoff verwendet werden, um den Einfluss von unterschiedlichen Werkstoffen auszuschalten. In der Praxis werden die Anoden meist in Filterpapier eingehüllt, bei gekauften Hull-Zellen werden oft Anodenbeutel mitgeliefert. Auch hier sollte man immer das gleiche Filtermaterial verwenden, um eventuelle Einflüsse unterschiedlichen Materials auszuschließen. Wenn dies nicht gesichert werden kann, ist es besser, mit unverpackten Anoden zu arbeiten und sie vor jedem Versuch in einem Entmetallisierungselektrolyten zu reinigen und zu aktivieren.

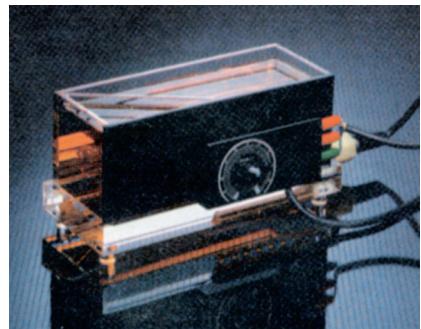
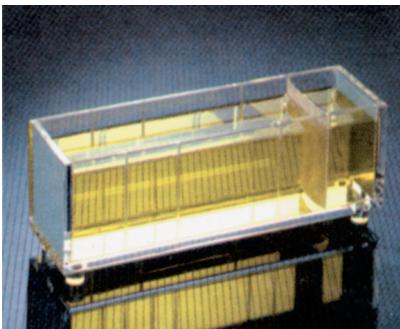
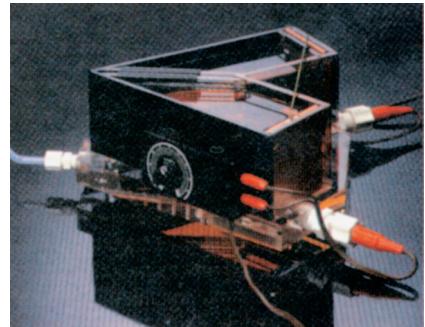
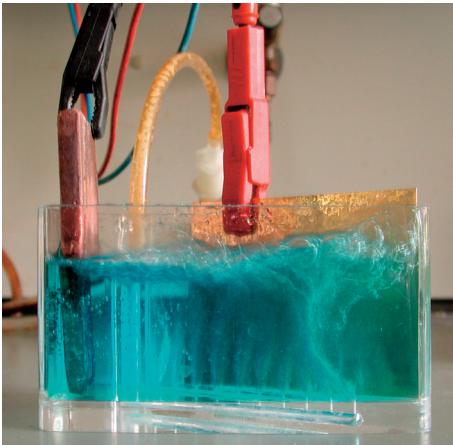


Abb. 2: Hull-Zellen aus Kunststoff [2]. Oben links: Hull-Zelle 267 ml aus Plexiglas ermöglicht die Beobachtung der Vorgänge auf der Kathode. Oben rechts: Kombinierte Hull-Zelle mit Lufteinblasrohr aus Titan zur Kontrolle von galvanischen Elektrolyten in der Leiterplattenfertigung. Unten rechts: Größere Hull-Zelle für 1000 ml mit Quarzheizstab und Lufteinblasung. Unten links: Haring-Blum-Zelle zum Vergleich; sie dient zur Bestimmung der Streufähigkeit von Elektrolyten und besteht aus Edelstahl mit Netzelektroden

2.1.3 Kathode

Auf der Kathode erscheint das auszuwertende Bild. Man sollte deshalb darauf achten, dass Werkstoff und Oberflächenvorbehandlung den Betriebsverhältnissen möglichst entsprechen. Kommt es lediglich auf die Beurteilung der Glanzbildung an, nimmt man üblicherweise poliertes Messing- oder Stahlblech. Manchmal ist es notwendig, die Streufähigkeit anhand des auf der Rückseite abgeschiedenen Niederschlags zu beurteilen. In so einem Falle sollte auch die Rückseite des Bleches poliert sein. Oft ist es auch üblich, beispielsweise bei der Untersuchung von Glanznickelektrolyten, polierte und vernickelte Messingbleche zu verwenden, die eine etwa um 10 % bessere Streuung zeigen als unvernickelte, so dass eine bessere Beurteilung möglich ist.

