

Analytik oder Wirkungskontrolle? Möglichkeiten zur automatischen Prozeßregelung

Dr. Rolf Jansen und Patricia Preikschat • SurTec GmbH • 64673 Zwingenberg

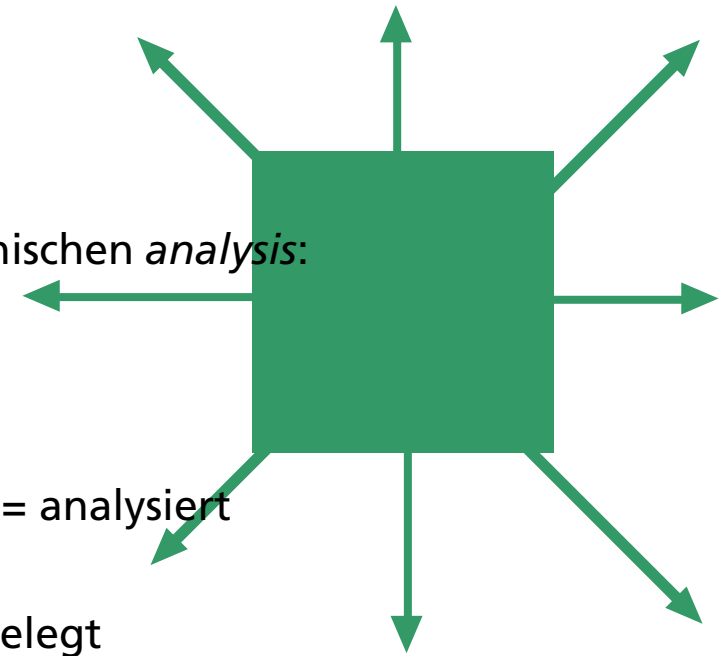
- Galvanotechnische Verfahren zeichnen sich natürlich zunächst durch die maßgeschneiderte Chemie aus.
- **Gute** Verfahren erlauben durch geeignete Methoden zur Prozeßkontrolle den Betrieb im stationären Zustand möglichst nahe am Optimum.
- **Sehr gute** Verfahren beinhalten eine **automatische** chemische und/oder elektrochemische Prozeßregelung.
- Es ist die Aufgabe der Fachfirmen, diese Methoden zur Prozeßkontrolle und -regelung zusammen mit ihren chemischen Verfahren zu liefern.

- Wesen der **Analytik**? – Ziel und Voraussetzung
 - Meßgrößen (Badbestandteile und Störstoffe) ausgewählter Elektrolyte
 - Meßmethoden und Möglichkeiten zur Automatisierung

- **Wirkungskontrolle** – Leistungsmerkmale und Einflußgrößen
 - Badkontrolle durch Hullzellentest
 - elektrochemische Methoden
 - Operatorenkonzept

- Fazit

- Begriff aus dem 18. Jahrhundert, Wortstamm aus dem Griechischen *analysis*:
ana = auf
lyein = lösen } **Auflösung, Zergliederung**
- aus einem Ganzen (Bad) werden einzelne Teile herausgelöst = analysiert
- aus der Erfahrung werden entscheidende **Wirkgrößen** festgelegt
- für diese Wirkgrößen werden - ebenfalls auf der Basis von Erfahrung - **Sollwerte** aufgestellt
- die **Ist-Werte** werden möglichst exakt gemessen, und bei Mangel wird die entsprechende Komponente zudosiert (Überschuß, Störstoffe: ausarbeiten, Reinigungslösungen etc.)



Ziel

- Gleichbleibend gute Schichtqualität soll durch Konstanthalten der optimalen Arbeitsbedingungen erreicht werden.
 - chemische Zusammensetzung
 - Störstoffe
 - physikalische Parameter

Voraussetzung

- Die optimalen Arbeitsbedingungen wurden festgestellt und die zugehörigen Parameter wurden erfaßt.
 - häufig nicht in vollem Umfang gegeben

1. Chemische Parameter (d.h. Konzentrationen)

- Metall
- Säure bzw. Alkalität
- Leitsalze, Puffer
- Additive
- Störstoffe

2. Physikalische Parameter

- Temperatur
- Strom(dichte), Spannung
- Zeit
- Mechanik (Waren-, Luftbewegung, Trommeldrehung)

