
DEGUSSA GALVANOTECHNIK

Stark saures Goldbad
zur direkten Vergoldung von Edelstahl
ohne Verwendung einer Nickel-Aktivierung

Degussa 

Sonderdruck aus Heft Nummer 11, Band 75 (1984)
der Fachzeitschrift „GALVANOTECHNIK“
EUGEN G. LEUZE VERLAG, D-7968 SAULGAU

Galvanotechnik
Leiterplatten-Technik

Stark saures Goldbad zur direkten Vergoldung von Edelstahl ohne Verwendung einer Nickel-Aktivierung

von Dr. H. J. Lübke*)

1 Einleitung

Edelstähle bieten durch Ausbildung einer passiven Oxidschicht einen ausgezeichneten Korrosionsschutz. Die gleiche Passivschicht erschwert jedoch die galvanische Behandlung und erfordert zur Abscheidung hafter galvanischer Überzüge spezielle Maßnahmen.

Das bislang übliche Verfahren bestand in einer Aktivierung des Edelstahles unter gleichzeitiger Abscheidung einer extrem dünnen Nickelschicht in einem Nickelstrike-Bad – einem salzsauren, nickelchloridhaltigen Bad vom sogenannten Woods-Typ. Auf dieser, Haftung vermittelnden, Nickelaufgabe können beliebige weitere galvanische Überzüge problemlos aufgebracht werden, z. B. auch Gold.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht außer in einer Geruchsbelästigung durch das anodisch entwickelte Chlor in einer Verminderung der Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zum unbeschichteten Edelstahl. Dies gilt besonders bei einer dünnen, nicht porenfreien Goldauflage, deren edles Potential in Verbindung mit dem unedleren Basismaterial in aggressiven Medien zur Bildung von Lokalelementen und somit zu verstärkter Korrosion führt.

Die galvanische Vergoldung von Edelstahl konzentriert sich weitgehend auf dekorative Anwendungen. Verbreitet ist besonders die Vergoldung von Uhrarmbändern und Uhrgehäusen, sowie von Eßbestecken aus Edelstahl. In beiden Fällen werden sowohl Vollvergoldungen als auch – unter Anwendung verschiedener Abdeckverfahren – partielle Vergoldungen vorgenommen. Weitere Anwendungen sind in der Bearbeitung von Brillengestellen, Schreibgeräten, Schreibfedern und Schneidwaren (Messer, Scheren) zu finden. Bei allen diesen Anwendungen erfolgt die Vergoldung aus dekorativen Gründen und zur Steigerung des Verkaufswertes.

Als funktionell begründet muß dagegen die Vergoldung von Edelstahlteilen für den chemischen Apparatebau und von medizinischem Gerät angesehen werden; erwähnt seien hier Spritzkanülen, Prothesen und Implantate. Die völlige Unangreifbarkeit des

Goldes in einer Vielzahl von Medien verhindert die unerwünschte Abgabe von Metallionen und garantiert längste Lebensdauer und Funktionstüchtigkeit des geschützten Teiles, wobei allerdings eine absolut porenfreie, d. h. ausreichend dicke Goldauflage zu fordern ist.

Bei den zuvor genannten dekorativen Anwendungen ist jedoch aus Kostengründen diese Forderung nicht aufrecht zu erhalten. Wegen des in den letzten Jahren erfolgten starken Preisanstieges für Gold wurden die Schichtdicken zunehmend, teilweise drastisch, gesenkt, was zwangsläufig zu verstärkter Porosität und verminderter Korrosionsbeständigkeit der goldbeschichteten Edelstahlteile führte.

Mit der Aktivierung im salzsauren Nickelbad wird eine sehr gute Haftfestigkeit auf Edelstahl erzielt, auch ist bei dicken, porenarmen Goldauflagen die Korrosionsbeständigkeit ausreichend. Bei dünnen Goldüberzügen erweist sich jedoch die Nickelaktivierung als unzureichend infolge hoher Porosität und geringer Korrosionsbeständigkeit dieses Systems, wofür folgende Gründe maßgebend sind:

- a) Im Verlaufe der Aktivierung lochfraßähnlicher Angriff der Edelstahloberfläche durch das stark salzsäurehaltige Nickelstrike-Bad. Die gebildeten Fehlstellen in der Oberfläche sind Ursache für verstärkte Porenbildung bei der Vergoldung.
- b) Aufhebung der Passivität des Edelstahles zur Erzielung guter Haftfestigkeit. Die Bildung einer schützenden Passivschicht am Grunde von Poren in der Goldauflage erscheint fraglich.
- c) Verstärkte Lokalelementbildung durch das am Grunde der Poren befindliche im Vergleich zu Edelstahl unedlere Nickel.

Die vermehrt auftretenden Probleme mit dem herkömmlichen System der Vergoldung von Edelstahl bei verringerter Schichtdicke erforderten einen neuen Lösungsweg, der die unter a) – c) genannten Ursachen für verminderte Korrosionsbeständigkeit ausschließt.

Die Zielsetzung mußte dabei heißen:

- Direktvergoldung von Edelstahl ohne Nickelzwichenschicht
- Erzielung einwandfreier Haftfestigkeit
- Erzeugung besonders porenarmer Goldschichten
- Vermeidung von Halogensäuren als Ursache für vermehrte Porenbildung

*) Degussa AG, Schwäbisch Gmünd

- Vermeidung der Vernickelung bei medizinischen und zahntechnischen Anwendungen (Implanate, Zahnprothesen). Hier ist die Unternickelung unerwünscht, da zumindest der Verdacht einer potentiellen Krebserzeugung besteht.

Erreicht wurde das Ziel mit dem Direkt-Vergoldungsverfahren *Auruna*[®] 311.

2 Badeigenschaften und Arbeitsbedingungen

Das Goldbad *Auruna*[®] 311 scheidet auf Edelstählen und ähnlichen Legierungen, wie z. B. NiCr, NiCrMo oder CrCoMo, direkt und ohne Zwischenschicht haftfeste Goldüberzüge glänzend in beliebiger Schichtdicke ab. Ähnlich wie das Nickelstrike-Bad wirkt es stark aktivierend, jedoch ohne die Verwendung von Salzsäure, Chlorid, Fluorid oder anderer Halogenverbindungen.

Abhängig vom Passivitätsgrad des Basismaterials, d. h. abhängig von der Stahlsorte und der während der Bearbeitung des Werkstückes erfolgten thermischen und mechanischen Behandlung, wozu auch das Polieren zu rechnen ist, wird in einer ersten Phase des Stromflusses nur Wasserstoff erzeugt. Ist eine ausreichende Aktivierung des zu galvanisierenden Teiles erreicht, setzt automatisch die Vergoldung ein. Die aktiven Flächen bedecken sich haftfest und gleichmäßig mit einer Goldauflage, deren permanent aktiver Oberflächenzustand die beliebig dicke Vergoldung im gleichen oder auch in einem anderen Elektrolyten zuläßt.

Die Dauer der Aktivierungsphase beträgt je nach Passivitätsgrad und angewandter Stromdichte ca. 0,5 - 2 Minuten. Auf aktiven Oberflächen setzt die Vergoldung sofort ein.

Die gute Aktivierungswirkung des Elektrolyten wird durch eine hohe Säurekonzentration erreicht. Mit einem Säuregemisch geeigneter Kombination wird ein pH-Wert von 0,6 eingestellt. Bei diesem pH-Wert ist das üb-

licherweise in Goldbädern verwendete Kaliumgold(I)cyanid [KAu(CN)₂] nicht beständig. Seine Anwendung würde zur Ausfällung von Goldcyanid (AuCN) und der Entwicklung hochgiftiger Blausäure-Dämpfe führen. Beständig in diesem sauren Medium ist dagegen Kaliumgold(III)cyanid [KAu(CN)₄], welches folglich für Ansatz und Ergänzung des Bades verwendet wird. Der Elektrolyt enthält außerdem Cobalt, durch dessen Mitabscheidung von ca. 0,5 Gewichts-% Glanz und Härte der Überzüge erreicht wird, ähnlich wie bei den bekannten Au/Co-Bädern auf Citratbasis. Die Zusammensetzung des Elektrolyten garantiert einen sehr konstanten Cobaltgehalt der Überzüge über einen breiten Stromdichtebereich.

