

abläuft. Stört man diesen Gleichgewichtszustand, indem man die überschüssigen Elektronen mittels eines Drahtes der Metallelektrode entzieht und so den Ladungsüberschuss abbaut, dann werden mehr und mehr Metallionen die Metallelektrode verlassen und ins Elektrolyttinnere wandern. Folglich setzt eine verstärkte anodische Metallauflösung ein. Führt man umgekehrt der Metallelektrode über eine Spannungsquelle Elektronen zu, so werden an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt immer mehr Metallionen entladen, die sich dann auf der Elektrodenoberfläche niederschlagen.

Die elektrochemische Metallabscheidung beruht nun darauf, dass die zur Entladung der Metallionen benötigten Elektronen im Gegensatz zur Reduktionsabscheidung nicht von einem Reduktionsmittel, sondern von einer externen Spannungsquelle zur Verfügung gestellt werden. Aus diesem Grund wird dieses Metallisierungsverfahren vielfach auch als „Metallabscheidung mit Fremdstrom“ oder „galvanische Metallabscheidung“ bezeichnet. Je nachdem ob man dabei mit Gleich- oder Pulsstrom arbeitet, unterscheidet man zwischen Gleichstrom- und Pulsstromverfahren.

4.3.1 Gleichstromverfahren

Von einer Gleichstrom-Elektrolyse spricht man, wenn zwei Metallelektroden, die über eine äußere Spannungsquelle leitend miteinander verbunden sind, in eine Elektrolytlösung tauchen [4.7]. Der prinzipielle Aufbau einer Gleichstrom-Elektrolysezelle ist in Abb. 4.10 dargestellt.

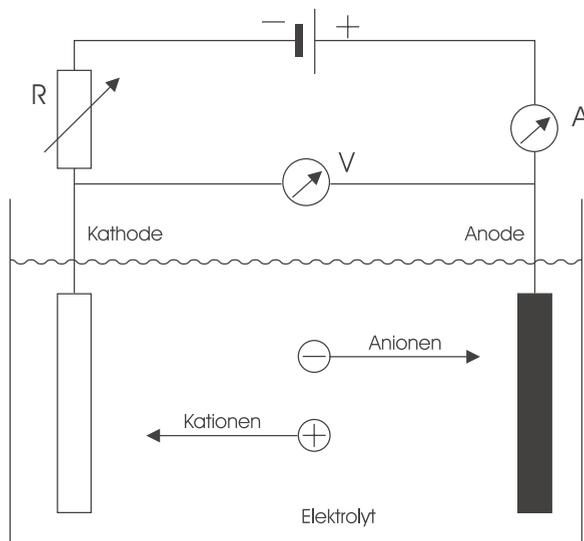


Abb. 4.10: Prinzipieller Aufbau einer Gleichstrom-Elektrolysezelle

Das Ausmaß der anodischen Metallauflösung bzw. der kathodischen Metallabscheidung lässt sich nun durch das Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung stark beeinflussen. Als Folge stellt sich an der Phasengrenze Kathode/Elektrolyt eine andere, vom Gleichgewichtspotential verschiedene Potentialdifferenz ($\varepsilon \neq \varepsilon_{\text{Me/Me}^{z+}}$) ein, und die Bedingung $|i_k| = |i_n|$ verliert ihre Gültigkeit. Die Differenz zwischen dem tatsächlich herrschenden Potential und dem Gleichgewichtspotential bezeichnet man als Überspannung η . Es gilt also:

$$\eta = \left| \varepsilon - \varepsilon_{\text{Me/Me}^{z+}} \right| \quad (4.12)$$

Je nachdem ob dabei das Gleichgewichtspotential in anodischer oder kathodischer Richtung überschritten wird, spricht man von anodischer (η_a) bzw. kathodischer Überspannung (η_k). Unter der Annahme, dass der Durchtritt der Ladungsträger durch die elektrolytische Doppelschicht (Durchtrittsreaktion) der einzige Mechanismus ist, der das Ausmaß des reversiblen Kathodenprozesses bestimmt, lässt sich mit der so genannten Durchtrittsüberspannung η_D jene zusätzliche Spannung definieren, die zur Überwindung dieser Barriere aufgebracht werden muss. Sie tritt vor allem bei Elektroden mit geringer Austauschstromdichte auf. Die anodische Metallauflösung und die kathodische Metallabscheidung lassen sich nun durch folgende Exponentialfunktionen mathematisch beschreiben:

$$i_a = i^\circ \times e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \eta_D} \quad (4.13)$$

$$i_k = -i^\circ \times e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \eta_D} \quad (4.14)$$