Saure Verkupferung

	<i>Konzentrationsänderung durch ...</i>	<i>mögliche (Meß)methode</i>
■ Kupfer(II)	Schichtdicke, Metallverteilung, Ausschleppung	Titration Photometrie
■ Schwefelsäure	Verschleppung	Titration
■ Chlorid	Verschleppung, anodische Oxidation	Titration
■ Glanz/Netzmittel- (gemisch)	Verschleppung, Schichtdicke (Einbau), Glanzgrad	Hullzelle, Ah-Zähler Oberflächenspannung?
■ hcd-Booster(gemisch)	Schichtdicke (Einbau), Glanzgrad	Hullzelle, Ah-Zähler Glanzmessung am Teil
■ Einebner(gemisch)	Schichtdicke (Einbau), Einebnungsgrad	Hullzelle, Ah-Zähler
■ ggf. Härtezusatz	Schichtdicke (Einbau), anodische Oxidation	Härtemessung

Alkalische Verzinkung

	<i>Konzentrationsänderung durch ...</i>	<i>mögliche Meßmethode</i>
■ Zink	Schichtdicke, Metallverteilung, Ausschleppung	Titration
■ Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid	Verschleppung, Carbonatbildung	Titration
■ Carbonat	Verschleppung, (Störstoff)	Titration
■ Grundzusatz(gemisch)	Schichtdicke (Einbau), Verschleppung	Hullzelle, Ah-Zähler
■ Glanzzusatz(gemisch)	Schichtdicke (Einbau), Glanzgrad, Verdampfung	Hullzelle, Ah-Zähler Glanzmessung am Teil
■ Wasserenthärter	Verschleppung	Hullzelle
■ Reinigungslösung	Eintrag von Fremdmetallen (Blei)	AAS, Bleiacetat-Test

Hartverchromung

	<i>Konzentrationsänderung durch ...</i>	<i>mögliche Meßmethode</i>
■ Chromsäure	Schichtdicke, Metallverteilung, Ausschleppung	Titration Dichtemessung
■ Chrom(III)	Anoden-/Kathodenverhältnis, (Störstoff)	Oxidation/Titration
■ Schwefelsäure	Verschleppung	Fällung/Zentrifuge Gravimetrie Komplexometrie
■ Katalysator	Verschleppung, Zersetzung	Ionenchromatographie
■ Sprühnebelverhinderer	Verschleppung, Wasserdampflichkeit	Messung der Oberflächenspannung
■ Fremdmetalle	Grundmetallauflösung, Verschleppung	AAS

Meßmethode	automatisierbar?	Prinzip, Bewertung
■ Ah-Zähler	ja	mißt etwas anderes, Dosierung indirekt über Ampèrestunden, Erfahrungswerte
■ Titration	ja (Titrierautomat)	Titrierautomaten (schon fast „Laborroboter“) sind auf dem Markt Methode (Elektrode, Maßlösungen) stoffspezifisch ⇒ hohe Anzahl der zu wartenden Einheiten
■ Photometrie	ja	Lichtschwächung durch farbige Lösungen; Durchflußzellen und Photosensoren auf dem Markt
■ Dichtemessung	ja	Dichteschwinger relativ problemlos online einsetzbar
■ AAS	eher nein	Licht spezifischer Lampe wird durch Flammenfärbung geschwächt; online-Anwendung viel zu aufwendig
■ Hullzellentest	eher nein	Testabscheidung über einen weiten Stromdichtebereich; online-Anwendung kaum vorstellbar (Roboter mit Bildverarbeitung?)

