

Optimale Dimensionierung und Konstruktion platinierter Anoden für die Hartverchromung

Von Thomas Ebert und Frank Friebl, Umicore Galvanotechnik GmbH, Schwäbisch Gmünd

Dimensionsstabile, platinerte Titananoden, bieten besonders bei der Hartverchromung viele Vorteile gegenüber Bleianoden. Der Aufsatz diskutiert die beiden Technologien, Umweltschutzaspekte und Arbeitssicherheit. Zusätzlich wird ein detaillierter Kostenvergleich vorgestellt. Er basiert auf einer typischen Anforderung in der Hartverchromung. Es lässt sich zeigen, dass sich zum Beispiel platinerte Titananoden schon in etwas mehr als zwei Jahren amortisieren können. Anwender profitieren zudem von einer höheren Oberflächenqualität und einer besseren Schichtdickenverteilung auf den Bauteilen.

Dimensionally stable, platinized titanium anodes offer especially in hard chromium plating a lot of advantages in comparison to lead anodes. The article discusses both technologies, environmental issues as well as workplace safety. In addition, a detailed comparison of costs is presented, based on a typical practical application in hard chromium plating. It can be demonstrated that, for example, platinized titanium anodes pay off already within a little more than two years. Additionally, users gain profit from an increased coating quality and a better layer thickness distribution on the plated parts.

Blei steht weltweit unter Beobachtung [1]. In den USA warnen Gesundheits- [2] und Arbeitsschutzbehörden [3] recht eindringlich vor den Gefahren. Auch wenn Galvanotechnik-Betriebe im Umgang mit Gefahrenstoffen seit Jahrzehnten versiert sind, wird das Metall auch in der Branche zunehmend kritischer gesehen. Wer in den Vereinigten Staaten Bleianoden nutzt, muss sich laut amerikanischen Quellen zum Beispiel schon bei geringen Mengen im „Toxic Chemical Release Inventory“ registrieren. Wenn ein galvanotechnisches Unternehmen dort im Jahr nur etwa 29 kg Blei durchsetzt, ist eine Eintragung unumgänglich [4].

Nicht nur für Hartverchromer in den USA lohnt es sich daher, Alternativen zu suchen. Denn Bleianoden gelten zwar auf den ersten Blick als billig, haben aber ein breites Spektrum an Nachteilen:

- Sie verformen sich (Abb. 1). Eine homogene Verteilung des abgeschiedenen Metalls auf dem

Bauteil ist so nicht möglich. Die Schichtdicke schwankt also: Zu viel Chrom wird an einigen Stellen aufgebracht (= Ressourcenverschwendung) und muss später wieder mechanisch abgetragen werden.



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

- Der Wartungsaufwand ist hoch. Ein wiederholtes, manuelles Drehen der sehr schweren Bleianoden ist üblich. Das verhindert zum Beispiel Kurzschlüsse durch einen Kontakt von Anode und Kathode.
- Außerdem bildet sich an der Anode $PbCrO_4$. Wird die Stromzufuhr unterbrochen, bildet sich Bleichromatschlamm an der Anode. Er bröckelt ab, wenn der Strom wieder eingeschaltet wird.
- Bleichromatschlamm ist gesundheitsschädlich. Ihn zu entsorgen, ist zeitaufwändig und teuer. In Baden-Württemberg fallen aktuell etwa 1500 Euro/Tonne Gebühren an.
- Aus Sicht der Arbeitssicherheit ist der Umgang mit Bleichro-

matschlamm bedenklich. Er erfordert daher entsprechend hohe Schutzmaßnahmen.

Hartverchromung: Kein Produktionsstillstand mit dimensionsstabilen Anoden

Eine interessante Alternative etwa für die Hartverchromung sind daher dimensionsstabile Anoden

(Abb. 2) mit einer Platinoberfläche auf Titan oder Niob als Grundsubstrat.

