

Bleianoden im Hartchromprozess ersetzen: Ab wann rechnen sich Pt/Ti-Anoden?

Thomas Ebert, Frank Friebe, Umicore Galvanotechnik GmbH, Schwäbisch Gmünd

In eine optimale Anode zu investieren, ist eine komplexe Aufgabe. Viele Fragen sind zu beantworten: Welche Anforderungen gibt es an die Gleichmäßigkeit des Beschichtungsergebnisses? Welche Anodenreaktionen sind aufgrund der Sauerstoffüberspannung zu erwarten? Sind lösliche oder unlösliche Anoden besser geeignet? Wie hoch sind Investitionsaufwand und Kosten für die Wartung, wie lange die Lebensdauer?

Investing in an optimal anode is a complex task. Numerous questions are to be answered: What are the requirements on the uniformity of the resulting coating? What anodic reactions are to be expected due to oxygen overvoltage? Are soluble or insoluble anodes better suited? What are the investment expenses and the costs for maintenance? How long is the life expectancy?

Neben Preis und Qualität gilt es, weltweit immer stärker auch das Thema Umweltschutz zu beachten: In Europa steht REACh auf der Agenda. In den USA ist der öffentliche Druck sehr stark, Anbieter entdecken „Green Production“ als Marketinginstrument und Differenzierungsmerkmal zu Wettbewerbern. In Asien hat das Thema ebenfalls längst Einzug gehalten. Wer etwa in China produzieren will, sieht sich mittlerweile mit Umweltvorschriften auf westlichem Niveau konfrontiert.

Anoden: Viele Anwendungen, viele Fragen

Bislang übliche Verfahren stehen daher auf dem Prüfstand. Lösliche und formveränderliche Anoden sind weit verbreitet: Pellets oder Granalien werden vielfach genutzt. Sie lösen sich anodisch im Elektrolyt auf und können das Problem des „Kalbens“ aufweisen. Das heißt, es wird anodisch mehr Metall aufgelöst als auf der Kathode abgeschieden wird.

Dagegen zählen Modelle aus Blei oder Graphit zu den unlöslichen Anoden. Wer sich für Graphit-Platten oder Stäbe entscheidet, muss Maßnahmen gegen die Badverunreinigung treffen. Bleianoden in der Hartverchromung wiederum haben den Nachteil, dass sie sich verformen (Abb. 1) und sich PbCrO_4 am Beckenboden sammelt. Der Bleichromatschlamm ist gesundheitsschädlich. Das fordert zeitaufwändige und teure Maßnahmen. In Baden-Württemberg fallen aktuell etwa allein 1500 Euro/Tonne Entsorgungsbühren an.

Zahlreiche Branchen machen sich die mannigfaltigen Vorteile mit Hochtemperaturelektrolyse platinierter Anoden zunutze. So setzen etwa Lampen- und Leuchtenindustrie, Halbleiter- und Leiterplattentechnik aber auch der Automotive-Sektor, Hydraulikproduzenten, Hersteller von Bergwerkmaschinen oder aber Wasseraufbereiter und Kommunen mit öffentlichen Schwimmbädern auf diese Beschichtungstechnik. Weitere Anwendungsfelder werden sicherlich in der Zukunft erschlossen. Denn eine nachhaltige Kostenbetrachtung und Umweltschutz sind auch langfristig weiter aufstrebende Themen. Umweltschädliche Stoffe – wie zum Beispiel Blei – dürften daher immer kritischer hinterfragt werden.

Allen bisher genannten Anoden gemeinsam ist, dass sie eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung kaum gewährleisten. Dies ist bei technischen Anwendungen meist sehr wichtig. Um eine Mindestschichtdicke auf dem gesamten Bauteil einzuhalten, wird bei den beschriebenen Prozessen an exponierten Stellen zunächst zu viel Metall abgeschie-



Abb. 1: Bleianoden verformen sich meist relativ schnell im Elektrolyten

den. Später wird dieser Metallüberschuss mechanisch abgetragen.