In diesen Gleichungen stellt α einen Symmetriekoeffizienten dar, der alle Zahlenwerte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Er ist ein Maß für die Potentialabhängigkeit der Durchtrittsgeschwindigkeit. In diesem Sinne wird er auch als Ladungsdurchtrittsfaktor bezeichnet. Ferner bedeuten F die FARADAYSche Konstante (96 490 C/mol), R die universelle Gaskonstante (8,135 J/mol · K) und T die absolute Temperatur in K. Bei vorgegebener Stromdichte hängt die Durchtrittsüberspannung gemäß folgender Beziehung von der Austauschstromdichte ab:

$$\eta_D = \frac{RT}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i^\circ}{i_k} \right) \quad (4.15)$$

Dies ist übrigens der Grund dafür, dass eine Verringerung der Austauschstromdichte, z. B. durch Vergiftung der Kathodenoberfläche, eine Erhöhung der Überspannung erfordert.

Abb. 4.11 gibt den Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven für die anodische Metallauflösung bzw. kathodische Metallabscheidung in Abhängigkeit von der Potentialänderung wieder.

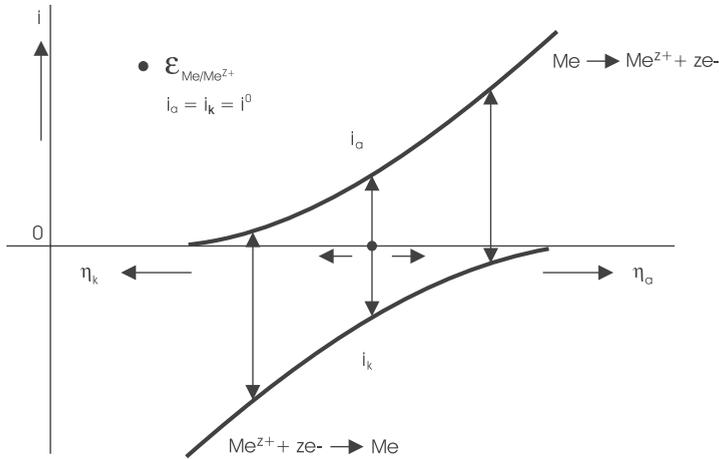


Abb. 4.11: Verlauf der anodischen Metallauflösung bzw. kathodischen Metallabscheidung in Abhängigkeit von der Potentialänderung

4.3.1.1 Abscheidung von Metallschichten

Beim Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen den beiden Elektroden der Elektrolysezelle entsteht ein Elektronenfluss, der von der Anode über den äußeren Verbindungsdraht zur Kathode fließt (Elektronenleitung). Dabei geht die Anode in Lösung, und die entstandenen Kationen wandern zur Kathode. Die in der Elektrolytlösung vorhandenen Anionen bewegen sich umgekehrt in Richtung der Anode. Der Stromtransport im Elektrolyten erfolgt somit durch die Bewegung der positiv bzw. negativ geladenen Ionen (Ionenleitung).

Entscheidend für den Prozess der elektrochemischen Metallabscheidung sind nun der Antransport und die Nachlieferung der positiv geladenen Metallionen aus dem Inneren der Elektrolytlösung zur Kathode. Das Ausmaß dieses Stofftransportes wird durch die hydrodynamischen Bedingungen bestimmt, unter denen der Elektrolyt an der Kathode vorbeibewegt wird. Der Antransport von entladbaren Metallionen aus dem Inneren der Elektrolytlösung zur Kathode erfolgt hauptsächlich über drei Bewegungsmechanismen, die als Migration, Konvektion und Diffusion bekannt sind (s. Abschnitt 5.2.1).

Maßgeblich für die kathodische Abscheidung von Metallschichten ist Gl. (4.14). Bei den folgenden Überlegungen wird daher eine Darstellungsweise dafür gewählt, die es erlaubt,

die für die Metallabscheidung charakteristischen Größen $\varepsilon_{\text{Me/Me}^{z+}}$, i° und α graphisch zu ermitteln. Zu diesem Zweck trägt man, wie in Abb. 4.12 geschehen, den natürlichen Logarithmus der kathodischen Stromdichte als Funktion der Potentialänderung auf.