Wie in *Abbildung 1* gezeigt, liegt die Kathode an der 102 beziehungsweise 127 mm langen Zellenwand dicht und gleichmäßig an. Ihre Länge beträgt je nach Hull-Zellen-Art 100 beziehungsweise 125 mm. Die Höhe soll, wie schon bei der Anode beschrieben, den Behälterspiegel überragen und gestatten, den Strom bequem anzuschließen. Die Dicke sollte möglichst bei $0,5 \pm 0,1$ mm liegen. Das Blech kann jedoch auch 1 mm dick sein, vorausgesetzt, es liegt gut an der Zellenwand an.

Einwandfreies Entfetten und Dekapieren der Kathodenbleche ist eine wichtige Voraussetzung für die spätere exakte Auswertung. Die Oberfläche darf keine Flecken, Poren oder Anfressungen aufweisen. Derartige Fehler zeichnen sich auch im Niederschlag ab und können zu falschen Schlüssen führen. Abblätterungerscheinungen und schlechte Streuung sind oft auf ungenügende Entfettung zurückzuführen. Polierte Messingbleche werden zweckmäßigerweise zuerst in Trichlorethen (heute eher Aceton oder Ethanol) gewaschen, gut abgerieben, dann in einem alkalischen und danach in einem elektrolytischen Reiniger kathodisch behandelt. Nach Dekapieren in Salzsäure (1 : 1) oder Schwefelsäure (1 : 5) werden sie unmittelbar bei sofortiger Stromzufuhr in die Hull-Zelle eingehängt. Nicht polierte Messing- und Stahlbleche werden mit Bimsmehlbrei, einem Edelstahl- oder Topfreiniger abgerieben, alkalisch und elektrolytisch entfettet und dekapiert. Weitere Vorbehandlungsschritte sind bei den einzelnen Untersuchungen angemerkt.

2.1.4 Elektrische Schaltung und Stromversorgung der Platten-Hull-Zelle

2.1.4.1 Stromversorgung

Bei der Hull-Zellen-Prüfung werden die Elektroden leitend mit den Polen einer Gleichstromquelle verbunden. Die Restwelligkeit des gleichgerichteten Wechselstromes darf laut DIN 50957 nicht größer als 15 % sein. Bei speziellen Untersuchungen wie zum Beispiel von Glanzcadmiumüberzügen, muss die Restwelligkeit noch geringer sein. Bei heute gebräuchlichen Gleichrichtern und Labornetzgeräten lässt sich eine Restwelligkeit auch mit einem Oszilloskop kaum noch nachweisen.

Als Gleichstromquellen für die Hull-Zellen-Prüfung kommen insbesondere solche in Betracht, die in der Lage sind, einen konstanten Strom zu liefern. Dies ist deshalb wichtig, weil sich während des elektrochemischen Prozesses die Polarisation der Zelle ändert und der Widerstand des Elektrolyten variieren kann. Als Konstantstromquellen können sowohl stabilisierte Netzgeräte als auch Galvanostate oder galvanostatisch geschaltete Potentiostate eingesetzt werden. Nicht stabilisierte Netzgeräte müssten manuell nachgeführt werden, was ihren Einsatz erschwert.

Die Leistung der Netzgeräte muss ausreichend groß sein, um die gewünschten und benötigten Zellenströme einstellen zu können. Dafür dürften in der Regel Leistungen bis 500 Watt ausreichen. Außerdem sollte die Stromquelle einen Strom von 20 Ampere liefern können. Mit einem solchen Leistungsumfang ist es möglich, die üblichen Stromdichtebereiche für abscheidende und abtragende Prozesse zu überdecken. Werden lediglich geringere Zellenströme benötigt, so können auch leistungsschwächere Netzgeräte benutzt werden.