Tabelle 1 zeigt die charakteristischen Arbeitsbedingungen des Bades.

Wegen des zur Aktivierung erforderlichen niedrigen pH-Wertes ist die Stromausbeute des Bades gering. Je nach Arbeitsbedingungen liegt sie zwischen 5-20 %. Da ferner das Gold im 3wertigen Zustand vorliegt, ist eine geringere Abscheidegeschwindigkeit als bei herkömmlichen Goldbädern mit Gold im einwertigen Zustand zu erwarten. Eine erhebliche Kompensation erfolgt jedoch durch die wesentlich höhere Stromdichte von 2-8 A/dm², mit der das Bad *Auruna*[®] 311 betrieben wird. Stromausbeute (%), Abscheiderate (mg/Amin) und Abscheidegeschwindigkeit können durch Erhöhung des Goldgehaltes und der Temperatur gesteigert werden.

Das Bad *Auruna*[®] 311 kann allein oder auch als Haftung vermittelndes Vorvergoldungsbad in Kombination mit einem anderen, gegebenenfalls schneller abscheidenden Goldbad verwendet werden – natürlich auch kombiniert mit anderen Metallen, z.B. Palladium oder Rhodium. Bei Verwendung als reines Vorvergoldungsbad reicht die mit einer Goldkonzentration von 2 g/l bei Raumtemperatur erreichbare Abscheidegeschwindigkeit aus.

Tabelle 1: Goldbad *Auruna*[®] 311 – Galvanisierbedingungen

Badtyp: stark sauer	als Vorvergoldung für Edelstahl	als Endschrift (für dickere Auflagen)
pH-Wert	0,6	0,6
Goldgehalt (g/l)	2	4
Temperatur	Raumtemperatur	35–40°C
Stromdichte (A/dm ²)	2–6	4–8
Abscheidegeschwindigkeit μm/min.	0,04–0,06 (bei 4 A/dm ²)	0,15–0,2 (bei 4 A/dm ²)
Stromausbeute	5–6 % (bei 4 A/dm ²)	15–20 % (bei 4 A/dm ²)
Abscheiderate in mg/Amin.	2–3	7–9

Die Schichtdicke beträgt bei dieser Anwendung meist 0,1-0,2 μm . Für die Abscheidung dickerer Goldauflagen empfiehlt sich zur Steigerung der Abscheidengeschwindigkeit eine erhöhte Goldkonzentration von z. B. 4 g/l und das Arbeiten bei erhöhter Temperatur von ca. 35 °C.

Für die genannten Bedingungen zeigt *Abb. 1* die Stromausbeuten in mg/Amin und % sowie *Abb. 2* die Abscheidengeschwindigkeit, jeweils in Abhängigkeit von der Stromdichte. In beiden Abbildungen sind sowohl die erhaltenen Werte für Edelstahl als auch die für Kupfer als Basismaterial aufgetragen. Der Edelstahl war V2A-Stahl (Werkstoff Nr. 14301-III C), ein blankgewalzter X5 CrNi 18/9 Stahl. Wie man erkennt, liegen sowohl Ausbeute als auch Abscheidengeschwindigkeit bei Kupfer als Basismaterial höher als bei Edelstahl, wobei die Abweichung beider Werte bei niedriger Stromdichte besonders hoch zu sein scheint, während für höhere Stromdichten eine Angleichung beider Werte erfolgt. Dieser Effekt wird bedingt durch die der Vergoldung bei Edelstahl vorgeschaltete Aktivierungsphase, während bei Kupfer die Vergoldung sofort ein-

setzt. Nach Abschluß der Aktivierungsphase und völliger Deckung mit Gold auf Edelstahl entfällt der Einfluß des Basismaterials, und die Abscheidengeschwindigkeit wird gleich. Da die Aktivierungsphase bei niedrigen Stromdichten zeitlich besonders lange dauert, wird der Effekt hier am deutlichsten. Bei hoher Stromdichte, d.h. sehr kurzer Aktivierungsphase, wird der Effekt von untergeordneter Bedeutung.

Abb. 3 und 4 zeigen die Abhängigkeit der Abscheidengeschwindigkeit von Temperatur und Goldgehalt. Zur Ausschaltung einer Aktivierungsphase wurde Kupfer als Basismaterial gewählt, d.h. die Werte entsprechen den auch auf Edelstahl nach vollkommener Deckung mit Gold maximal erreichbaren Endwerten. Für die praxishen Werte der Vorvergoldung mit 2 g Au/l bei Raumtemperatur und 2-4 A/dm² beträgt die Abscheidengeschwindigkeit etwa 0,06 $\mu\text{m}/\text{min}$. Bei den für dickere Überzüge empfohlenen Arbeitsbedingungen mit 4 g Au/l bei 40 °C und 4-10 A/dm² beträgt die Abscheidengeschwindigkeit ca. 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Durch Erhöhung des Goldgehaltes kann in Sonderfällen die Abscheidegeschwindigkeit

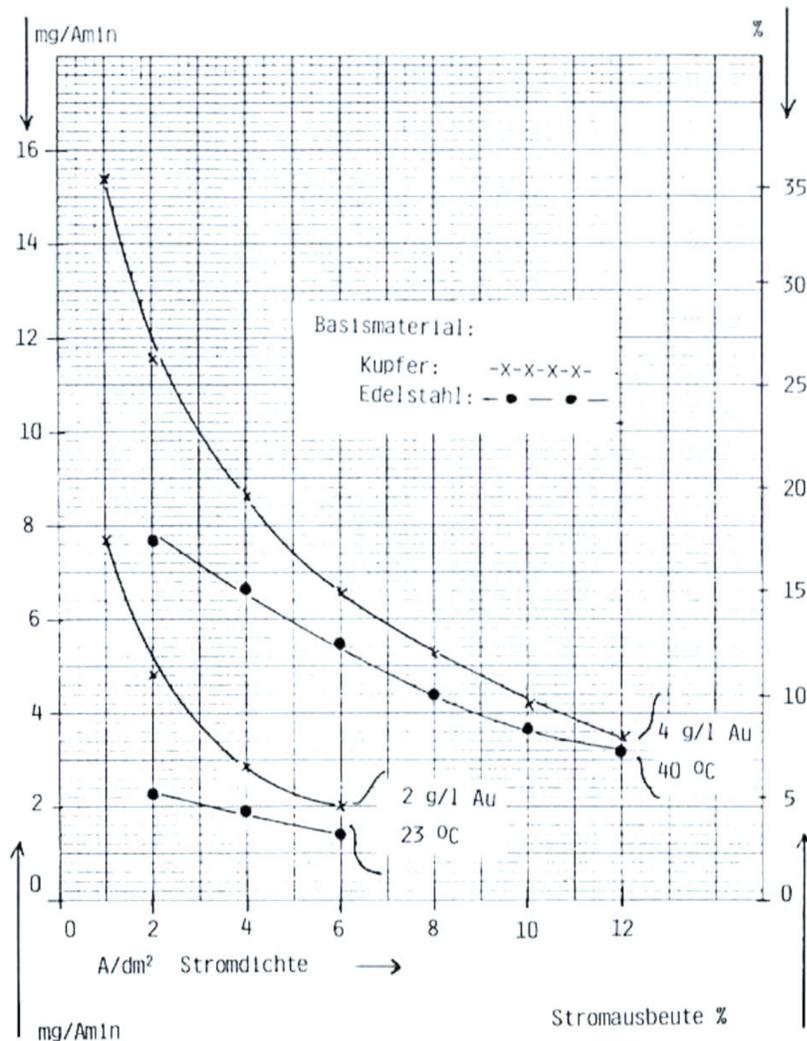


Abb.1: Goldbad *Auruna*[®] 311 – Stromausbeute. Einfluß von Stromdichte, Temperatur, Goldgehalt, Basismaterial.