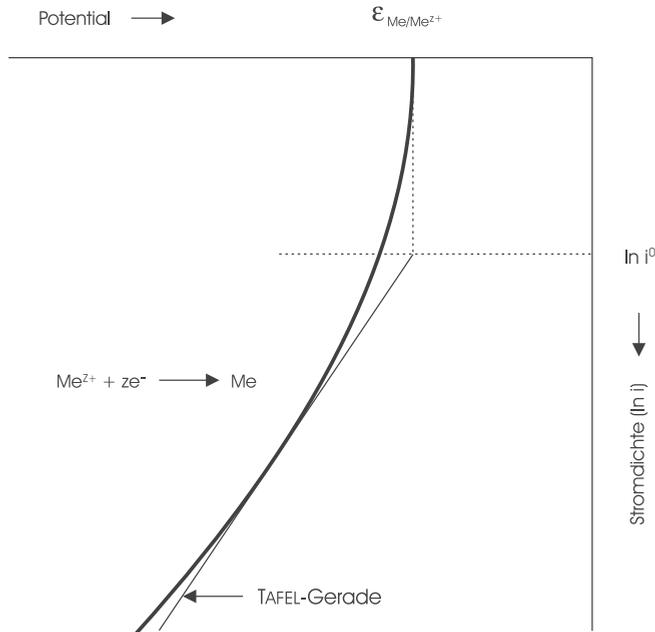


Abb. 4.12: Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte vom Potential; graphische Ermittlung von $\varepsilon_{\text{Me/Me}^{z+}}$, i° und α durch Tangentenkonstruktion

Wie aus dieser Darstellung hervorgeht, lässt sich die Lage des Gleichgewichtspotentials durch die Asymptote der logarithmischen Funktion $\ln i$ ermitteln. Die dazugehörige Austauschstromdichte kann durch die Tangentenkonstruktion bestimmt werden. Sie ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Asymptote mit der an die Stromdichte-Potential-Kurve angelegten Tangente. Diese, deren Steigung dem Durchtrittskoeffizienten α proportional ist, wird als TAFEL-Gerade bezeichnet.

Die kathodische Metallabscheidung wird durch die Entladung der Metallionen initiiert, die sich in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt befinden. Der Durchtritt der Ladungsträger durch die elektrolytische Doppelschicht ist daher zu Beginn des Abscheidungsvorgangs der geschwindigkeitsbestimmende Prozessschritt. Mit zunehmender Verarmung des Kathodenraums an entladbaren Metallionen kann der Prozess der Metallabscheidung nur noch durch die Nachlieferung von Kationen aus der Elektrolytlösung weiter in Gang gehalten werden. Die kathodische Metallabscheidung

wird daher im Verlauf der Elektrolyse mehr und mehr durch diffusionsbedingte Transportvorgänge gesteuert. Für den Fall, dass die Diffusion der Metallionen zur Kathode zum geschwindigkeitsbestimmenden Prozessschritt wird, erhält man den in Abb. 4.13 wiedergegebenen Verlauf für die Stromdichte-Potential-Kurve.

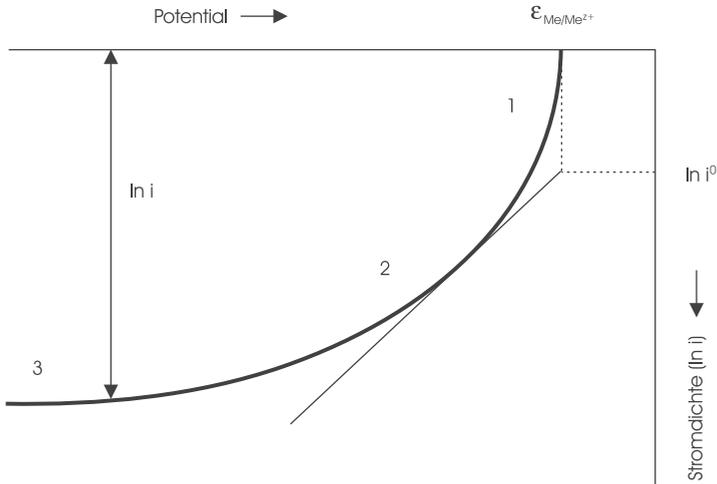


Abb. 4.13: Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve bei durchtrittsgesteuerter (1) und diffusionskontrollierter (3) Metallabscheidung; (2): beide Mechanismen wirksam

In der Praxis muss man davon ausgehen, dass sich nur bestimmte Metalle aus wässrigen Elektrolyten elektrochemisch abscheiden lassen. Sie sind im Periodensystem der Elemente in Abb. 4.14 durch Umrandung hervorgehoben.