Beispiel: cyanidfreie alkalische Verzinkung

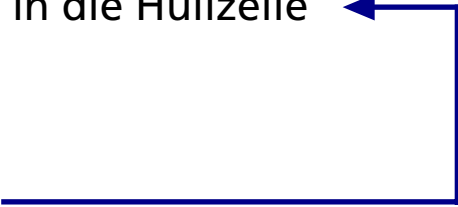
Merkmale	Beziehungen	Einflußgrößen	
Metallverteilung	←	Grundzusatz	C
Glanz	←	Glanzzusatz	C
Glanztiefenstreuung	←	Zinkgehalt	C
Duktilität	←	Natriumhydroxidgehalt	C
Haftfestigkeit/Flitterbildung	←	Natriumcarbonatgehalt	S
Abscheidungsrate	←	Fremdmetalle (Eisen)	S
Stromausbeute	←	Stromdichte	P
Chromatierbarkeit	←	Temperatur	P
		Bewegung	P

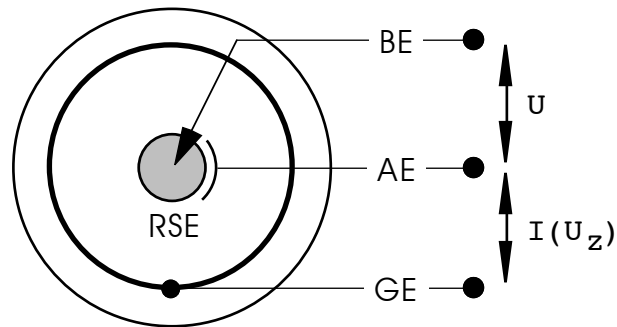
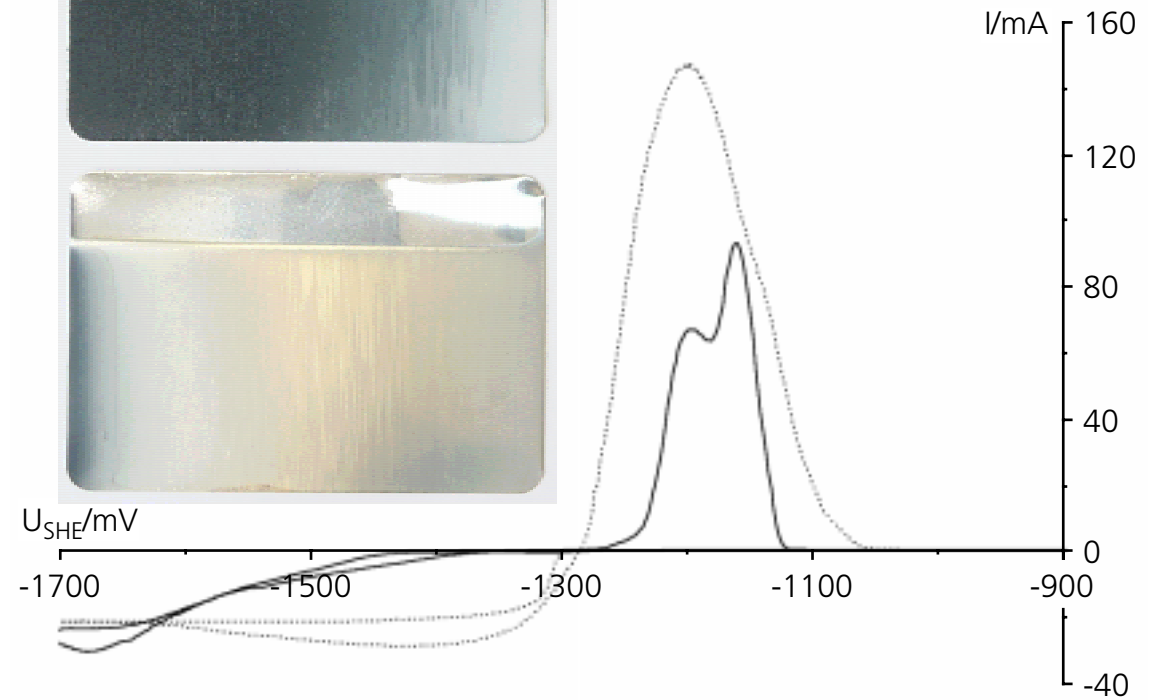
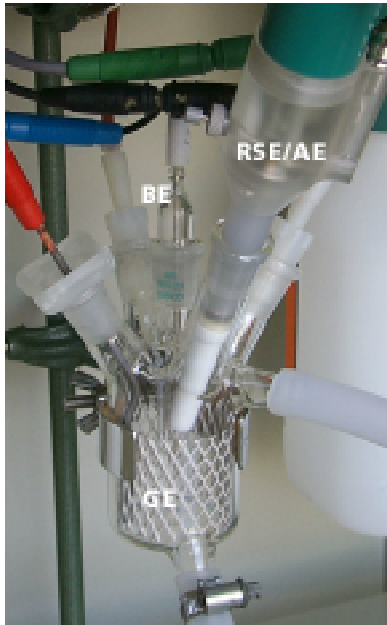
C = chemischer Parameter