Dimensionsstabile Anoden: Langläufer mit viel Ausdauer

Eine interessante Alternative können daher dimensionsstabile Anoden sein (Abb. 2). Sie erlauben äußerst gleichmäßige Schichten, etwa weil die Anodengeometrie an die Bauteilformen angepasst werden kann. Dimensionsstabile Anoden sind zudem wesentlich umweltfreundlicher. Es gibt unter anderem folgende Typen:

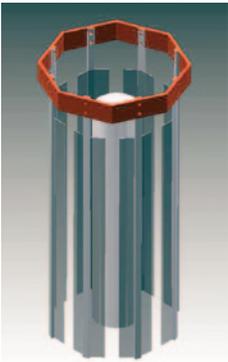


Abb. 2: Mit Hochtemperatur-elektrolyse beschichtete Platin/Titan-Anoden sind dimensionsstabil. Sie bewahren meist über einen langen Zeitraum ihre Form

- Platinierte Titan-Anoden
- Platinierte Niob-Anoden
- Mischmetalloxid-beschichtete Titan-Anoden
- Anoden mit technischem Diamant als Oberfläche

Diamant-Anoden spielen in Plating-Anwendungen keine Rolle. Dimensionsstabile Modelle mit einer Oberfläche aus Platin oder Mischmetalloxid hingegen liefern zwar perfekte Ergebnisse,

sind aber in der Investitionsphase erheblich teurer als Blei- oder Graphitanoden. Wer seine Kosten aber detailliert betrachtet, stellt fest, dass Modelle aus Titan mit einer Oberfläche aus Platin oder Mischmetalloxiden eine interessante Alternative sein können. Bleianoden sind bislang vor allem in der Hartverchromung weit verbreitet. In diesem wettbewerbsintensiven Massenmarkt spielen sie ihren vermeintlichen Preisvorteil aus. Dieser verschwindet jedoch rasch, wenn Kostenpositionen für Wartung und Entsorgung sowie der längere Lebenszyklus dimensionsstabiler Anoden konsequent einberechnet werden.

Deutlich macht dies eine sehr umfangreiche und feingliedrige Gesamtkostenbetrachtung von konventionellen Blei- und Platin-Titan-Anoden.

Beispielrechnung: Blei- vs. Pt/Ti-Anoden

Verglichen wurden dazu acht Blei-Legierungsanoden aus PbSn7 mit einer Länge von 1700 mm und einem Durchmesser von 40 Millimeter für eine Verchromung eines zylindrischen Bauteils mit entsprechend dimensionierten Pt/Ti-Anoden.

Die Herstellungskosten für die acht Bleianoden liegen bei rund 1400 Euro – das ist auf den ersten Blick günstig. Der Investitionsaufwand für entsprechende Pt/Ti-Anoden ist deutlich höher: Sie kosten in der Erstanschaffung gut 7000 Euro. Vor allem die Platinbeschichtung schlägt zu Buche. Die reinen Edelmetallkosten machen alleine etwa 45 Prozent aus. Die Platinschicht von 2,5 µm erfordert 11,3 Gramm