Platinierte Anoden bieten in der Hartverchromung viele Vorzüge. Dazu zählen unter anderem folgende Vorteile:

- Prozesse mit dimensionsstabilen Anoden sind fast vollständig bleifrei und daher deutlich umweltschonender. Das Ergebnis: kein Bleichromat, geringere Gesundheitsgefahren für die Mitarbeiter, keine Entsorgungsgebühren.
- Produktionsstillstand und Austauschaufwand wie bei Bleisystemen fallen ersatzlos weg.
- Pt/Ti- und Pt/Nb-Anoden verändern im üblichen Nutzungszeitraum von drei Jahren nicht ihre Form.
- Die Schichtdicken auf den kathodischen Bauteilen sind sehr gleichmäßig. Mechanisches Nacharbeiten wird überflüssig.
- Schließlich ist der Energieaufwand erheblich niedriger als bei Bleianoden. In der Langzeitbetrachtung führt die Spannungsdifferenz (bei Pt/Ti-Anoden z.B. $\Delta = \text{ca. } -1 \text{ V}$) zu einem beträchtlichen Kostenvorteil. Ursache dafür ist die anodische Sauerstoffüberspannung. Sie ist bei Blei deutlich höher als die von Platin.
- Bauteile wie Stromzuführungsträger und Rahmenkonstruktionen aus CuTi können mehrmals wiederverwendet werden. Dadurch sinkt die Amortisationszeit gegenüber Bleianoden drastisch.

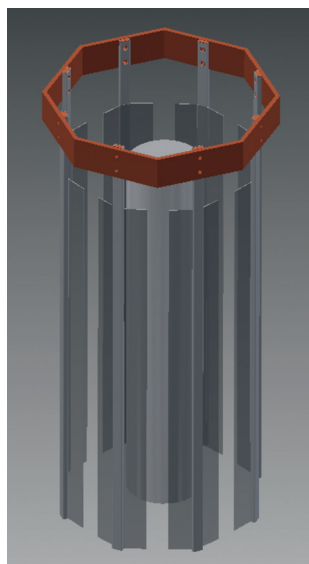


Abb. 2: Mit Hochtemperatur-Elektrolyse beschichtete Platin/Titan-Anoden sind dimensionsstabil. Sie bewahren über einen langen Zeitraum ihre Form

- Gutschriften für das Restplatin bei der Wiederbeschichtung senken den ursprünglichen Edelmetallaufwand.

Maximaler Output durch optimale Konstruktion

Perfekte Ergebnisse erzielt, wer seine Anoden optimal an die Konstruktion seiner zu beschichtenden Bauteile anpasst. Dies machen dimensionsstabile Anoden (Platten, Zylinder, T- und U-Form) möglich, während Bleianoden meistens standardisierte Platten oder Stäbe sind.

Pt/Ti- und Pt/Nb-Anoden haben zudem keine geschlossene Oberfläche, sondern sind Streckgitter mit variabler Maschenweite. Das führt zu einer guten Stromverteilung – das elektrische Feld wirkt in und um die Maschen herum (Abb. 3).

In Abstimmung mit dem Auftraggeber lassen sich weitere Optimierungen vornehmen:

- Um die Abscheidungsbedingungen im Elektrolyt zu maximieren wird mit einer optimierten Maschenabmessung gearbeitet (Abb. 4 und Tab. 1).
- 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.



Abb. 3: Pt/Ti-Anoden aus Streckmetallgitter. Bauformen und Maschenabmessungen sind auf die zu beschichtenden Bauteile optimiert. Die Streckgitter erlauben eine optimale 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

Tab. 1: Standardmaschenweiten von Streckgitteranoden

Typ	Maschenlänge (mm)	Maschenweite (mm)	Blechdicke (mm)	Stegbreite (mm)	Oberflächenfaktor* (dm ²)
F	6	3	1	1	2,22
N	10	5	1	1	1,44
G	12	6	1	1	1,22
GS	12	6	1,5	1,5	1,75
D	12,5	7	2	2	1,92

* Fläche bei einer Kantenlänge von 100 x 100 mm

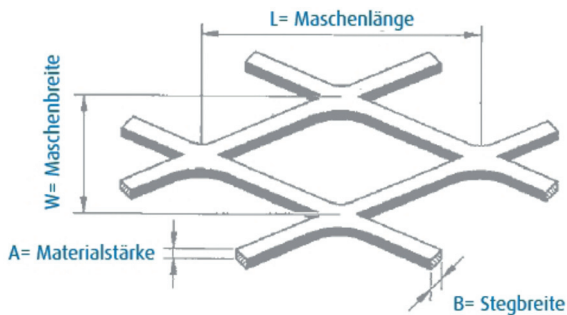


Abb. 4: Die Maschenweite von Streckgitteranoden lässt sich anpassen. Die Maschen gestatten erhöhte Elektrolytzirkulation und besseren Gasabtransport. Der Abstand zwischen Bauteil und Anode kann sinken, die Stromdichte steigen

- Eine deutliche Verbesserung der Abscheidebedingungen erreicht man mit Streckgittern mit großer effektiver Oberfläche.