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIb	VIIb	O		
1 H														1 H	2 He		
3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku														

Abb. 4.14: Übersicht der aus wässrigen Elektrolyten elektrochemisch abscheidbaren Metalle [4.5]

4.3.1.2 Abscheidung von Legierungsschichten

Die bisher betrachtete Entladung einer einzigen Ionensorte bei der kathodischen Abscheidung eines Metalls ist nur in ganz wenigen Fällen der alleinige elektrochemische Vorgang an der Kathode. Vielfach findet eine gleichzeitige Entladung von zwei oder mehreren Ionensorten statt. Die Mitabscheidung von Wasserstoff mit ihren häufig unerwünschten Begleiterscheinungen stellt ein allzu bekanntes Beispiel hierfür dar. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Möglichkeit, zwei oder mehrere Metalle gleichzeitig abzuscheiden, und zwar derart, dass man als Ergebnis des Abscheidungsprozesses eine Legierungsschicht als Überzug erhält [4.8, 4.9].

Die elektrochemische Abscheidung einer binären Legierungsschicht, d. h. die gleichzeitige Abscheidung von zwei Metallen Me1 und Me2, lässt sich anhand der dazugehörigen Stromdichte-Potential-Kurven theoretisch behandeln. Dabei sollen folgende Annahmen gelten:

- ▶ Me1 ist elektrochemisch edler als Me2 ($\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$).
- ▶ Die Austauschstromdichten i_1^0 und i_2^0 sind nicht gleich groß ($i_1^0 > i_2^0$).
- ▶ Der Abscheidungsprozess ist ausschließlich durchtrittskontrolliert, wobei $\eta_{D,1} \neq \eta_{D,2}$.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen können nun folgende unterschiedliche Fälle bei der Legierungsbildung diskutiert werden:

Für den Fall, dass die Durchtrittsfaktoren α_1 und α_2 gleich groß sind, erhält man gemäß Gl. (4.14):

$$i_1 = -i_1^0 \times e^{\frac{-(1-\alpha_1) \cdot z \cdot F}{RT} \eta_{D,1}} \quad (4.16)$$

$$i_2 = -i_2^0 \times e^{\frac{-(1-\alpha_2) \cdot z \cdot F}{RT} \eta_{D,2}} \quad (4.17)$$

Die dazugehörigen Stromdichte-Potential-Kurven, die die Abscheidung Me1 und Me2 beschreiben, sind in Abb. 4.15 graphisch dargestellt.

Aus dem Verhältnis der beiden kathodischen Stromdichten i_1 und i_2

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{i_1^0}{i_2^0} e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} (\eta_{D,2} - \eta_{D,1})} \quad (4.18)$$

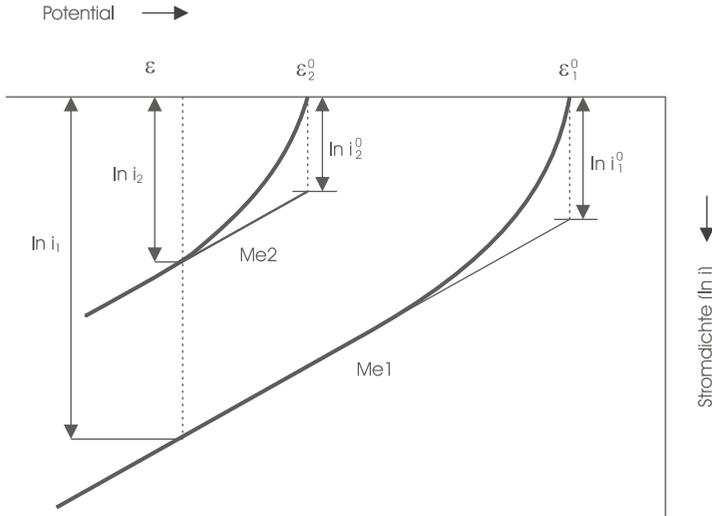


Abb. 4.15: Gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle Me1 und Me2 mittels Gleichstrom-Elektrolyse unter der Bedingung, dass $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$, $i_1^0 > i_2^0$ und $\alpha_1 = \alpha_2$