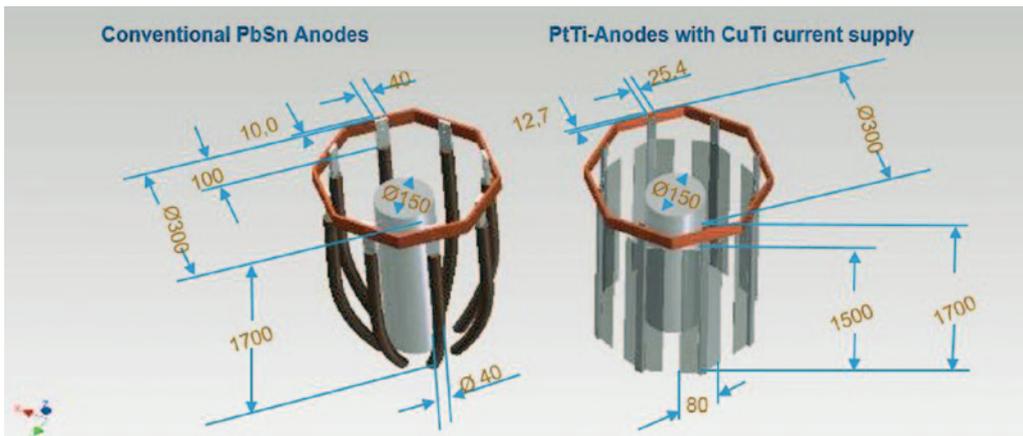


Abb. 3: Die detaillierte Vergleichsrechnung zwischen Blei- und Pt/Ti-Anoden basiert auf einem typischen Anwendungsbeispiel aus der Hartverchromung mit den im Bild beschriebenen konstruktiven Eckdaten

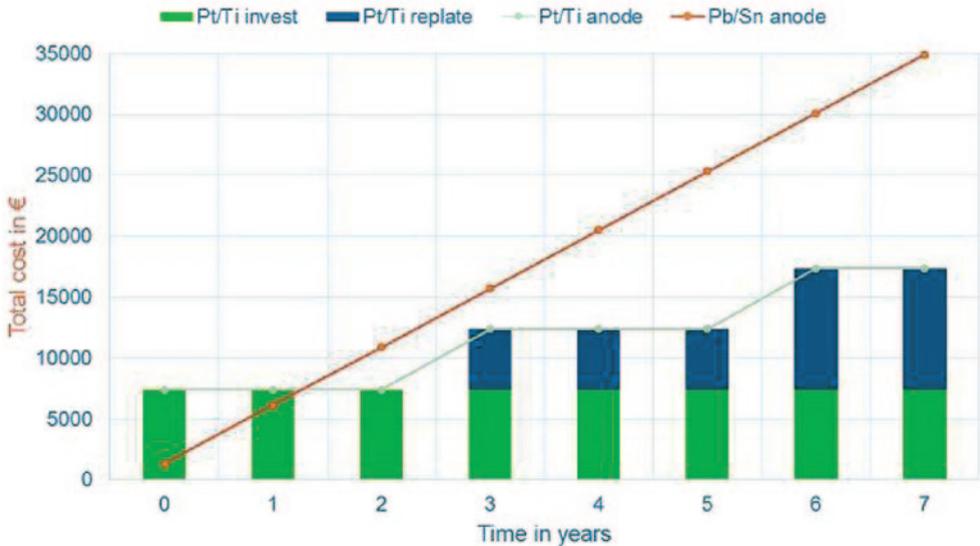


Abb. 4: Pt/Ti-Anoden rechnen sich: Bei einer konservativen Schätzung sind sie etwa in der Hartverchromung häufig schon nach kurzer Zeit kostengünstiger als Bleianoden – kaum Produktionsausfälle durch Wartung und Entsorgung von Bleichromschlamm sowie niedrige Energiekosten machen sich besonders stark bemerkbar

des Edelmetalls für jede der acht Anoden. Bei einem Preis von 35 Euro/Gramm ergibt dies 3160 Euro.

- Obwohl die Entscheidung auf den ersten Blick eindeutig für die Bleianoden zu sprechen scheint, sieht die Berechnung schon nach zwei bis drei Jahren ganz anders aus. Langfristig wirken sich folgende Faktoren zugunsten der Pt/Ti-Anoden aus: Die Stromkosten sind deutlich niedriger. Es kann – so eine Faustregel – mit ca. 1 V weniger Spannung bei Pt/Ti-Anoden im Gegensatz zu Bleianoden gefahren werden.
- Es entsteht kein Bleichromschlamm. Es gibt also auch keine entsprechenden Kosten für Wartung und Entsorgung.
- Die typische Verformung der Bleianoden und der daraus resultierende Produktionsstillstand entfallen bei Pt/Ti-Anoden.
- Bauteile wie Stromzuführungsträger und Rahmenkonstruktionen können langfristig wiederverwertet werden.
- Gutschriften für das Restplatin bei der Wiederbeschichtung senken den ursprünglich hohen Edelmetallaufwand.