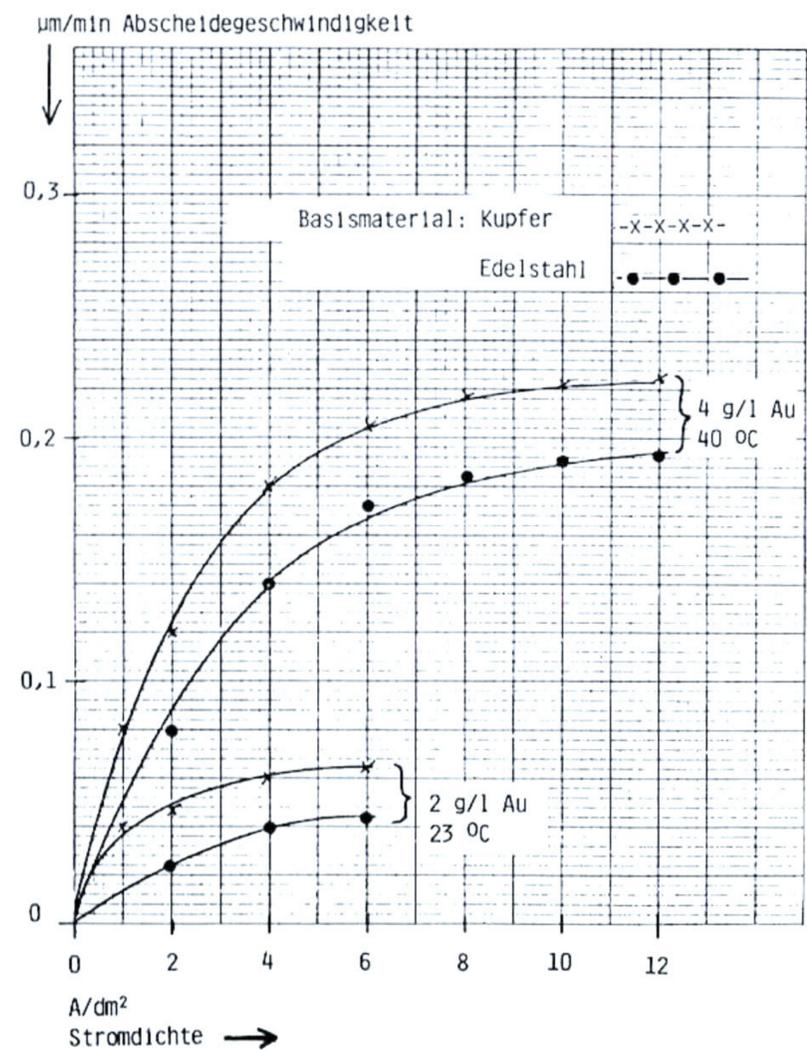


Abb.2: Goldbad *Auruna*[®] 311 – Abscheidengeschwindigkeit. Einfluß von Stromdichte, Temperatur, Goldgehalt, Basismaterial.

schwindigkeit weiter gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur darf wegen verminderter Stabilität des Bades nicht erfolgen.

3 Vorbehandlung

Die Erzielung einer ausreichenden Aktivierung des Basismaterials zur haftfesten Direktvergoldung von Edelstahl im Goldbad *Auruna*[®]311 kann durch geeignete Vorbehandlungsmaßnahmen unterstützt werden.

Meist genügt die übliche Vorbehandlung, bestehend aus

- Ultraschall-Reinigung
- kathodischer Entfettung
- Säuretauchen in 5-10 % Schwefelsäure, mit jeweils zwischengeschalteter Spülung.

Da die Entfettung gleichzeitig als Aktivierung wirkt, kommt diesem Schritt besondere Bedeutung zu. In komplizierteren Fällen mit besonders passivem Basismaterial, sei es bedingt durch die Art der Legierung oder durch deren Verarbeitung, muß die Aktivierungswirkung der Entfettung verbessert werden. Dies kann auch erforderlich werden, wenn durch

starke Verformung oder sehr intensives Polieren – starke Erwärmung durch hohen Anpreßdruck der Polierscheiben – hartnäckige Passivschichten erzeugt werden. Die Aktivierungswirkung der Entfettung kann stufenweise gesteigert werden. Die in *Tabelle 2* angegebenen Maßnahmen wurden an Besteckteilen ermittelt im *Degussa*-Entfettungsbad.

Eine erste Verbesserung gelingt durch Zusatz von 10 g/l KCN zum normalen alkalischen Entfettungsbad bei kathodischer Entfettung. Eine erheblich stärkere Aktivierung läßt sich erreichen, wenn man nach der kathodischen Entfettung eine anodische Entfettung im Bad gleicher Zusammensetzung anschließt. Es wurde gefunden, daß diese anodische Behandlung bei Raumtemperatur und nur kurzzeitig mit ca. 20 Sekunden Dauer angewandt werden darf. Intensivere Behandlung (höhere Temperatur, längere Dauer) bewirkt wiederum eine starke Passivierung. Wahrscheinlich wird bei der schonenden Behandlung durch Herauslösen von Chrom aus der Oberfläche ein aktiverer Zustand erreicht, bei zu intensiver anodischer Behandlung durch verstärkte Oxidation der Effekt ins Gegenteil verkehrt.

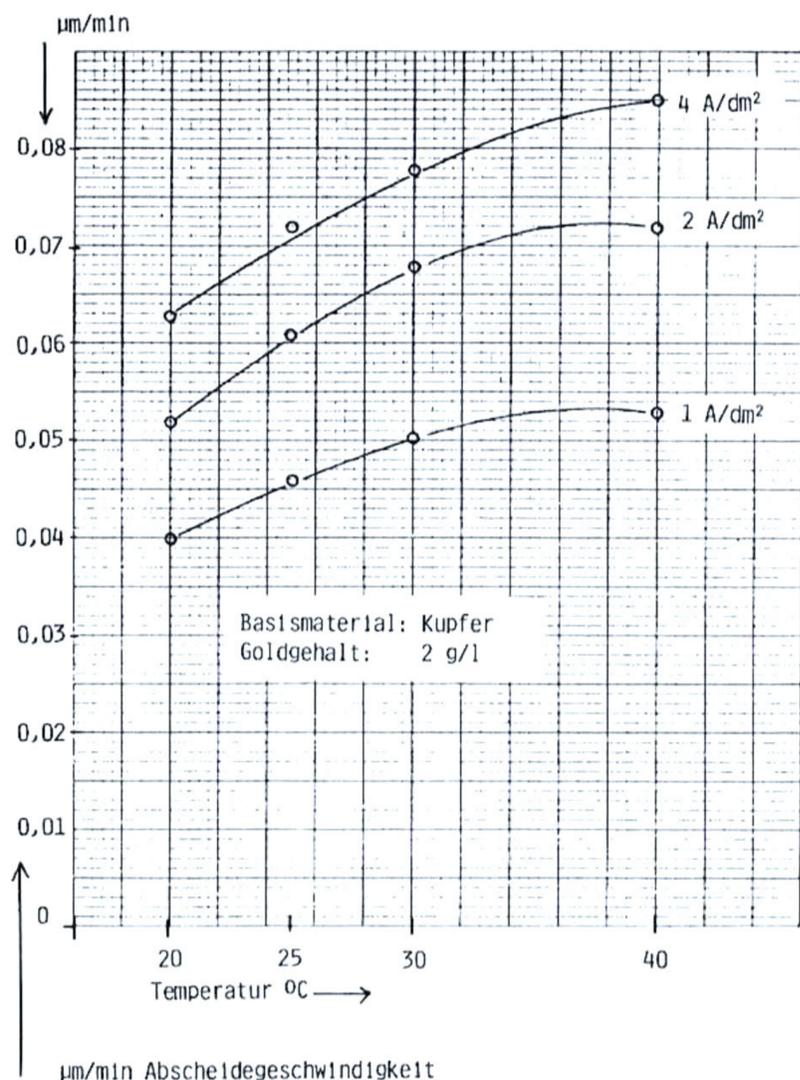


Abb.3: Goldbad *Auruna*[®] 311 – Abscheidegeschwindigkeit. Einfluß von Stromdichte und Temperatur.