lässt sich für diesen Fall folgende Schlussfolgerung ableiten: Bei gleichzeitiger Abscheidung zweier Metalle hängt das Verhältnis der Abscheidungsstromdichten von den Austauschstromdichten und der Differenz der Gleichgewichtspotentiale ab. Je größer i_1^0 im Vergleich zu i_2^0 , und je positiver das Gleichgewichtspotential von Me1 gegenüber dem von Me2 ist, umso größer ist die abgeschiedene Menge von Me1 im Vergleich zu Me2.

Der Fall $\alpha_1 = \alpha_2$ stellt eine starke Vereinfachung der Verhältnisse dar. Im Allgemeinen sind die Durchtrittskoeffizienten für die einzelnen kathodischen Reaktionen nicht identisch. Für die Stromdichte-Potential-Kurven bedeutet dies, dass sie nicht mehr mit gleicher Steigung verlaufen. Dadurch können sich gänzlich andere Verhältnisse einstellen [4.10].

Für den Fall, dass $\alpha_1 < \alpha_2$ bzw. $\alpha_1 \ll \alpha_2$ ist, ergeben sich die in Abb. 4.16a bzw. Abb. 4.16b dargestellten Stromdichte-Potential-Kurven.

Hieraus geht hervor, dass mit größer werdendem α_2 die Menge des abgeschiedenen Me2 gegenüber der des Me1 zunimmt. Steigt der Wert von α_2 so weit an, dass die Stromdichte-Potential-Kurve von Me2 diejenige von Me1 schneidet (Abb. 4.16b), dann ergeben sich folgende Verhältnisse:

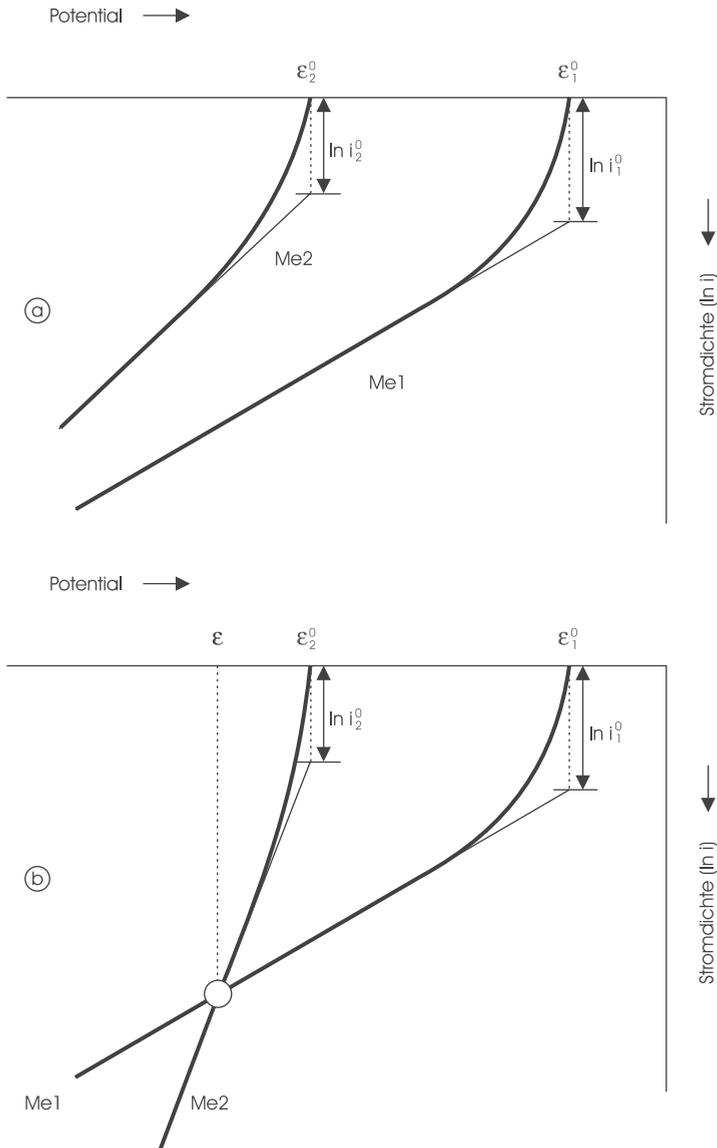


Abb. 4.16: Gleichzeitige Abscheidung von Me1 und Me2 mittels Gleichstrom-Elektrolyse unter der Bedingung, dass $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$, $i_1^0 > i_2^0$ und $\alpha_1 < \alpha_2$ (a) bzw. $\alpha_1 \ll \alpha_2$ (b)