Schon nach drei Jahren liegen die Gesamtkosten für Bleianoden deutlich über den von Pt/Ti-Modellen: In dem konservativ ausgerichteten Berechnungsbeispiel wird von einer typischen Anwendungsstromdichte von 40 A/dm² ausgegangen. In das Ergebnis fließt deshalb ein Strom von 6720 Ampere bei der gegebenen Anodenfläche von 168 dm² während einer Betriebszeit von insgesamt 6700 Stunden in drei Jahren ein. Das entspricht 10 Stunden Nettobetriebszeit an ca. 220 Arbeitstagen pro Jahr.

Der Kostenvorteil der Pt/Ti- gegenüber Bleianoden hat mehrere Gründe: Am stärksten wirkt sich der reduzierte Stromverbrauch (minus 14800 kWh/Jahr bei einem Preis von 0,14 Euro/kWh) mit rund 2000 Euro/Jahr aus. Zudem fallen insgesamt 500 Euro Entsorgungsgebühren pro Jahr für den Bleichromschlamm und 1000 Euro für Wartung und Produktionsausfall weg, was sehr zurückhaltend gerechnet ist.

Qualitäts- und Kostenvorteile

Insgesamt ergeben sich für die Bleianoden in drei Jahren Gesamtkosten von 14400 Euro. Bei den Pt/Ti-Anoden sind es 12020 Euro – inklusive des Auf-

wands für die Replatinierung. Selbst wenn die angesetzten Kosten (1000 Euro für einen Tag und Jahr) für Wartung und Produktionsausfall von insgesamt 3000 Euro nicht einberechnet würden, wäre der Break-even-Point nach drei Jahren nahezu erreicht. Die Schere öffnet sich ab diesem Zeitpunkt immer stärker zugunsten der Pt/Ti-Anoden.

In diese Betrachtung sind zudem einige weitere Aspekte und Kosten noch nicht einbezogen, die gegen Modelle aus Blei sprechen:

- Mechanische Nachbearbeitungsschritte fallen bei Pt/Ti-Anoden weg
- Die Überbeschichtung tendiert gegen null

Um die Oberfläche von Streckgitteranoden zu maximieren, wird mit einer optimierten Maschenabmessung gearbeitet. Das erlaubt einen besseren Gasabtransport sowie verstärkte Elektrolytbewegung durch turbulenteren Strömung in den Maschen. Eine höhere Beschichtungsstromdichte wird so bei geringeren Abständen zwischen Anode und Kathode möglich. Schichten lassen sich daher schneller aufbringen: Der Produktionsdurchsatz steigt.

Pt/Ti-Anoden haben ein „grünes Image“, das sich auch bei der Neukundenakquise einsetzen lässt. Eine Investition in dimensionsstabile Anodensysteme ist zukunftssicher. Wer heute schon das Bleiaufkommen reduziert, ist für morgen gerüstet und beherrscht moderne Prozesse.

Wie oben ausgeführt, ist neben der Umweltfreundlichkeit ihre Dimensionsstabilität der zentrale Vorteil der Pt/Ti-Anoden. Sie verformen sich nicht im Elektrolyten. Lediglich die Platinschicht reduziert sich langsam, was im Rechenbeispiel mit einem homogenen Abtrag von 2,0 Gramm pro 1 Mio. Ah berücksichtigt wurde.

Platin und Titan: Optimale physikalische und chemische Kenngrößen

Möglich wird die Formstabilität etwa durch die Kombination von Platin und Titan. Das Duo überzeugt mit seinen physikalischen und chemischen Kenngrößen. Platin hat einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand von nur $0,107 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$. Der Wert von Blei ist fast doppelt so hoch ($0,208 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$).