P = physikalischer Parameter

S = Störfaktor

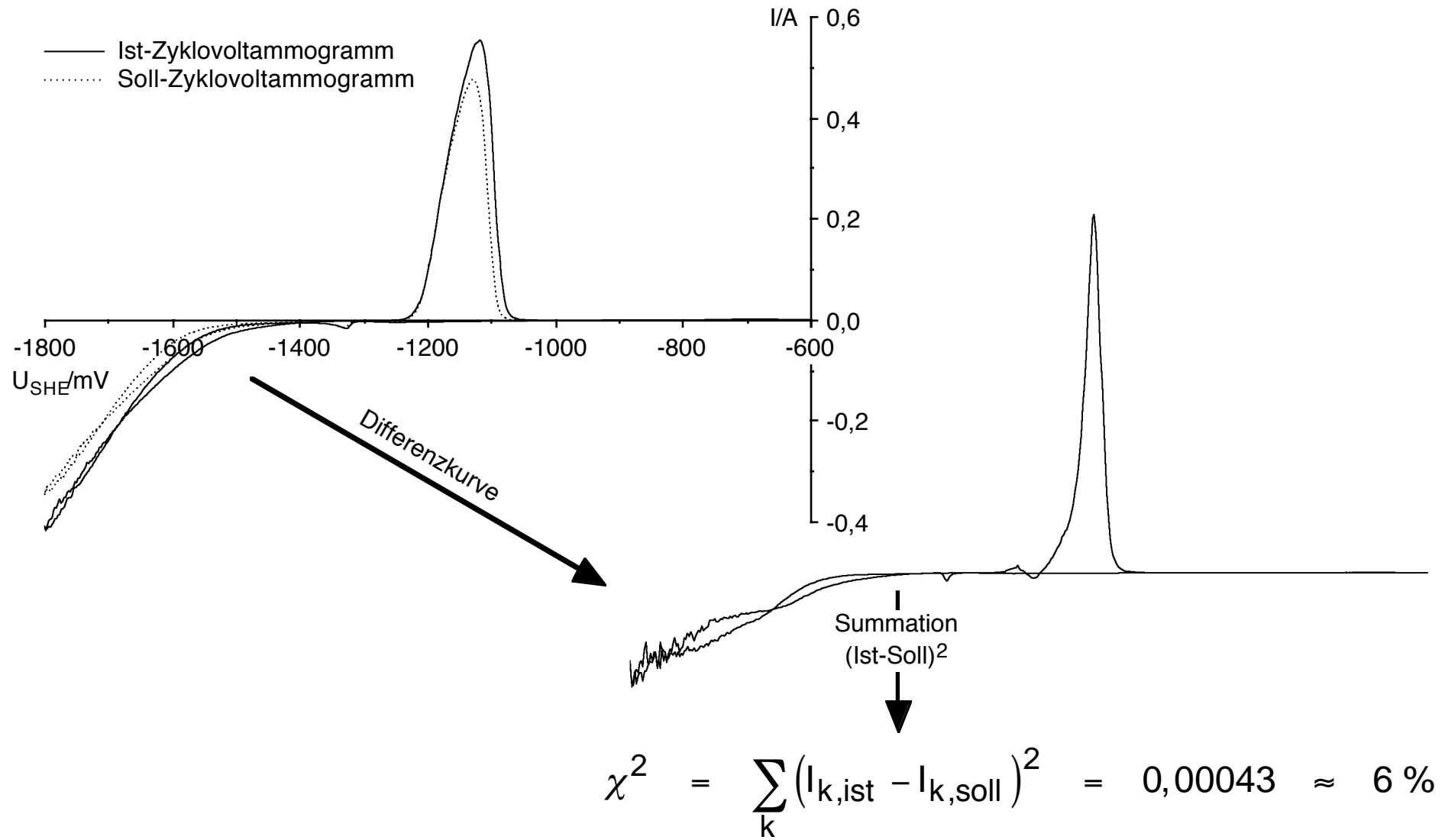
- Die **Leistungsmerkmale** sind die wesentliche Größe, sie gilt es, in der Galvanik zu kontrollieren und konstant zu halten.