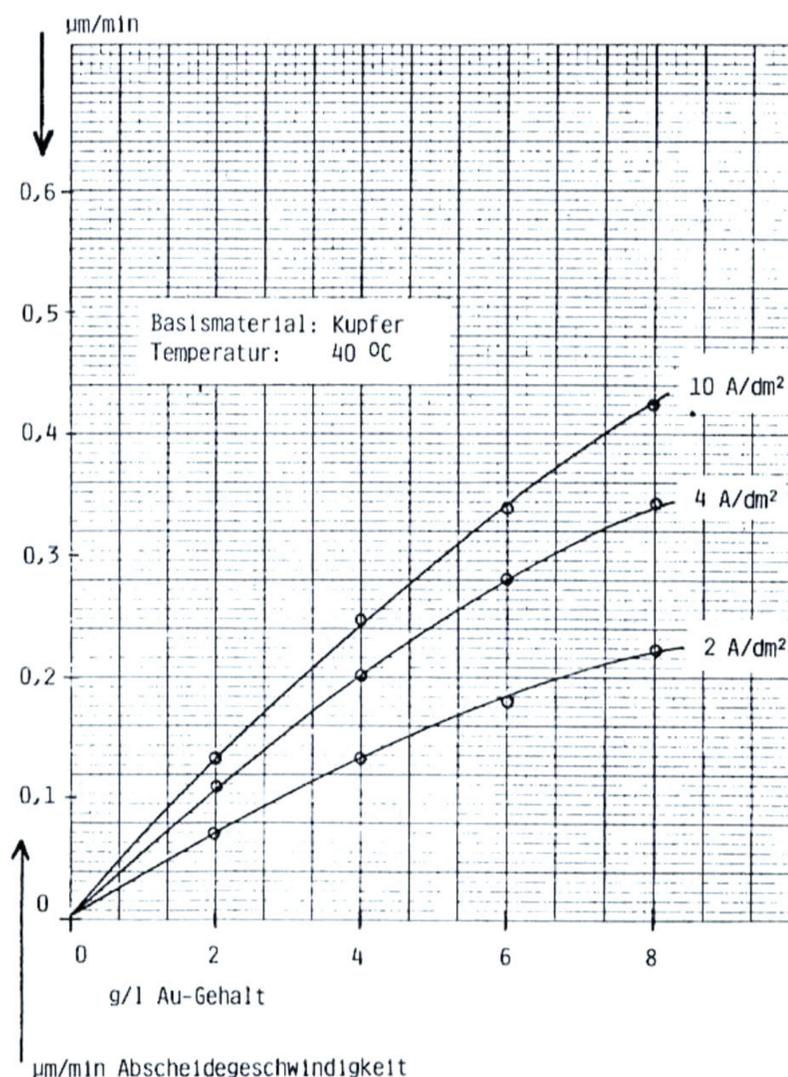


Abb.4: Goldbad *Auruna*[®] 311 – Abscheidegeschwindigkeit. Einfluß von Stromdichte und Goldgehalt.

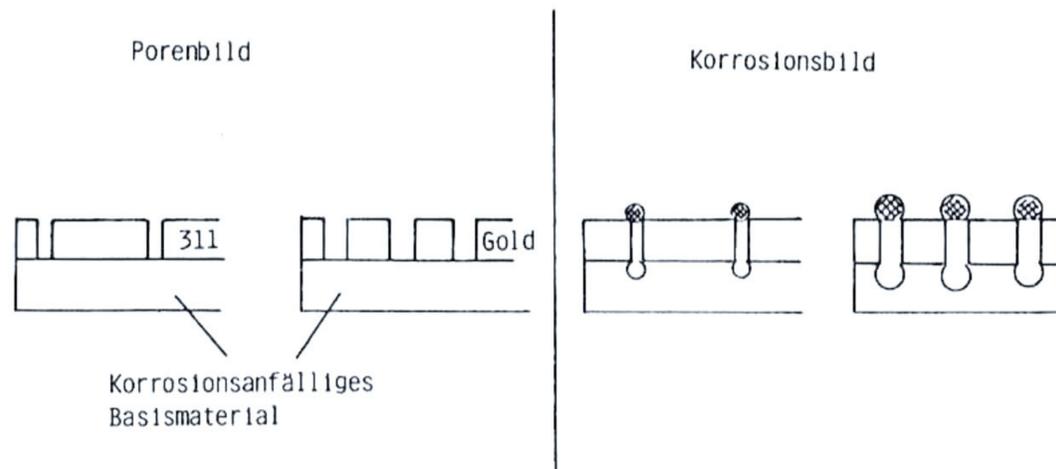


Abb. 5: Korrosionsmodell für porige Au-Auflage auf aktivem Basismaterial.

Linke Bildhälfte: Die Goldschichten aus *Auruna*[®] 311 oder einem anderen Goldbad sind porig, wobei die Poren auf dem Grundmetall enden. Größe und Anzahl der Poren können je nach Badtyp in Abhängigkeit von der Aktivierung unterschiedlich sein. Unter Vorwegnahme späterer Ergebnisse sind besonders porenarme *Auruna*[®] 311-Überzüge dargestellt.

Rechte Bildhälfte: Das Basismaterial sei korrosionsanfällig. Es wird im Korrosionsmedium durch die Poren hindurch angegriffen. Die Korrosionsprodukte treten entsprechend der Größe und Anzahl der Poren an der Oberfläche in Erscheinung.

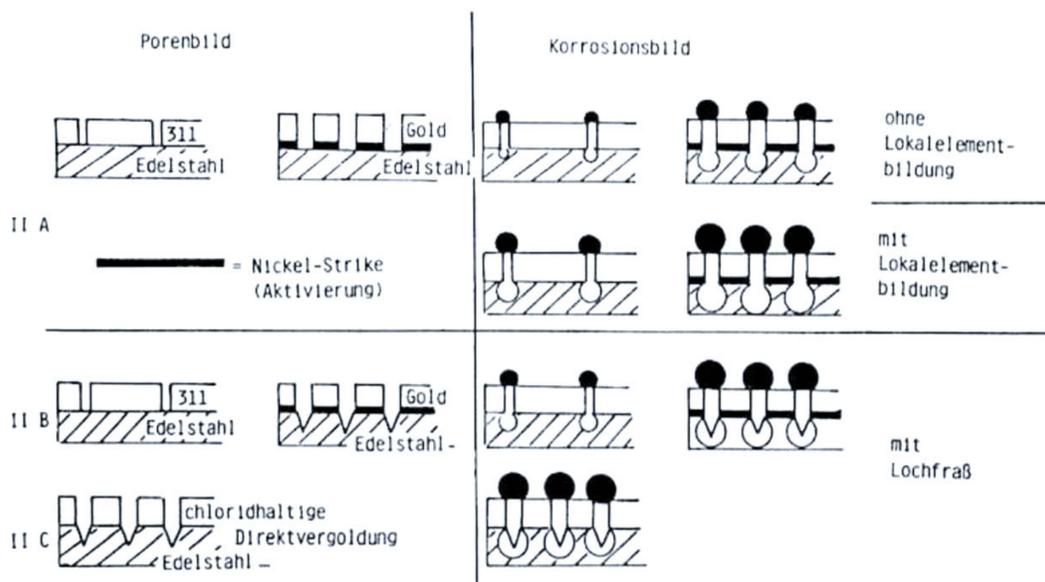


Abb. 6: Korrosionsmodelle für porige Au-Auflage auf Edelstahl (ohne Nickel-Zwischenschicht).

Linke Bildhälfte: Die Poren gehen durch die sehr dünne Nickel-strike-Schicht hindurch. Im Modell II A enden sie auf dem Edelstahl, der selbst während der Nickel-Aktivierung nicht angegriffen wird. Im Modell II B ist ein lochfraßähnlicher Angriff auf den Edelstahl durch die salzsaure Nickelaktivierung angenommen. Modell II C rechnet bei einer chloridhaltigen oder salzsauren Direktvergoldung ohne Nickel-strike ebenfalls mit einem Lochfraß-Angriff auf den Edelstahl, hier bereits während der Vergoldung. Es ist anzunehmen, daß im Falle eines lokalisierten Angriffes der salzsauren Bäder auf den Edelstahl die Anzahl der Poren in der Vergoldung erheblich ansteigt.