Titan bietet enorme Korrosionsbeständigkeit, die bei Anwesenheit von Halogeniden herabgesetzt wird. Die Durchbruchspannung liegt zum Beispiel bei

Titan in chloridhaltigen Elektrolyten je nach pH-Wert zwischen 10 und 15 Volt. Bei Niob (35 bis 50 V) und Tantalum (70 bis 100 V) ist sie deutlich höher.

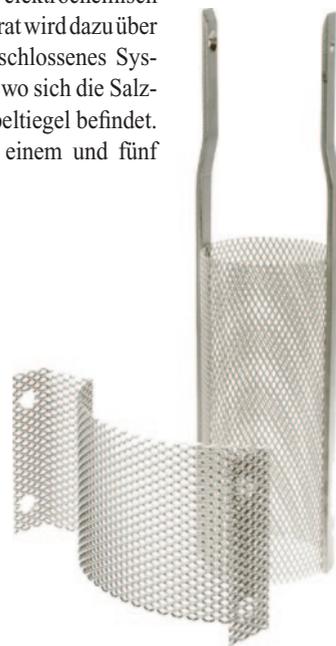
Nachteile hat Titan lediglich, wenn es um die Korrosionsbeständigkeit in starken Säuren – zum Beispiel Schwefel-, Salpeter-, Fluss-, Oxal- und Methansulfonsäure – geht. Dafür überzeugt Titan durch gute mechanische Bearbeitbarkeit und seinen Preis. Er schwankt aktuell bei etwa 50 bis 60 Euro je Kilogramm.

Die Beschichtung der Platinschicht auf das Grundsubstrat Titan kann mit verschiedenen Verfahren erfolgen: Das Platin kann zum Beispiel pyrolytisch mit einer Pt-Paste aufgebracht werden, das heißt es wird mechanisch aufgetragen und thermisch nachbehandelt. Oder das Edelmetall wird aus einem wässrigen Elektrolyten elektrochemisch abgeschieden. Vorteilhaft ist ein elektrochemischer Auftrag von Platin aus einer Salzschnmelze durch Hochtemperatur-elektrolyse (HTE).

Hochtemperatur-elektrolyse: Ein erprobter Spezialprozess

Der HTE-Prozess ist ausgefeilt und bietet präzise Beschichtungsergebnisse: In einer 550 Grad Celsius heißen Salzschnmelze – mit einem Platinanteil von etwa einem bis drei Prozent – wird das Edelmetall auf das Titan elektrochemisch abgeschieden. Das Substrat wird dazu über eine Schleuse in ein geschlossenes System mit Argon gebracht, wo sich die Salzschnmelze in einem Doppeltiegel befindet. Stromdichten zwischen einem und fünf

Abb. 5: Pt/Ti-Anoden aus Streckmetallgitter. Die Maschenabmessungen sind optimiert. Das erlaubt eine fast freie Elektrolytbewegung. Die Abstände zwischen Anode und kathodischem Bauteil können sinken, die Stromdichte lässt sich erhöhen. Prozesse werden so deutlich schneller. Das Resultat: Bessere Qualität in kürzerer Zeit



A/dm² erlauben bei einer Beschichtungsspannung von 0,5 bis 2V Abscheidungsraten zwischen zehn und 50 µm/h.

Die mit dem HTE-Verfahren platinieren Anoden sind Produkten, die in wässrigen Elektrolyten beschichtet wurden, deutlich überlegen: Die Reinheit der Salzschnmelz-Platinschicht beträgt mindestens 99,9 Prozent und ist damit wesentlich höher als die Reinheit von Platinschichten, die aus wässrigen Lösungen abgeschieden wurden. Duktilität, Haftfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit sind deutlich verbessert, die inneren Spannungen minimal.