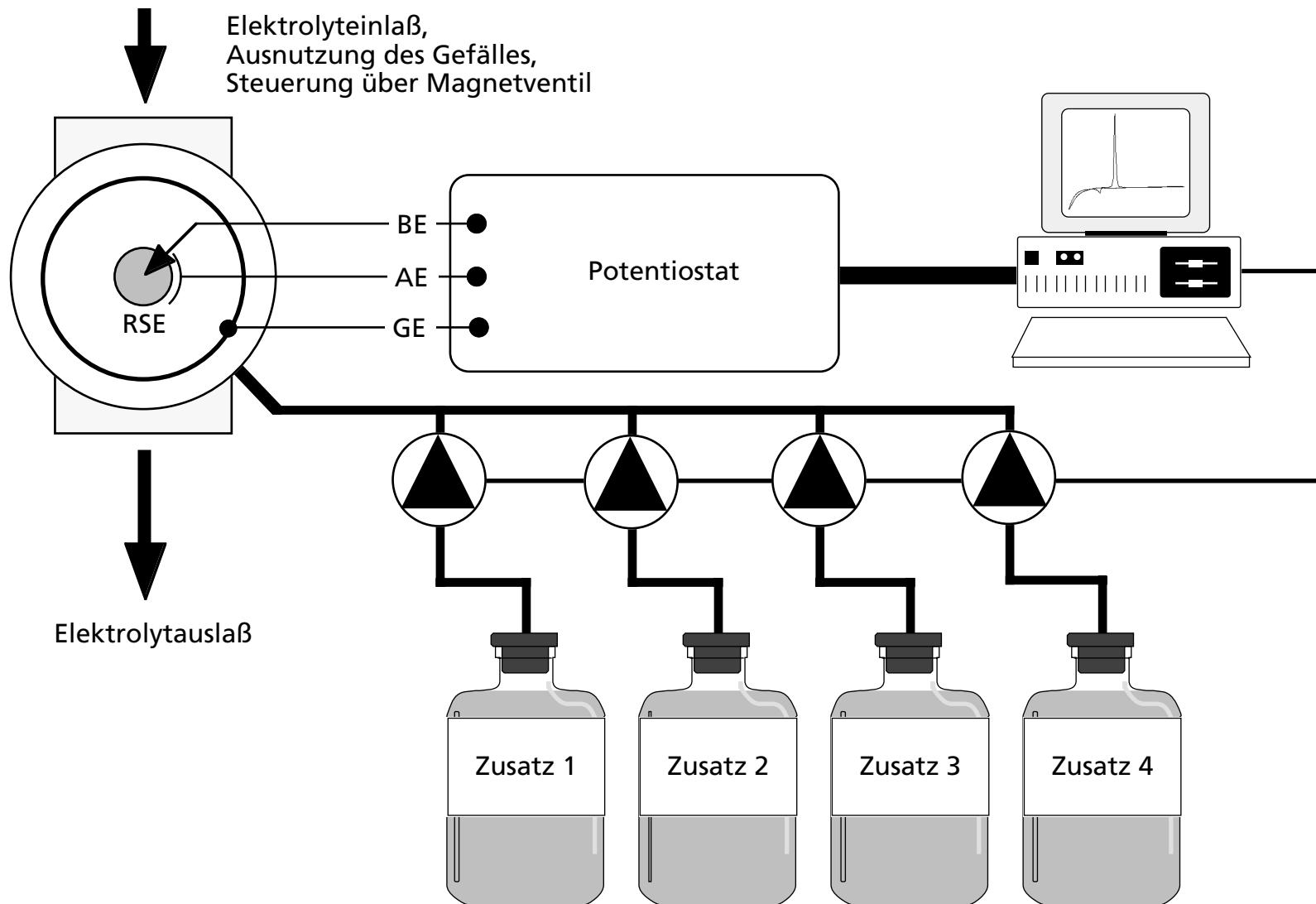
- Anhand einer Testabscheidung in der Hullzelle ist es möglich, die wesentlichen Leistungsmerkmale und Abscheidungsbedingungen eines Elektroyten zu erfassen.
 - ① Probenahme und erste Testbeschichtung Aufnahme des Istzustandes
 - ② Überprüfung der Leistungsmerkmale Soll-/Ist-Vergleich
 - ③ Testdosierung von Additiv X in die Hullzelle Iterative Suche nach der optimalen Dosis der Additive.
 - ④ Erneute Testbeschichtung Erfolg steht und fällt mit der richtigen Suchmethode (= Suchalgorithmus).
 - ⑤ Erneuter Soll-/Ist-Vergleich Erfahrung ist dabei wichtig.
 - ⑥ Probenahme, Testdosierung aller Additive Abschließende
 - ⑦ Erneute Testbeschichtung und Beurteilung Validierung
 - ⑧ Dosierung in das Bad und Badeinstellung
- 