Rechte Bildhälfte: Hier sind den Porenbildern die entsprechenden Korrosionsbilder gegenübergestellt. Das an der Oberfläche erscheinende Korrosionsprodukt entstammt in jedem Falle dem Edelstahl. Modellmäßig sind Fälle zu unterscheiden, wo die Korrosion ohne Lokalelementbildung vor sich geht, und solche mit weit schwereren Korrosionserscheinungen unter Lokalelementbildung zwischen Gold und Edelstahl bzw. Nickel-strike. Bei verstärkter Porenbildung durch Lochfraß dürften die Korrosionserscheinungen besonders gravierend sein.

Tabelle 2: Vorbehandlung für Edelstahl

Schwierigkeitsgrad	Zusatz	kathodische Behandlung			anodische Behandlung		
		Dauer Minuten	Temp. °C	Stromdichte A/dm ²	Dauer Sek.	Temp. °C	Stromdichte A/dm ²
Stufe 1	ohne	1	RT	4–10	–	–	–
Stufe 2	10 g/IKCN	1	RT	4–10	–	–	–
Stufe 3	10 g/IKCN	1	RT	4–10	20	20–25	4 oder höher
Stufe 4	10 g/IKCN	1	Rt	4–10	20	20–25	8 mindestens

4 Eigenschaften der Überzüge

Ein Überblick über die wesentlichen Eigenschaften der Überzüge aus dem Goldbad *Auruna*[®] 311 wird in *Tabelle 3* gegeben.

Der Feingehalt (Goldgehalt) der Überzüge wurde an abgelösten Folien des Überzugs nach der dokimastisch/gravimetrischen Methode bestimmt und Werte zwischen 99-99,5 % Goldanteil gefunden. Der wesentliche Fremdanteil besteht aus mitabgeschiedenem Cobalt, dessen Gewichtsanteil sowohl mit der Mikrosonde als auch durch Auflösen von Goldfolien und Bestimmung des Cobaltgehaltes mittels Atomabsorptions-Spektroskopie ermittelt wurde. Der Cobaltgehalt liegt bei ca. 0,5 %. Er steigt mit zunehmender Stromdichte merklich an. Der Temperatureinfluß ist in der geringen Spanne der zulässigen Arbeitstemperaturen nicht auffällig groß. Temperaturerhöhung führt zu etwas verringerter Cobaltmitabscheidung. Für die mitein-

gebauten Fremdanteile an C, H, N und O verläuft die Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur gleichsinnig zum Cobaltgehalt, jedoch ist für diese nichtmetallischen Anteile der Temperatureinfluß beträchtlich.

Die Bestimmung erfolgte nach der von *Knödler* [1] angegebenen Methode. Die Kohlenstoff-Werte liegen sehr beträchtlich, die Werte für H, N und O deutlich unter den Werten, die in Au/Co-Bädern auf Citratbasis gefunden wurden [1].

Ähnlich wie bei Au/Co-Überzügen aus Citratbädern bewirken das mitabgeschiedene Cobalt und die eingelagerten Nichtmetall-Anteile Glanz, Härte und Abriebbeständigkeit der Überzüge. Die Messung der zu 165 HV_{0,015} ermittelten Vickers-Härte erfolgte auf einem Mikrohärtprüfer bei einem Auflagegewicht von 15 g an 20 µm dicken Überzügen.

Zur Beurteilung des Abriebverhaltens wurde ein genormter Niet aus Au/Ag/Cu (70/24/6)

Tabelle 3: Goldbad *Auruna*[®] 311 – Schichteigenschaften

Eigenschaft						
Feingehalt (Goldgehalt):		99,0 – 99,5 %				
Härte:		165 HV _{0,015}				
Cobaltgehalt:		ca. 0,5 %				
innere Spannungen:		200 – 350 N/mm ² (Zugspannung)				
Abriebbeständigkeit:		gut / kein Kaltverschweißen				
Duktilität:		gut / Folien rißfrei biegsam				
Porosität:		sehr gering				
Gehalt an Fremdelementen						
bei Betriebsbedingungen		ppm				
Temperatur	Stromdichte A/dm ²	Co	C	H	N	O
20 °C	2	4000	390	310	815	315
	4	5000	435	365	985	490
	10	7700	625	395	990	575
35 °C	2	3100	130	145	380	200
	4	4300	170	190	330	190
	10	6900	185	175	405	340

unter einem Auflagegewicht von 50 g 5000 mal über einen Weg von 1 cm Länge auf dem Prüfling hin und her bewegt. Es zeigte sich keine Tendenz zum Kaltverschweißen, die Abriebspur war sehr schmal und flach. Die angewandte Methode dient weniger der Beurteilung des Abriebverhaltens bei dekorativen Anwendungen mit vorwiegend abrasivem Verschleiß, als vielmehr dem durch vorwiegend adhäsiven Verschleiß bestimmten Abriebverhalten an elektrischen Kontaktpaarungen.

Die Messung der „inneren Spannungen“ der *Auruna*[®] 311-Überzüge erfolgte nach der von *Stalzer* [2] beschriebenen Methode. Die gemessene Zugspannung von 200-350 N/mm² ist etwas höher, als sie für Abscheidungen aus Au/Co-Citrat-Bädern gefunden wurde. Dagegen erwies sich die Duktilität der Überzüge als erstaunlich gut. Durch Auflösen des Basismaterials hergestellte Goldfolien aus *Auruna*[®] 311 zerfielen nicht und waren rißfrei biegsam im Gegensatz zum üblichen Verhalten von Au/Co-Überzügen aus Bädern auf Citratbasis.

Die Porosität der Überzüge muß als ausgesprochen gering bezeichnet werden. Wegen des unmittelbaren Zusammenhanges zwischen Porosität und Korrosionsverhalten und der entscheidenden Bedeutung beider für den Wert des neuen Verfahrens seien im folgenden diesbezügliche gezielte Versuche diskutiert.

5 Korrosionsprüfung

5.1 Versuchsdurchführung

Zielsetzung der Versuche war die Beurteilung des neuen Direkt-Vergoldungsverfahrens *Auruna*[®] 311 im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit dünner Goldschichten auf Edelstahl. Dabei sind die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß sie praxisnah sind und eine gute Differenzierung in der Beurteilung der zu vergleichenden Schichtkombinationen ermöglichen. Bei Korrosions- und Porenprüfungen sind wesentliche Merkmale die Schichtdicke des Überzugs und die Art und Schärfe des Korrosionstests.

5.1.1 Dicke des Goldüberzugs

Der Korrosionsschutz einer Goldschicht wird infolge abnehmender Porosität mit steigender Schichtdicke naturgemäß verbessert; gleichzeitig erhöht sich jedoch der Preis der Auflage wesentlich. Die Dicke der geprüften Goldschichten wurde auf 0,2 µm und 0,5 µm festgesetzt. Dickere Goldüberzüge würden die Beurteilung des Korrosionsverhaltens er-

schweren. Sie kommen zwar in der Praxis vor, jedoch sind die hier gewählten Schichtdicken durchaus praxisnah, zumal z.B. bei der in der Besteckindustrie üblichen dekorativen Vergoldung teilweise noch dünnere Auflagen eingesetzt werden.