Maßgeschneiderte Formen für perfekte Schichtdickenverteilung

Mit dem HTE-Prozess beschichtete Pt-/Ti-Anoden können zudem einen weiteren Vorteil ausspielen, denn sie sind einzeln konstruierte, maßgeschneiderte Lösungen. Eine ausführliche Beratung und gemeinsame Überlegungen zwischen Investor und Hersteller stellen sicher, dass die Produkte einerseits für ein Maximum an Bauteilformen und andererseits mit möglichst geringem Abstand zur Kathode gebaut werden.

Rahmenkonstruktionen und Stromzuführungen aus CuTi minimieren anodischen Spannungsabfall und optimieren das Kosten-Nutzenverhältnis durch mehrmalige Wiederverwendbarkeit. Bei diesen Überlegungen gilt es, auch die Trägerkonstruktion der Anoden zu optimieren. Die beste Lösung: Ein Mantel aus Titanblech wird um einen Kupferkern warm gezogen. Kupfer ist ein idealer Leiter und hat nur einen spezi-



Abb. 6: Umicore beschichtet Anoden mit Hochtemperatur-elektrolyse. Bei diesem Verfahren wird in einer 550 Grad Celsius heißen Salzschnmelze Platin in einer Argonatmosphäre auf Basismaterialien wie Titan, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram, Edelstähle und Nickellegierungen abgeschieden

fischen elektrischen Widerstand von etwa 9 Prozent einer Pb/Sn-Legierung.

Aus der CuTi-Stromzuführung resultiert ein stark minimierter Spannungsverlust entlang der Anode und als Folge daraus eine optimierte einheitliche Schichtdickenverteilung auf dem kathodischen Bauteil. Ein weiterer angenehmer Effekt ist die geringere Wärmebildung: Der Kühlungsbedarf ist niedriger und der Platinabtrag auf der Anode sinkt.

Zudem schützt der korrosionsbeständige Titan-Mantel den Kupferkern. Bei der Replatinierung des Streckgitters werden Rahmenkonstruktion und/oder Stromzuführung nur gereinigt und aufbereitet. Sie können dann mehrmals erneut verbaut werden.

MANGAN- PHOSPHATIEREN

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



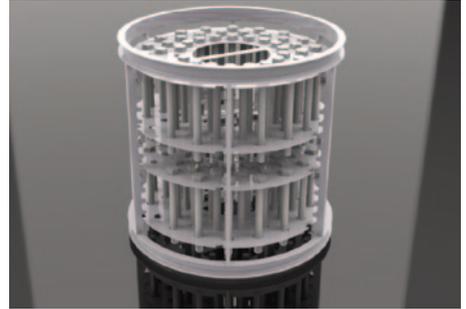
Beschichtungssysteme

Spin Coating TLZ 900

denn auch Gestellteile sind Massenteile ...



Motorträgerkonsole,
beschichtet mit einem Zink-Lamellensystem



Beispielgestell mit Schrauben,
108 Schrauben M32 x 320
162 kg Beladung



Der vom System TULZ bekannte auswechselbare Lackbehälter gewährleistet kürzeste System - Wechselzeiten.

Geeignet für:

- wässrige Zink-Lamellensysteme
- Zink-Lamellensysteme auf VOC Basis
- wässrige Sealersysteme
- Gleitmittel
- und ähnliche Systeme.



Beschichtmaschine TLZ für Gestellware

Durch die Integrationsmöglichkeit in das umfassende WMV - Baukastensystem sind alle Arten der Automatisierung möglich. Ebenso die Verkettung der Beschichteinrichtung mit Durchlauf- oder Hängebahnöfen.

Die fortschrittliche Strukturen von WMV und weltweiter Serviceverfügbarkeit vereint mit der jahrzehntelangen Erfahrung der Entwickler gewährleisten leistungsfähigste Beschichteinrichtungen.

Der 24/7 - Service gewährleistet höchste Verfügbarkeit.

WMV-Apparatebau GmbH

Werner-von-Siemens-Str. 3
51570 Windeck

Fon: +49 (0) 2292 952-0
Fax: +49 (0) 2292 952-150
office@wmv.com
www.wmv.com