3 Die Hull-Zelle mit rotierender Zylinderelektrode (RZH-Zelle)

3.1 Einleitung

Die klassische Hull-Zelle ermöglicht es, mit einem einzigen Versuch Einblick in die Vorgänge der elektrolytischen Metallabscheidung über einen weiten Stromdichtebereich zu erhalten. Sie erlaubt jedoch nicht, den Einfluss der Elektrolyt- oder Warenbewegung auf die Qualität der galvanischen Metallabscheidung zu untersuchen oder auch nur zu berücksichtigen. Versuche, diesen Mangel zu beheben, wie zum Beispiel den Elektrolyt in der Zelle mittels eines Magnetrührers oder mittels Paddeln zu bewegen, ergeben im besten Falle qualitative Aussagen. Sie versagen jedoch vollkommen, wenn man quantitative Resultate über den Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen zu erhalten versucht, oder Hochgeschwindigkeitsabscheidungen sowie den Einfluss von Elektrolytkomponenten, die in geringer Konzentration vorliegen (Additive, Verunreinigungen), genauer untersuchen will.

In der Forschung erwies sich die rotierende Zylinderelektrode als geeignetes und praktisches Instrument, um den Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen, das heißt den Einfluss des Stofftransports auf die elektrolytische Metallabscheidung quantitativ zu berücksichtigen. Es lag daher nahe, die Hull-Zelle mit der rotierenden Zylinderelektrode zu kombinieren, um dem Galvanotechniker ein neues, aussagekräftiges Werkzeug zur Ermittlung von Produktionsparametern, zur Elektrolytanalyse und zur Prozesskontrolle zur Verfügung zu stellen.

Anfang der 90er Jahre wurden RZH-Zellen mit unterschiedlichem Design entwickelt. Die Arbeiten hierzu gehen hauptsächlich auf die Forschergruppen um *Kadija* [1] und *Landolt* [2] zurück. Von den verschiedenen vorgeschlagenen Ausführungsformen (rotierender Konus, rotierender Zylinder mit Anode und Kathode auf gleicher Achse, von einer Maske umgebener rotierender Zylinder und ähnliche) hat sich die von *Landolt* und *Madore* [2] vorgeschlagene Lösung als die günstigste und für die Praxis interessanteste erwiesen. Die Zelle dieser Ausführung ist quantitativ definiert, kann in ihren Abmaßen verändert werden, hat den entscheidenden Vorteil, als geschlossene Einheit ausgeführt werden zu können und damit eine einfache Handhabung zu gewährleisten. Im Folgenden werden sich daher die Ausführungen auf die von *Landolt* und *Madore* entwickelte Ausführungsform der RZH-Zelle konzentrieren. Die dargelegten allgemeinen Prinzipien sind jedoch für alle Formen von RZH-Zellen gültig.

3.2 Prinzipieller Aufbau der RZH-Zelle

Der prinzipielle Aufbau der *RZH-Zelle* gemäß der Ausführungsform von *D. Landolt* und *C. Madore* ist in *Abbildung 13, links*, dargestellt. Die Geometrie der Zellenanordnung innerhalb der Maske, charakterisiert durch die Größen r , h , b und c , beziehungsweise deren dimensionslose Form h/c , b/c und h/r , bestimmt die Verteilung der Primärstromdichte längs der Zylinderelektrode (*Abb. 13, rechts*).