5.1.2 Korrosionstests

Die Testbedingungen müssen so ausgewählt werden, daß sie eine ausreichende Differenzierung im Ergebnis zulassen. Dies ist besonders deshalb wichtig, weil die Auswertung in einem qualitativen Vergleich besteht. Zu milde Testbedingungen werden auf allen Proben zu geringe Korrosionseffekte bewirken, während bei zu scharfen Testbedingungen die Prüflinge „totgeprüft“ werden, d.h. die in allen Fällen sehr starken Korrosionserscheinungen keine abgestufte Beurteilung mehr ermöglichen. Geeignete Testbedingungen müssen in Vorversuchen ermittelt werden. Zwei geeignete Prüfmethode wurden für die gewählten Schichtdicken und Kombinationen Basismaterial / Goldüberzug ausgewählt:

- Besprühen der Proben mit destilliertem Wasser bei 55°C; Dauer 2 Tage
- Salzsprühtest nach DIN 50021: Besprühen der Proben mit 5 % NaCl-Lösung bei pH 6,5-7,2; Temperatur 35°C; Dauer 2-3 Tage

Die Tests erfolgten in einer handelsüblichen Sprühkammer mit Temperaturregelung. Die unter einem Winkel von 45° zur Senkrechten aufgestellten Prüflinge wurden nicht direkt vom Sprühstrahl getroffen, sondern befanden sich in einer Atmosphäre feinsten, verdünnter Tröpfchen. Nach Entnahme der Proben aus der Kammer wurden sie, ohne abgespült zu werden, an Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

5.1.3 Basismaterial

Die Prüfungen wurden an folgenden zwei Objekten vorgenommen:

- Bleche (5 cm × 5 cm) aus V2A-Edelstahl (austenitisch); Werkstoff Nr. 14301-IIIIC (nach DIN 17440); Kurzbenennung X5 CrNi 18/9 blankgewalzt (Gehalte in %: C ≤ 0,07; Cr 17,0 – 20,0; Ni 8,5 – 10,0; Sonstige –)
- Löffel aus 18/10 Cr/Ni-Stahl (austenitisch); Werkstoff Nr. 14401 (nach DIN 17440); Kurzbenennung X5 CrNiMo 18/10 (Gehalte in %: C ≤ 0,07; Cr 16,5 – 18,5; Mo 2,0 – 2,5; Ni 10,5 – 13,5; Sonstige –)

Dieser Werkstoff ist in der Besteckindustrie gebräuchlich. Die geprüften Besteckteile wurden vom Hersteller im galvanisierfähigen Zustand bezogen, d.h. den Praxisanforderungen entsprechend poliert.

5.1.4 Geprüfte Schichtkombinationen

Die zur Prüfung ausgewählten Schichtkombinationen sind in den *Tabellen 4 und 5* zusammengestellt.

In *Tabelle 4* sind Schichtkombinationen mit 0,2 µm Goldauflage, in *Tabelle 5* solche mit 0,5 µm Goldauflage aufgeführt. Die Nickel-strike-Aktivierung erfolgte in einem Wood'schen Nickelbad (4 Minuten bei 4 A/dm²). Bei einigen Prüflingen wurde eine Zwischenschicht von 5 µm aus einem handelsüblichen Glanznickel-Bad aufgebracht, da dies einer in der Besteckindustrie teilweise praktizierten Verfahrensweise entspricht.

Bei der Vergoldung wurden das zur Beurteilung anstehende Verfahren *Auruna® 311* und im Vergleich dazu das Goldbad *Auruna® 539 LC* eingesetzt. Letzteres ist ein handelsübliches Gold-Cobalt-Bad auf Citratbasis mit pH-Wert 4,0-4,2. Beide Goldbäder hatten einen Goldgehalt von 2 g/l. Sie wurden unter optimalen Arbeitsbedingungen eingesetzt, und zwar:

Auruna® 311 bei Raumtemperatur mit 2 A/dm²
Auruna® 539 LC bei 50 °C mit 1,5 A/dm²

Die Vorbehandlung der Prüflinge bestand bei beiden Basiswerkstoffen aus folgenden Schritten:

- Stromlose Ultraschall-Entfettung
- Kathodische Entfettung in einem alkalischen, cyanidhaltigen Entfettungsbad (Raumtemperatur, 1 min. bei 10 A/dm²)
- Tauchen in 5 % Schwefelsäure.

Zwischen den einzelnen Schritten wurde kurz in entionisiertem Wasser gespült. Spezielle Aktivierungsmaßnahmen im Rahmen der Vorbehandlung waren nicht erforderlich. Alle Teile zeigten einwandfreie Haftfestigkeit und Deckung.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Porosität und Korrosionserscheinungen

Vor einer Beurteilung und Diskussion der Versuchsergebnisse seien zur Verdeutlichung die denkbaren möglichen Porositäts-Phänomene bei dünnen Goldauflagen und die daraufhin zu erwartenden Korrosionserscheinungen in Modellform diskutiert.

Die *Abb. 5 bis 7* zeigen auf der linken Bildhälfte jeweils ein Porenbild nach der Vergoldung und auf der rechten Bildhälfte das zugehörige Korrosionsbild nach erfolgter geeigneter Korrosionsprüfung.

Abb. 5 zeigt als einfachste Kombination I eine dünne Vergoldung auf aktivem Basismaterial, z. B. Kupfer.

In *Abb. 6* besteht das Basismaterial aus Edelstahl. Die Goldschicht *Auruna® 311* liegt direkt auf dem Edelstahl auf, während im Falle eines anderen Goldbades eine aktivierende Nickel-strike-Schicht dazwischen geschoben sein muß.

Abb. 7 zeigt die noch komplizierteren Varianten der Edelstahl-Vergoldung mit dicker Nickelzwischenschicht. Da das Glanznickelbad nicht ausreichend aktivierend auf den Edelstahl wirkt, ist eine Aktivierung mittels Nickel-strike in jedem Fall erforderlich. Die Vergoldung selbst erfolgt auf der aktiven Nickel-schicht und entspricht damit den in *Abb. 5* beschriebenen Verhältnissen.

Tabelle 4: Mit 0,2 µm Gold untersuchte Schichtkombinationen

Nr.	Aktivierung	Zwischenschicht	Vergoldung
1	–	–	0,2 µm <i>Auruna® 311</i>
2	Ni-strike	–	0,2 µm <i>Auruna® 311</i>
3	Ni-strike	–	0,2 µm <i>Auruna® 539 LC</i>
4	Ni-strike	5 µm Glanz-Ni	0,2 µm <i>Auruna® 311</i>

Tabelle 5: Mit 0,5 µm Gold untersuchte Schichtkombinationen

Nr.	Aktivierung	Zwischenschicht	Vergoldung
5	–	–	0,5 µm Gold = 0,2 µm <i>Auruna® 311</i> + 0,3 µm <i>Auruna® 539 LC</i>
6	Ni-strike	–	0,5 µm <i>Auruna® 539 LC</i>
7	Ni-strike	5 µm Glanz-Ni	0,5 µm <i>Auruna® 311</i>
8	Ni-strike	5 µm Glanz-Ni	0,5 µm <i>Auruna® 539 LC</i>

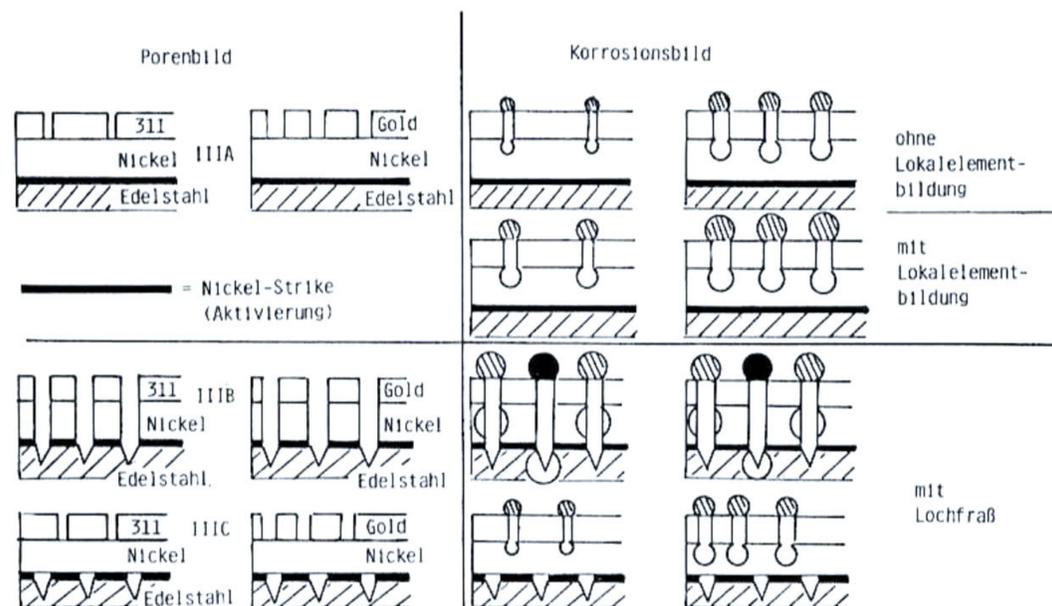


Abb. 7: Korrosionsmodelle für porige Au-Auflage auf Nickelzwichenschicht über Edelstahl.