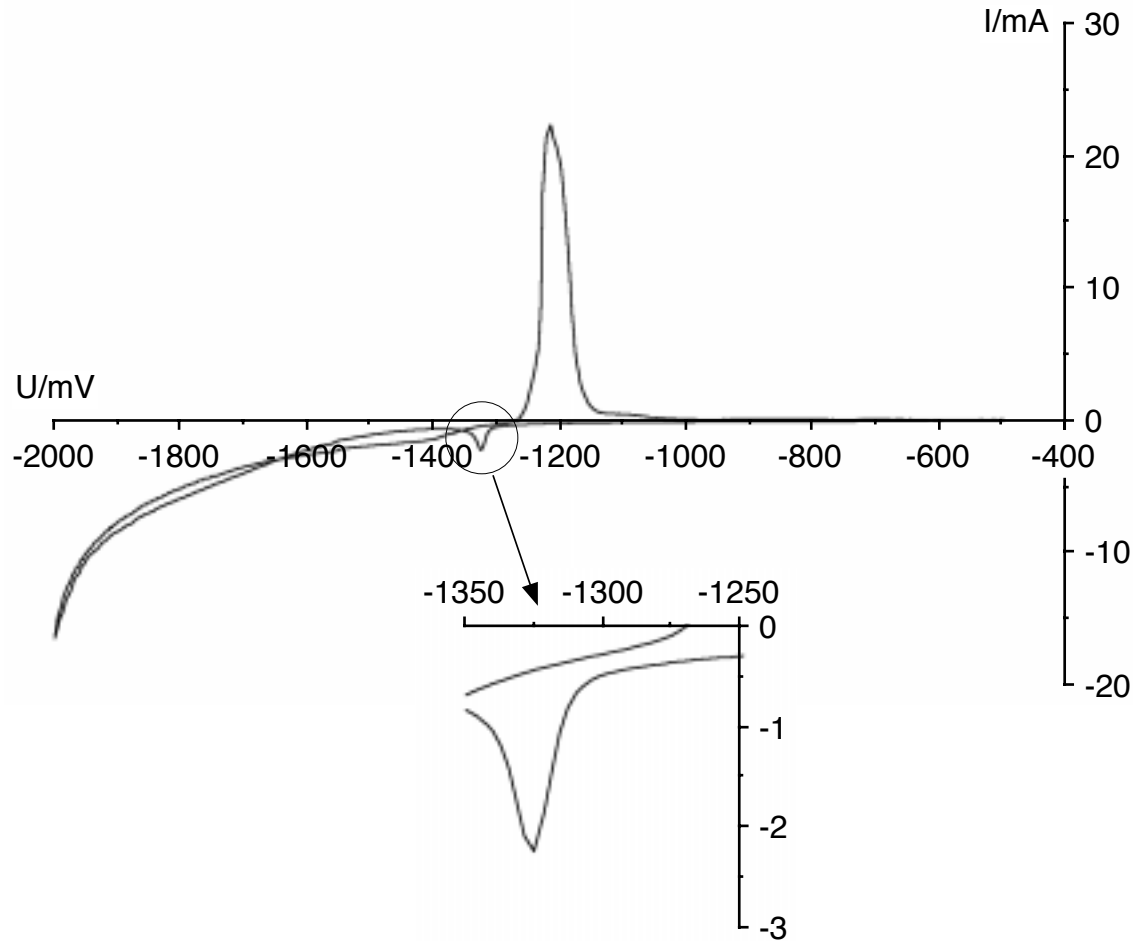


Stromspannungskurven, 20 mV/s, rotierende Au-Scheibenelektrode, 0,196 cm², 1600 U/min, cyanidfreier alkalischer Elektrolyt (10 g/l Zn, 120 g/l NaOH)
 — mit herkömmlichen Grundzusatz ohne Zusatz