Bei Abscheidungspotentialen positiver als ϵ wird mehr Me1 und bei Abscheidungspotentialen negativer als ϵ umgekehrt mehr Me2 abgeschieden. Beim Abscheidungspotential ϵ , bei dem sich die Stromdichte-Potential-Kurven von Me1 und Me2 schneiden, sind die Abscheidungsstromdichten der beiden Metalle gleich groß ($\ln i_1 = \ln i_2$). Folglich werden gleiche Mengen von Me1 und Me2 im Verhältnis 1 : 1 abgeschieden. Die kathodische Stromausbeute³ beträgt in diesem Fall für jedes Metall 50 %. Hieraus lässt sich die folgende Schlussfolgerung ableiten: Um bei der Abscheidung von zwei unterschiedlichen Metallen eine Legierungsschicht zu erhalten, ist es notwendig, dass die dazugehörigen Stromdichte-Potential-Kurven möglichst nah beieinander liegen. Der Idealfall liegt vor, wenn sie miteinander identisch sind. Dieser Fall ist jedoch sehr unwahrscheinlich und kommt praktisch nicht vor. Je nach Elektrolytzusammensetzung und Bindungsart der Metallionen können die Abscheidungspotentiale der beiden Metalle mehr oder weniger weit auseinander liegen. Beispielsweise differieren die Abscheidungspotentiale hydratisierter Metallionen in den Lösungen einfacher Salze so stark, dass ihre gleichzeitige Entladung praktisch ausgeschlossen ist. Eine Annäherung der dazugehörigen Stromdichte-Potential-Kurven lässt sich aber oft durch die Überführung der hydratisierten Metallionen in Komplexverbindungen realisieren. Durch die Komplexbildung der zu entladenden Metallionen wird einerseits die Konzentration an entladbaren Kationen geringer, andererseits aber ändert sich ihr Abscheidungspotential. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Abscheidungspotentiale der beiden abzuschiedenden Metalle durch Zugabe geeigneter Komplexbildner zum Elektrolyten in weiten Grenzen zu variieren. Dies ist der Grund dafür, dass für die Abscheidung von Legierungsschichten hauptsächlich komplexe Salzlösungen verwendet werden. Die Voraussetzung für die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle aus solchen Elektrolyten ist, dass sich das Abscheidungspotential der einen Komplexverbindung stärker verschieben lässt als das der anderen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für die gleichzeitige Entladung zwei unterschiedlicher Kationen an der Kathode nicht immer die Lage ihrer Normalpotentiale in der elektrochemischen Spannungsreihe maßgebend sein muss. Das heißt, die Prämisse, wonach sich ein chemisch edleres Metall stets stärker abscheiden muss als ein unedleres, trifft, wie aus Abb. 4.17 ersichtlich, nicht immer zu.

Dieser Fall beruht auf der Annahme, dass die Abscheidung des edleren Metalls Me1 nach dem Beginn der Elektrolyse hauptsächlich durch den Antransport seiner Kationen zur Kathode bestimmt wird. Sie ist somit diffusionskontrolliert, und die Abscheidungsgeschwindigkeit wird durch die kathodische Grenzstromdichte limitiert.

³ Unter der kathodischen Stromausbeute Θ_k ist das Verhältnis der tatsächlich auf der Kathode abgeschiedenen Metallmenge zu dem theoretisch errechneten Wert zu verstehen. Sie wird in Prozent angegeben und stellt ein Maß für den Wirkungsgrad des Abscheidungsprozesses dar.

Die Abscheidung von Me2 soll hingegen als durchtrittsgesteuert ablaufen. Diese Darstellung zeigt, dass bei genügend hohen negativen Abscheidungspotentialen (links von ϵ) die Abscheidungsstromdichte des unedleren Metalls Me2 diejenige von Me1 überwiegen wird ($\ln i_2 > \ln i_1$). Das heißt, unter diesen Bedingungen wird das unedlere Metall Me2 mehr abgeschieden als das edlere Me1.