Oberes Bild:

Linke Bildhälfte: Bei Typ III A ist die dicke Nickelschicht selbst porenfrei. Die Aktivierungswirkung des Goldbades auf Nickel bestimmt Größe und Anzahl der Poren, die alle auf der Nickeloberfläche enden.

Rechte Bildhälfte: Das Korrosionsprodukt an der Oberfläche entstammt in diesem Modellfall III A ausschließlich der Glanznickelschicht. Die Intensität des Korrosionsangriffes wird verstärkt, wenn man Lokalelementbildung zwischen Gold und Nickel-Zwichenschicht annimmt.

Unteres Bild:

Linke Bildhälfte: Bei den Typen III B und III C wird der Fall diskutiert, daß das Nickel-strike-Bad einen lochfraßähnlichen Angriff auf das Basismaterial (Edelstahl) bewirkt. Die dadurch erzeugten Poren gehen im Modellfall III B durch die dicke Nickelschicht und die dünne Goldauflage hindurch, während im Modellfall III C eine Verdeckung des Lochfraßes durch die dicke Nickelzwichenschicht angenommen ist.

Rechte Bildhälfte: Die bei III B bis in den Edelstahl durchgehenden Poren erlauben den Austritt von Korrosionsprodukten, die sowohl der Glanznickelschicht als auch der Edelstahl-Grundlage entstammen können. Poren und Korrosionserscheinung sind in diesem Fall von der Art der Vergoldung unabhängig. Dagegen stammt im Modellfall III C das Korrosionsprodukt wieder ausschließlich der Nickelschicht, und der Porencharakter wird von der Aktivierungskraft des Goldbades bestimmt.

5.2.2 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten Korrosionsprüfungen werden auf den Abb. 8 bis 11 gezeigt. Die Zahlen an den Testobjekten bezeichnen die in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Schichtkombinationen. Abb. 8a zeigt die Testbleche aus V2A Edelstahl mit 0,2 µm Goldauflage nach dem Sprühwassertest, Abb. 8b gleiche Bleche nach dem wesentlich schärferen dreitägigen Salzsprühtest. Probe 1 Auruna® 311 ohne Nickel-strike weist ein wesentlich besseres Verhalten auf als die Proben 2 und 3 mit Nickel-strike. Besonders der Sprühwassertest zeigt deutlich die viel stärkere Porosität der Proben 2 und 3, die sich im Auftreten vieler kleiner, brauner Roststellen an der Oberfläche auswirkt. Hier

wie auch im Salzsprühtest wird – offenbar durch Lokalelement-Bildung – der Edelstahl erheblich angegriffen. Die Anzahl der Poren ist durch die Anwendung der Nickelaktivierung, wahrscheinlich durch lochfraßähnliche Bildung von Oberflächenfehlern, drastisch erhöht. Ein Vergleich der Proben 2 und 3 – beide mit Nickel-strike – fällt deutlich zugunsten von Auruna® 311 gegenüber 539 LC aus. Dieses – auch im folgenden stets beobachtete Verhalten – beweist die besonders geringe Porosität der Auruna® 311-Überzüge im Vergleich zum Citratbad bei gleichem Basismaterial oder gleicher Vorbehandlung. Auruna® 311 kann offenbar in Form von Oberflächenfehlern vorliegende potentielle Porenquellen durch bessere Aktivierung ausschalten.

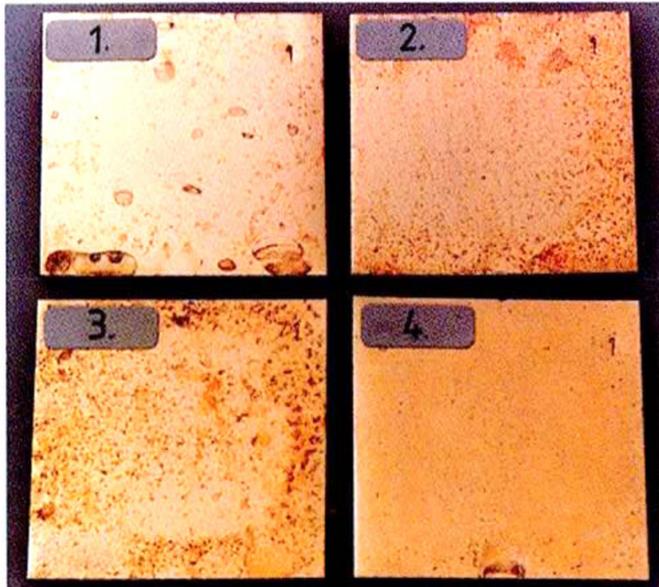


Abb. 8a: Goldauflage mit Schichtdicke $0,2 \mu\text{m}$ auf Werkstoff Nr. 14301 – III C. Test: 2 Tage besprüht mit reinem Wasser von 55°C .

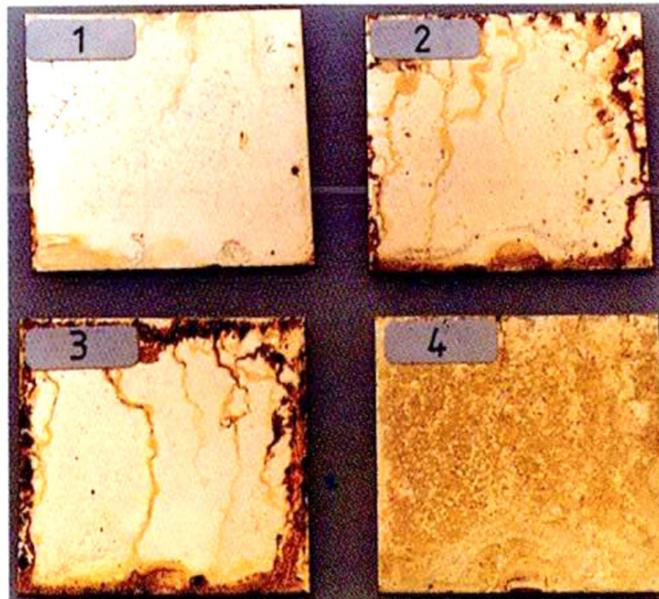


Abb. 8b: Goldauflage mit Schichtdicke $0,2 \mu\text{m}$ auf Werkstoff Nr. 14301 – III C. Test: Salzsprühstest DIN 50021, 35°C , 3 Tage.



Abb. 9a: Goldauflage mit Schichtdicke $0,2 \mu\text{m}$ auf Werkstoff Nr. 14401. Test: 2 Tage besprüht mit reinem Wasser von 55°C .



Abb. 9b: Goldauflage mit Schichtdicke $0,2 \mu\text{m}$ auf Werkstoff Nr. 14401. Test: Salzsprühstest DIN 50021, 35°C , 2 Tage.