- Stromspannungskurven sind ein **direktes** Maß für die Abscheidungsbedingungen in einem Elektrolyten und ein **indirektes** Maß für die Konzentration der Badbestandteile.
- Zielgröße sind die Abscheidungsbedingungen und nicht die Konzentrationen.
- Eine Badkontrolle auf der Basis von Stromspannungskurven ist demnach möglich.
- Die Idee ist, Stromspannungskurven, die den jeweiligen Badzustand charakterisieren, aufzunehmen und mit einer Sollstromspannungskurve zu vergleichen.
- Durch Testeinspritzungen der Additive in die Meßzelle kann man sich dann schrittweise an den Sollzustand annähern.

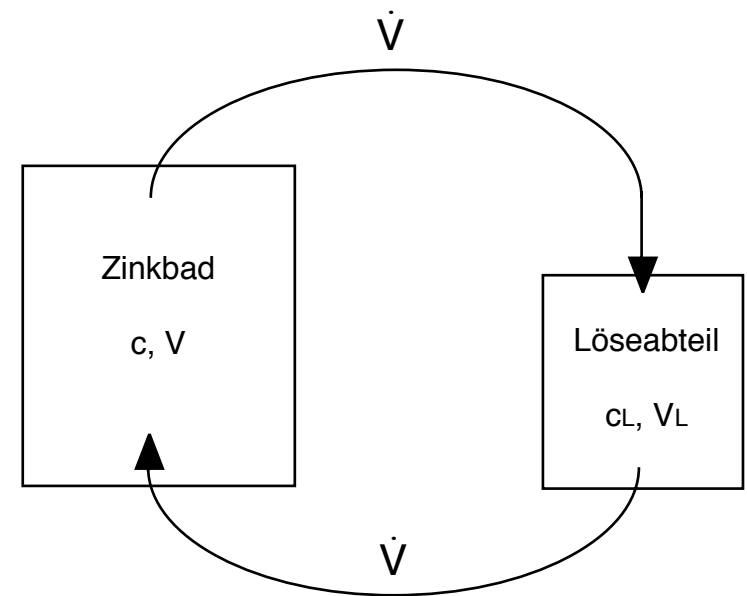






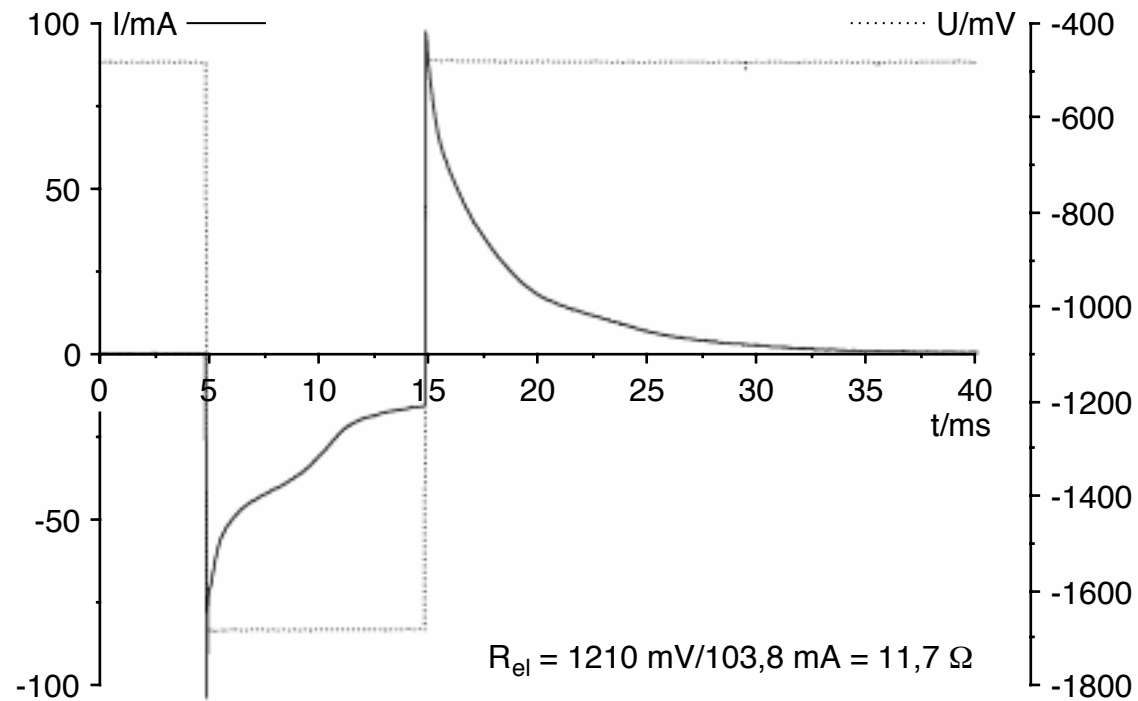
$$\frac{dc}{dt} = -\dot{V} \cdot \frac{c}{V} + \dot{V} \cdot \frac{c_L}{V} - \dot{c}_A$$