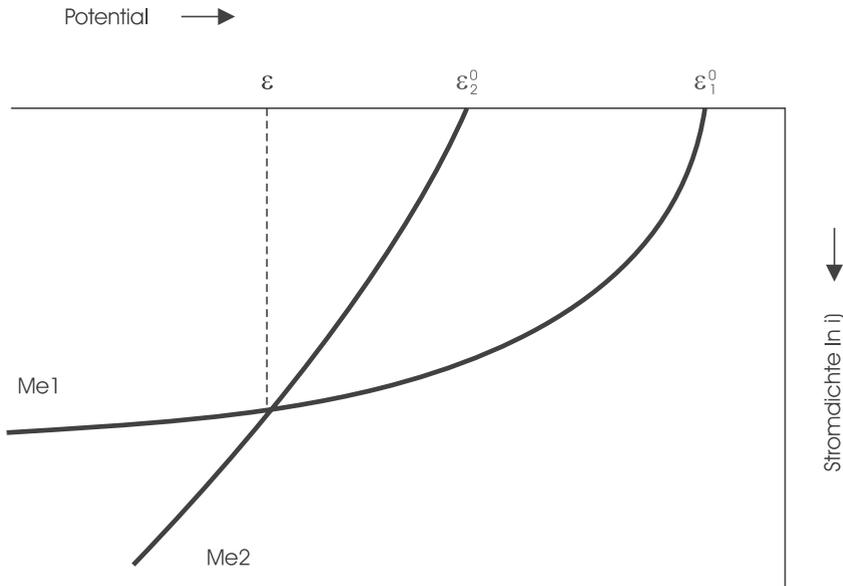


Abb. 4.17: Gleichzeitige Abscheidung von Me1 und Me2 mittels Gleichstrom-Elektrolyse unter der Bedingung, dass $\epsilon_1^0 > \epsilon_2^0$ und $\alpha_1 < \alpha_2$

Die hier im Zusammenhang mit der Abscheidung von Legierungsschichten dargelegten Überlegungen haben nur dann Gültigkeit, wenn sich die gleichzeitig ablaufenden kathodischen Entladungsvorgänge nicht gegenseitig beeinflussen. Dies ist jedoch nur selten der Fall.

Die Übersicht in Abb. 4.18 gibt einen Anhaltspunkt über die elektrochemische Abscheidung binärer Legierungsschichten [4.5, 4.11]. Sie macht Aussagen darüber, welche Legierungsschichten bereits Eingang in die Technik gefunden haben und welche nur gelegentlich angewandt werden. In dieser Übersicht sind auch jene Legierungsschichten berücksichtigt worden, deren Abscheidung im Wesentlichen nur im Labor nachgewiesen werden konnte.

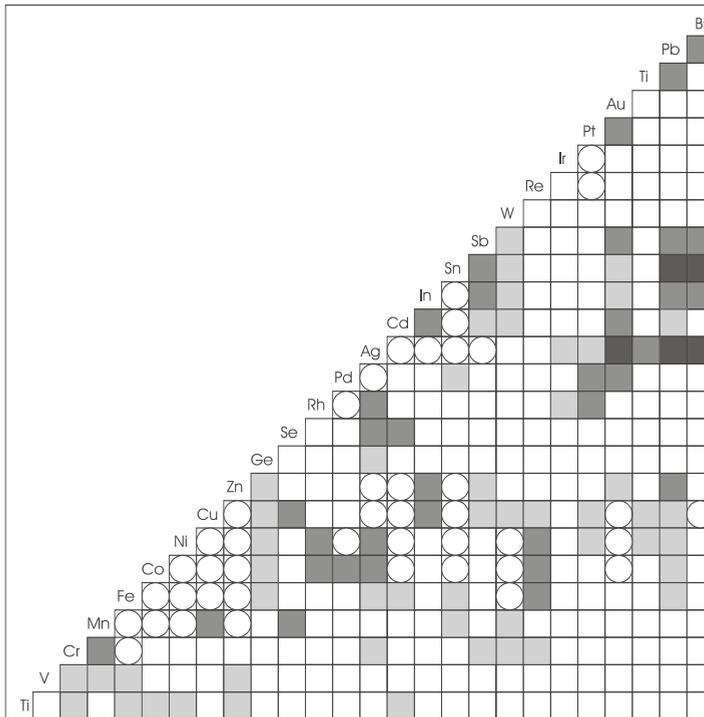


Abb. 4.18: Übersicht über galvanisch abscheidbare binäre Legierungsschichten; O: technisch etabliert, ■: gelegentliche Anwendung, □: Abscheidung im Labormaßstab [4.11]

4.3.1.2.1 Abscheidung von Messing

Die Abscheidung von Messing soll im Folgenden als ein Beispiel für die Legierungsabscheidung gelten.