Platin und Titan:

Optimale physikalische und chemische Kenngrößen

Möglich wird die Formstabilität etwa durch die Kombination von Platin und Titan. Beide Metalle bieten optimale Kenngrößen für die Hartverchromung. 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 besitzt enorme Korrosionsbeständigkeit. Bei Anwesenheit von Halogeniden wird diese aber herabgesetzt. Die Durchbruchspannung liegt zum Beispiel bei Titan in chloridhaltigen Elektrolyten je nach pH-Wert zwischen 10 und 15 V. Bei Niob (35 bis 50 V) und Tantal (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 kg.

Der Auftrag der Platinschicht auf das Grundsubstrat Titan erfolgt im Optimalfall elektrochemisch aus einer Salzschmelze durch Hochtemperaturelektrolyse (HTE).



Abb. 5: Umicore Galvanotechnik in Schwäbisch Gmünd beschichtet Anoden mit Hochtemperaturelektrolyse. Bei diesem Verfahren wird in einer 550°C heißen Salzschmelze Platin in einer Argonatmosphäre auf Basismaterialien wie Titan, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram, Edelstähle und Nickellegierungen abgeschieden

**Hochtemperaturelektrolyse (HTE):
Ein erprobter Spezialprozess**

Der HTE-Prozess ist ausgefeilt und bietet präzise Beschichtungsergebnisse: In einer 550 °C heißen Salzschnmelze aus einem Gemisch von Kalium- und Natriumcyanid – 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 1 und 5 A/dm² erlauben bei einer Beschichtungsspannung von 0,5 bis 2 V Abscheidungsraten zwischen 10 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 % 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.

Tab. 2: Einige Beispiele für Einsatzgebiete von Pt/Ti-Anoden und empfohlene Schichtdicke; die Dicke der Platinschicht variiert je nach Einsatzgebiet

<i>Einsatzgebiet</i>	<i>Dicke der Schicht</i>
Edelmetallelektrolyte, stark sauer	2,5 µm
Goldelektrolyte, neutral bis schwach sauer	1,5 µm
Goldelektrolyte, alkalisch	1,5 µm
Hartverchromung fluoridfrei/fluoridhaltig	2,5/5 µm
Nickel/Nickellegierungselektrolyte	1,5 µm
Zerstörung von Cyaniden in Abwässern	1,5/2,5 µm

**Rahmenkonstruktionen und Stromzuführungen aus CuTi:
Minimierter anodischer Spannungsabfall und Wiederverwendbarkeit**

Bei den Überlegungen für eine optimale Anodenkonstruktion gilt es, auch Träger und Stromzuführung 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 spezifischen elektrischen Widerstand von etwa 9 % 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 Titanmantel den Kupferkern. Bei der Replatinierung des Streckgitters werden Rahmenkonstruktion und/oder Stromzuführung nur gereinigt und aufbereitet. Sie können dann mehrmals erneut verbaut werden.

**Konstruktionsfehler vermeiden –
Ergebnisse optimieren**

Vor allem die CuTi-Stromzuführungen bieten aber auch viele Möglichkeiten für Fehlerquellen. Vor allem folgende Schwachstellen gilt es zu beachten:

- Zu wenige Schweißpunkte verursachen einen hohen Übergangswiderstand.
- Probleme gibt es, wenn die Bügelkonstruktion der Stromzuführung nicht optimal konstruiert ist und die Stromzuführungen selbst nicht fachgerecht verteilt sind.
- Bei fluoridhaltigen Cr(VI)-Elektrolyten ist es äußerst wichtig, geeignetes Basismaterial für die Anode zu wählen.
- WIG-/Laser-Schweißzonen im Bereich von Beschichtungen sollte es nicht geben: Das Aufschmelzen des Pt/Ti-Beschichtungssystems an der Schweißraupe ist zu vermeiden. Es führt ansonsten zur Legierungsbildung, was wiederum die Korrosionsbeständigkeit verringert. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Haftung der Pt-Schicht durch den Wärmeeinfluss geschwächt wird („Peel-off-Effekt“).
- Schließlich entwickelt sich an einer fehlerhaften Punktschweißung Wärme. Das Ergebnis ist vorzeitiger Verschleiß.