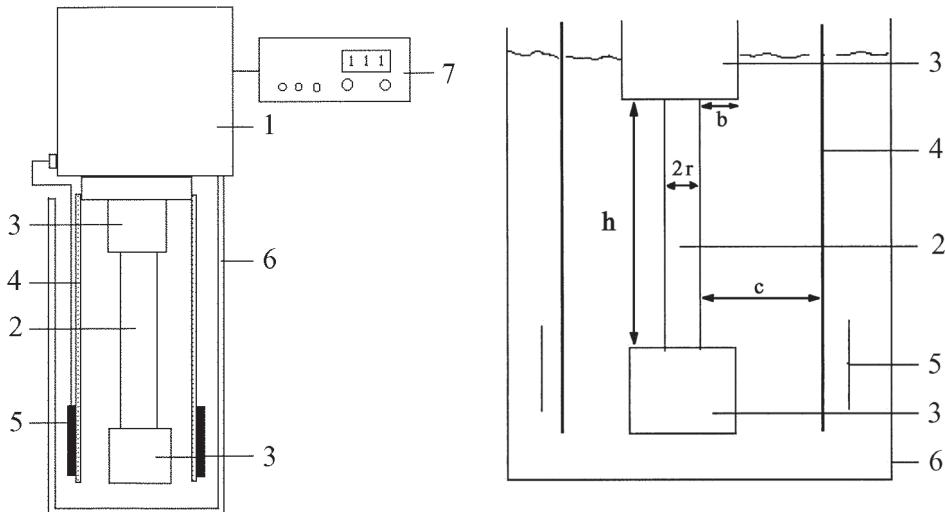


Abb. 13: Aufbau (links) und Geometrie (rechts) der RZH-Zelle gemäß der Ausführungsform von D. Landolt und C. Madore; 1 Antriebskopf, 2 rotierende Zylinderelektroden (Kathode), 3 Zylinder aus isolierendem Material, 4 Maske, 5 Gegenelektrode (Anode), 6 Elektrolytbehälter, 7 Speise- und Steuereinheit

Die *RZH-Zelle* besteht aus der Zelle selbst und einer Speise- und Steuereinheit. Die Speise- und Steuereinheit enthält die Versorgung und Regelung für den Motor, der die rotierende Zylinderelektrode antreibt, sowie häufig eine stabilisierte Stromquelle für den Zellenstrom und die Möglichkeit, die Zelle mit einer externen Versorgung zu verbinden.

Die Zelle selbst ist eine zylindrische Einheit, an deren oberem Ende sich der Antriebskopf (Motor) und die elektrischen Zuleitungen befinden, während im unteren Ende der Elektrolytbehälter und die eigentliche Elektrolysezelle angeordnet sind, die in den zu untersuchenden Elektrolyten eingetaucht wird. Die rotierende Zylinderelektrode (Kathode) ist an ihrem oberen und unteren Ende durch je einen Zylinder größeren Durchmessers aus einem isolierenden Material begrenzt. Konzentrisch um die Zylinderelektrode ist die zylinderförmige Maske aus einem isolierenden Material angebracht, die am unteren Ende offen ist. Die Gegenelektrode (Anode) ist außerhalb der Maske angeordnet. Die Stromdichte an der Zylinderelektrode ist damit am unteren Ende am höchsten und nimmt nach oben hin ab.

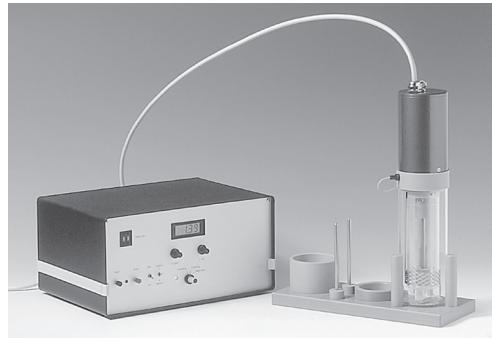


Abb. 14: Handelsübliche RZH-Zelle nach Landolt und Madore

Abbildung 14 zeigt eine im Handel erhältliche Version der RZH-Zelle in der Ausführungsform nach *Landolt und Madore*.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen [2] zeigen, dass die Verteilung der Primärstromdichte längs der Zylinderelektrode im Wesentlichen vom Parameter h/c bestimmt wird, während b/c und h/r weniger Einfluss haben. Die Lage der Anode außerhalb der Maske und die Form des Elektrolytbehälters haben keinen Einfluss auf die Verteilung der Primärstromdichte. Das ist für den praktischen Einsatz der RZH-Zelle von großem Vorteil, da somit die Wahl des Elektrolytbehälters keine Rolle spielt und die Zelle auch direkt in den Produktionselektrolyten getaucht werden kann.

Durch eine geeignete Wahl der Größen r , h , b und c kann die Verteilung der Primärstromdichte in weiten Grenzen gewählt werden. Um angenähert die gleiche Primärstromdichtenverteilung wie in der klassischen Hull-Zelle zu erhalten, müssen folgende Bedingungen eingehalten werden:

- $h/c \sim 3$ und
- $b/c > 0,3$.