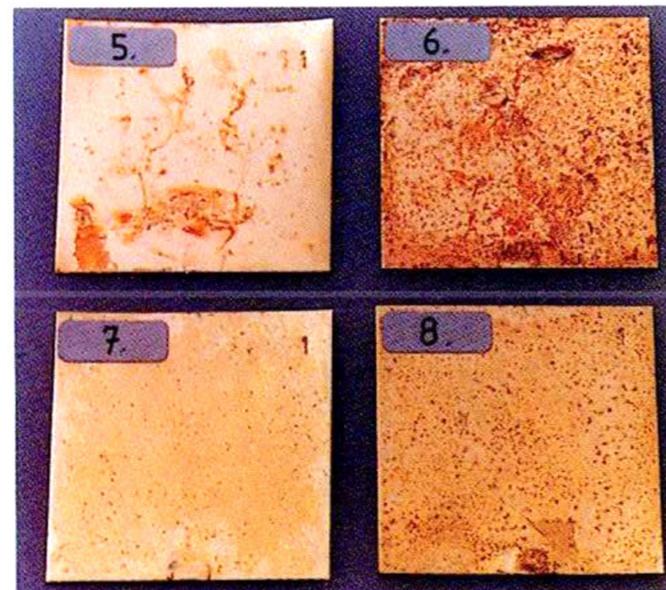


Abb. 10a: Goldauflage mit Schichtdicke $0,5 \mu\text{m}$ auf Werkstoff Nr. 14301 – III C. Test: 2 Tage besprüht mit reinem Wasser von 55°C .



Abb. 10b: Goldauflage mit Schichtdicke $0,5 \mu\text{m}$ auf Werkstoff Nr. 14401. Test: Salzsprühstest DIN 50021, 35°C , 2 Tage.



Abb. 11a: 0,5 µm Direktvergoldung auf Werkstoff Nr. 14301 – III C. Test: 2 Tage besprüht mit reinem Wasser von 55 °C.



Abb. 11c: 0,5 µm Auruna®311 auf Glanznickel über Edelstahl Nr. 14301 – III C. Test: 2 Tage besprüht mit reinem Wasser von 55 °C.



Abb. 11b: 0,5 µm Vergoldung (Citrattyp) mit Ni-strike auf Werkstoff Nr. 14301 – III C. Test: 2 Tage besprüht mit reinem Wasser von 55 °C.



Abb. 11d: 0,5 µm Vergoldung Auruna® 539 LC (Citrattyp) auf Glanznickel über Edelstahl Nr. 14301 – III C. Test: 2 Tage besprüht mit reinem Wasser von 55 °C.

Probe 4 ist diejenige mit 5 µm dicker Nickel-zwischenschicht. Ein größerer Teil der durch die salzsaure Aktivierung erzeugten Porenzentren wird offenbar durch die Dickvernickelung verdeckt (Modell III C) – auch ist der Durchtritt des Korrosionsmediums zum Basismaterial durch die größere Porentiefe erschwert (Modell III B).

Wie besonders der Salzsprühtest (Abb. 8b) zeigt, erhält das Korrosionsprodukt bei Anwendung der Nickel-Zwischenschicht eine andere Farbe und Form, da es aus eben dieser Zwischenschicht stammt (Modell III A oder III C). Insgesamt wird die Korrosionserscheinung durch Anwendung der Nickelzwischenschicht keineswegs verbessert.

Abb. 9a zeigt die 0,2 µm dick vergoldeten Besteckteile aus 18/10 Cr/Ni-Stahl nach dem Sprühwassertest, Abb. 9b ebensolche Teile nach dem Salzsprühtest. Das Ergebnis entspricht den oben für die Testbleche diskutierten Resultaten.

Die Ergebnisse an den 0,5 µm dicken Goldauflagen zeigen die Abb. 10a und 10b. Die Abb. 11a bis d entsprechen in vergrößerter Darstellung 10a. Der Vergleich der Proben 5 und 6 zeigt in drastischer Weise die sehr vorteilhafte Wirkung des Verfahrens Auruna® 311. Von der 0,5 µm dicken Goldauflage wurden bei Probe 5 unter Vermeidung des Nickel-strike die unteren 0,2 µm aus Auruna® 311 abgeschieden. Anzahl und

Größe der Poren sind in erheblichem Maße vermindert. Die Auflage bei Probe 5 kann als nahezu porenfrei bezeichnet werden.

Interessant ist ein Vergleich der Proben 7 und 8, besonders im vergrößerten Maßstab (Abb. 11c und 11d). Beide Proben haben eine 5 μm dicke Nickelzwischenschicht. Probe 7 mit 0,5 μm Gold *Auruna*[®] 311 zeigt ein eindeutig besseres Korrosionsverhalten als Probe 8 mit 0,5 μm *Auruna*[®] 539 LC. Obwohl durch die Nickelzwischenschicht der Einfluß des Edelstahls weitgehend ausgeschaltet ist, erweist sich der Überzug aus dem stark sauren Goldbad 311 auch auf aktivem Basismaterial (hier die Nickelzwischenschicht) als deutlich porenärmer im Vergleich zum konventionellen Citratbad.

Ein Vergleich der Proben 5 und 7 fällt zugunsten von Probe 5 aus. Die verhältnismäßig große Zahl von – allerdings sehr kleinen – Poren bei Probe 7 zeigt, daß die durch salzsaure Aktivierung erzeugten Oberflächendefekte sich noch bei 5 μm dicker Nickelzwischenschicht in erhöhter Porenanzahl äußern. Dies entspricht dem diskutierten Modellfall III B, bei dem die Korrosionsprodukte sowohl dem Edelstahl als auch der Nickelzwischenschicht entstammen können.

Auf Grund der beobachteten Resultate wird die eindeutig vorteilhafte Wirkung der Vergoldung *Auruna*[®] 311 einerseits in einer wegen guter Aktivierungswirkung generell sehr geringen Porosität der Überzüge gesehen. Zusätzlich wird auf Edelstahl durch die Vermeidung salzsaurer Vorbehandlungsbäder die Bildung von Oberflächendefekten als Porenursache ausgeschaltet. Die Addition beider Effekte bewirkt bereits bei dünnen Goldauflagen einen guten Korrosionsschutz.

6 Zusammenfassung

Ein neues Goldbad zur Direktvergoldung von Edelstahl ohne Anwendung einer Nickel-Aktivierung arbeitet bei pH 0,6 und Raumtemperatur bis 40°C. Das Bad enthält KAu(CN)₄ und Cobalt als Glanzbildner. Das Bad kann

als Vorvergoldungsbad mit 2 g Au/l oder für dickere Schichten mit höherem Goldgehalt betrieben werden. Die Abscheidegeschwindigkeit erreicht bei 4 g Au/l auf aktiver Oberfläche 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$; auf passiven Oberflächen setzt die Vergoldung verzögert ein.

Haffeste Überzüge werden auf Edelstahl in den meisten Fällen nach einfacher kathodischer Entfettung erzielt, in schwierigen Fällen kann die Aktivierung durch anodische Behandlung verbessert werden.

Die Überzugseigenschaften entsprechen etwa denen aus Au/Co-Citratbädern, jedoch ist der Einbau von Nichtmetall-Anteilen deutlich geringer.

An verschiedenen Edelstählen wird für 0,2 und 0,5 μm dicke Goldschichten in zwei verschiedenen Tests das Korrosionsverhalten geprüft und gegenüber Schichtkombinationen mit Nickelaktivierung, Glanznickel und Au/Co aus citronensaurem Bad verglichen. Die Überzüge aus dem stark sauren, halogenfreien neuen Bad zeigen ein deutlich besseres Korrosionsverhalten infolge geringerer Porosität bereits bei sehr dünnen Auflagen. Die zu erwartenden Korrosionserscheinungen werden in Form von Porenmodellen diskutiert.

Das gute Korrosionsverhalten des neuen Verfahrens beruht auf der starken Aktivierungswirkung des Bades, die die Wirkung von Oberflächenfehlern als Ursache für Porenbildung ausschaltet und passive Oberflächen aktiviert. Dies geschieht ohne Einsatz von Halogensäuren oder Halogeniden, so daß Lochfraß und Oberflächendefekte vermieden werden.

Literatur:

- [1] A. Knödler, *Metalloberfläche* 28 (1974) 465–472
- [2] Stalzer, *Metalloberfläche* 18 (1964) 263–267

Die Verfahren *Auruna*[®] 311 und *Auruna*[®] 539 LC sind Goldbäder aus dem Edelmetall-Badprogramm der Degussa AG, Abt. Galvanotechnik, Schwäbisch Gmünd.