Kosten: Platinierte Anoden in der Langzeitbetrachtung kostengünstiger

Wer diese Konstruktionsempfehlungen beachtet, erhält mit Pt/Ti- oder Pt/Nb-Modellen die „perfekte Anode“ für die Hartverchromung.

Dimensionsstabile Modelle sind zwar in der Investitionsphase erheblich teurer als Bleianoden. Wer

seine Kosten aber detailliert betrachtet, stellt fest, dass Modelle aus Titan mit einer Oberfläche aus Platin eine interessante Alternative für die Hartverchromung sein können.

Deutlich macht dies eine sehr umfangreiche und feingliedrige Gesamtkostenbetrachtung konventioneller Blei- und Platin-Titan-Anoden [5].

Beispielrechnung: Blei- vs. Pt/Ti-Anoden

Verglichen wurden dazu acht Blei-Legierungsanoden aus $PbSn_7$ mit einer Länge von 1700 mm und einem

Durchmesser von 40 mm für eine Verchromung eines zylindrischen Bauteils mit entsprechend dimensionierten Pt/Ti-Anoden (Abb. 6).

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 % aus. Die Platinschicht von 2,5 μm erfordert 11,3 g

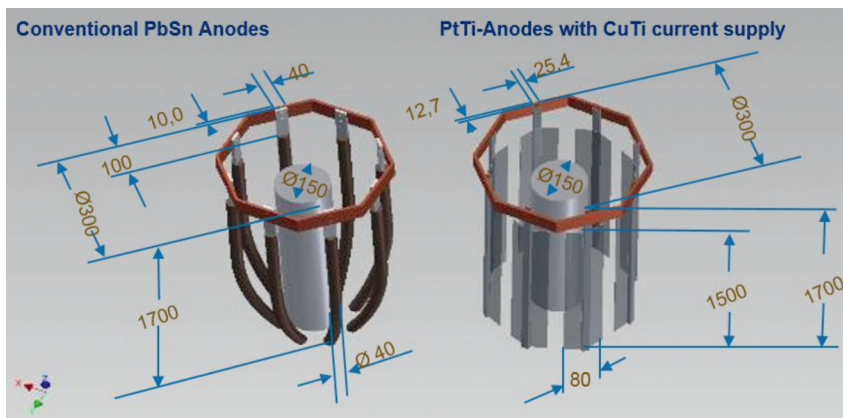


Abb. 6: Die detaillierte Vergleichsrechnung zwischen Blei- und Pt/Ti-Anoden basiert auf einem typischen Anwendungsbeispiel aus der Hartverchromung mit den im Bild beschriebenen, konstruktiven Eckdaten