Die Zylinderelektrode wird entweder als um eine Achse gerolltes Blech ausgeführt, oder aber als Stab. Die Ausführung als gerolltes Blech hat den Vorteil, dass man die Elektrode nach dem Versuch aufrollen und wie bei der klassischen Hull-Zelle untersuchen kann. Schwierigkeiten entstehen jedoch, wenn die abgeschiedene Schicht Spannungen erzeugt, die das Aufrollen erschweren, beziehungsweise zu Rissen in der Schicht oder gar zu deren Abplatzen führen. Für Elektrodendurchmesser von kleiner als 1 cm ist die Ausführung als gerolltes Blech praktisch nicht möglich. Die stabförmige Elektrode vermeidet diese Nachteile. Bei einem Durchmesser von zum Beispiel 6 mm bietet die Auswertung (wie visuelle Beurteilung, Schichtdickenmessung oder Legierungszusammensetzung) praktisch keine Schwierigkeiten.

Die Handhabung der RZH-Zelle in der Ausführungsform nach *D. Landolt und C. Madore* hängt natürlich von der jeweiligen Ausführung ab, ist jedoch in jedem Falle außerordentlich einfach. Sie erfordert im Allgemeinen folgende Schritte: Nach Einstellen von Rotationsgeschwindigkeit, Zellenstrom und Versuchsdauer an der Speise- und Steuereinheit

wird die vorbehandelte Elektrode in den Elektrodenhalter eingesetzt, die Maske mit der Anode am Antriebsblock befestigt und die Anode am Antriebsblock angeschlossen. Darauf wird die Zelle in den auf die Arbeitstemperatur gebrachten Elektrolyten getaucht und der Zellenstrom kann eingeschaltet werden. Nach Versuchsende wird die Zelle aus dem Elektrolyten gehoben und gespült. Die Verbindung der Anode an den Antriebsblock wird gelöst und die Maske abgenommen. Danach kann die Elektrode aus dem Halter gelöst werden und steht zur Untersuchung zur Verfügung.

3.3 Die Verteilung der Primärstromdichte in der RZH-Zelle

Wie schon oben erwähnt ist es möglich, durch geeignete Wahl der geometrischen Abmessungen r , h , b und c längs der rotierenden Zylinderelektrode die gleiche Primärstromdichteverteilung zu erhalten wie in der klassischen Hull-Zelle. Einschränkende Bedingungen ergeben sich aber dadurch, dass man aus praktischen Gründen das zur Untersuchung nötige Elektrolytvolumen so klein wie möglich halten möchte und dass die Elektrodenmaße (Durchmesser und Länge) nicht zu klein werden sollen, um eine leichte Auswertung der Resultate zu gewährleisten. Dieser Umstand hat zu Zellenkonstruktionen geführt, bei denen die Primärstromdichteverteilung von derjenigen in der klassischen Hull-Zelle abweicht. Das ist jedoch kein prinzipieller Nachteil, da es möglich ist, die Auswertung von Resultaten, die mit verschiedenen Zellen gewonnen wurden, quantitativ zu vergleichen (Kap. 3.5.2). Abbildung 15 zeigt Stromdichteverteilungen für drei verschiedene Geometrien, ausgedrückt durch die Größen h , r , b und c .

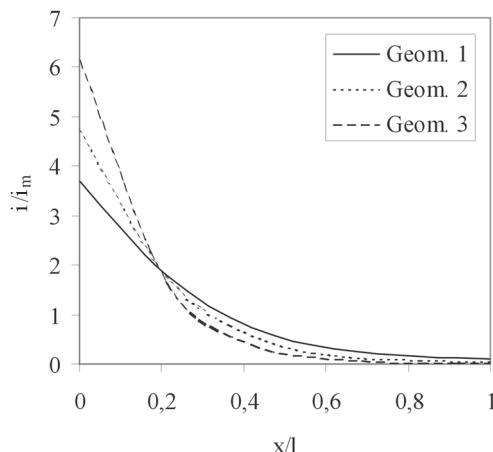


Abb. 15: Primärstromdichteverteilung für drei unterschiedliche Zellgeometrien r (mm) b (mm) c (mm), Höhe h jeweils 80 mm; Zellgeometrie 1: 3 x 8,5 x 19; Zellgeometrie 2: 5 x 6,5 x 17. Zellgeometrie 3: 7 x 4,5 x 15