$$\frac{dc_L}{dt} = -\dot{V} \cdot \frac{c_L}{V_L} + \dot{V} \cdot \frac{c}{V_L} + \dot{c}_l$$



- Durch Auswertung des vergrößerten Peaks läßt sich der Zinkgehalt bestimmen. Der ZinkOperator regelt den Durchfluß zwischen Zinkbad und Lösabteil

- Die elektrolytische Leitfähigkeit wird bestimmt durch:
 - Natrium- bzw. Kaliumhydroxidgehalt beim alkalischen Zinkelektrolyten
 - Schwefelsäuregehalt beim sauren Kupferelektrolyten.
 - Chromsäuregehalt beim sechswertigen Chromelektrolyten.
- Zielgröße für die Badeinstellung ist die Elektrolytleitfähigkeit





- Stromspannungskurven sind ein **direktes** Maß für die Abscheidungsbedingungen in einem Elektrolyten und ein **indirektes** Maß für die Konzentration der Badbestandteile. Wichtig sind jedoch die Abscheidungsbedingungen und nicht die Konzentrationen.
- **SurTec® 704** ZinkOperator
- **SurTec® 869** KupferOperator
- **SurTec® 875** ChromOperator (in der Entwicklung)
- kontrollieren automatisch den Badzustand insgesamt, nicht nur einzelne Faktoren
- dosieren alle organischen Additive bzw. Katalysatoren
- dosieren den Leitelektrolyten und Metallsalzlösung
- steuern die Peripherie wie Zinklöseabteil
- dokumentieren

- Analytik zielt auf die Messung einer begrenzten Anzahl einzelner Komponenten, auf Basis derer dann Rückschlüsse auf das Ganze gezogen werden
 - ❖ **Einzeleffekte**, Wechselwirkungen werden nicht erfaßt
- Wirkungskontrolle hat die Abscheidungsbedingungen und die Ergebnisse im Visier
 - ❖ **Summeneffekt**, Wechselwirkungen werden erfaßt

Fazit: Analytik UND Wirkungskontrolle

- es soll das genommen werden, was am schnellsten und pragmatischsten zum Ziel führt
- Analytik darf nicht um ihrer selbst willen betrieben werden (oft ein Ergebnis bürokratisch gehandhabter Qualitätsmanagementsysteme), Beispiel „Diagramm zum Abheften“
- Wirkungskontrolle nicht als dogmatische Lehre, wohl aber als geistiger Hintergrund: muß ich wirklich wissen, ob sich 110 oder 120 g/l NaOH im Bad befinden, oder ist es nicht vielmehr die Leitfähigkeit, die ich konstant haben will?
- die Kombination von Analytik und Wirkungskontrolle ist oft sinnvoll (Beispiel Photosensor im SurTec 869 KupferOperator)