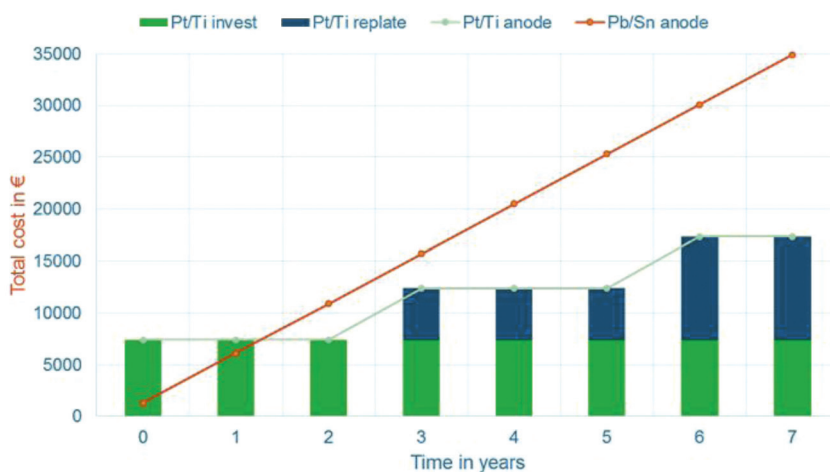


Abb. 7: Pt/Ti-Anoden rechnen sich: Bei einer konservativen Schätzung sind sie etwa in der Hartverchromung häufig schon nach kurzer Zeit kostengünstiger als Bleianoden. Kaum Produktionsausfälle durch Wartung und Entsorgung von Bleichromatschlamm sowie niedrigere Energiekosten machen sich besonders stark bemerkbar

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

Produktionsstillstand minimieren

Obwohl die Entscheidung auf den ersten Blick eindeutig für die Bleianoden zu sprechen scheint, wendet sich das Blatt rasch.

Schon nach drei Jahren liegen die Gesamtkosten für Bleianoden deutlich höher als die von Pt/Ti-Modellen: In dem konservativ ausgerichteten Berechnungsbeispiel wird von einer typischen Anwendungsstromdichte von 40 A/dm^2 ausgegangen. In das Ergebnis fließt deshalb ein Strom von 6720 Ampere bei der gegebenen Anodenfläche von 168 dm^2 während einer Betriebszeit von insgesamt 6700 Stunden in drei Jahren ein. Das entspricht 10 Stunden Nettobetriebszeit an ca. 220 Arbeitstagen pro Jahr. Die Platinschichtdicke nimmt langsam durch oxidativ in Lösung gehendes Platin ab. Im Rechenbeispiel wurde dies mit einem homogenen Abtrag von $2 \text{ g pro } 1 \text{ Mio. Ah}$ berücksichtigt.

Der Kostenvorteil der Pt/Ti- gegenüber Bleianoden hat mehrere Gründe: Am stärksten wirkt sich der reduzierte Stromverbrauch (minus $14\,800 \text{ kWh/Jahr}$ bei einem Preis von $0,14 \text{ Euro/kWh}$) mit rund 2000 Euro/Jahr aus. Zudem fallen insgesamt 500 Euro Entsorgungsgebühren pro Jahr für den Bleichromatschlamm und 1000 Euro für Wartung und Produktionsausfall weg, was sehr zurückhaltend gerechnet ist.

Pt/Ti-Anoden: Qualitätsvorteile sofort – Kostenvorteile nach drei Jahren

Insgesamt ergeben sich für die Bleianoden in drei Jahren Gesamtkosten von $14\,400 \text{ Euro}$. Bei den Pt/Ti-Anoden sind es $12\,020 \text{ Euro}$ – inklusive des Aufwands für die Replatinierung. Selbst wenn die angesetzten Kosten (1000 Euro für einen Tag pro 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.



Abb. 8: Becherglasanoden für Beschichtungen von Musterteilen und Abscheideversuche im Labormaßstab

Viele Anwendungsfelder für platierte Anoden

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 Wasserwerke und Betreiber von Schwimmbädern auf diese Beschichtungstechnik.

Weitere Anwendungsfelder werden sicherlich in der Zukunft erschlossen. Denn eine nachhaltige Kostenbetrachtung und Umweltschutz sind auch langfristig weiter aufstrebende Themen. Blei dürfte daher immer kritischer hinterfragt werden.

Literatur

- [1] Bulletin of the World Health Organization, 2000, 78 (9): Shilu Tong, Yasmin E. von Schirnding, Tippawan Prapamontol, Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions (im Internet kostenlos als PDF abrufbar)
- [2] <http://www.epa.gov/lead>, abgerufen am 12. Juni 2015
- [3] <https://www.osha.gov/Publications/OSHA3680.pdf> abgerufen am 12. Juni 2015
- [4] Patton, N.: Replacing Lead Anodes with Pt/Ti Anodes and Controlling Cr^{3+} Ion Formation using TCC Technology, Galvanotechnik 3/2015, S. 490–498
- [5] Die Berechnung basiert auf einem Vortrag, den Thomas Ebert im März 2015 bei einer Tagung der Fraunhofer-Gesellschaft in Stuttgart gehalten hat. Detaillierte Zahlen können bei den Autoren angefordert werden