Messing ist eine Legierung aus Kupfer und Zink. Das handelsübliche Messing mit einem Zinkgehalt von 30 bis 35 % besteht aus α -Mischkristallen⁴ und wird daher als α -Messing oder einfach Messing bezeichnet.

Messing ist zwar etwas härter als reines Kupfer, lässt sich jedoch gut umformen. Seine Formänderungsfähigkeit nimmt mit steigendem Zinkgehalt zu, bis sie bei Gehalten von

⁴ Kupfer kann bis zu 39 % Zink durch Substitution in statistischer Verteilung in sein Atomgitter aufnehmen. Dabei bläht sich das Gitter wegen des größeren Atomradius von Zink ($r_{\text{Zn}} = 1,58 \cdot 10^{-10}$, $r_{\text{Cu}} = 1,28 \cdot 10^{-10}$ m) etwas auf. Der dadurch entstandene Mischkristall hat das gleiche Atomgitter wie Kupfer und wird als α -Mischkristall bezeichnet.

30 bis 35 % Zn ein Maximum erreicht⁵. Die elektrische Leitfähigkeit von Messing liegt bei ca. $15 \cdot 10^6$ S/m; der E -Modul beträgt 78 000 bis 123 000 N/mm². Eine sehr häufig verwendete Messingsorte, die 37 % Zink enthält (CuZn37)⁶, besitzt eine Dichte von etwa 8,3 g/cm³. Messing ist unmagnetisch, korrosionsbeständig, und seine Farbe variiert je nach Mischungsverhältnis von goldorange bis hellgelb (Tab. 4.7).

Tab. 4.7: Zusammensetzung und Farbe von Messing

Zusammensetzung	Name	Verwendung
80 % Kupfer + 20 % Zink	Messing (goldorange)	Unehches Blattgold
70 % Kupfer + 30 % Zink	Messing (hellgelb)	Blasinstrumente, Armaturen, Beschläge, Schrauben

Wegen seiner goldähnlichen Farbe wird Messing oft für Verzierungen und Beschläge verwendet. Häufig wird es auch wegen seiner guten Korrosionseigenschaften für Armaturen und Formstücke in der Sanitärinstallation herangezogen.

Galvanisch abgeschiedene Messingüberzüge besitzen die gleichen Eigenschaften wie metallurgisch hergestelltes Messing und werden daher oft für verschiedene technische und dekorative Zwecke eingesetzt.

Die galvanische Abscheidung von Messingschichten ist nur dann möglich, wenn es gelingt, die beiden Metalle Kupfer und Zink gleichzeitig abzuscheiden. Dies bedeutet praktisch wiederum, dass die Konzentrationen der Kupfer- und Zinkionen, die Abscheidungstemperatur, die Stromdichte und der pH-Wert des Elektrolyten so aufeinander abgestimmt werden müssen, dass die Abscheidungspotentiale der beiden Metalle in etwa gleich groß sind.

Aus den Stromdichte-Potential-Kurven von Kupfer und Zink kann man ersehen, ob und aus welchen Elektrolyten sie abgeschieden werden.

Die Kurven A und B in Abb. 4.19 beziehen sich auf die Abscheidung von Kupfer und Zink aus jeweils einer 1 molaren Sulfatlösung. Die beiden Stromdichte-Potential-Kurven liegen etwa 1 V auseinander. Aus einer Sulfatlösung lassen sich also Kupfer und Zink nicht gemeinsam und gleichzeitig abscheiden.

⁵ Die Legierung CuZn30 weist von allen Messingsorten die beste plastische Verformbarkeit (hohe Bruchdehnung) auf. Da aus ihr früher häufig Kartuschen für Artilleriegeschosse hergestellt wurden, nannte man diese Legierung Karthuschenmessing.

⁶ Früher wurde die Bezeichnung Ms 63 verwendet, d. h. mit Angabe des Kupferanteils.

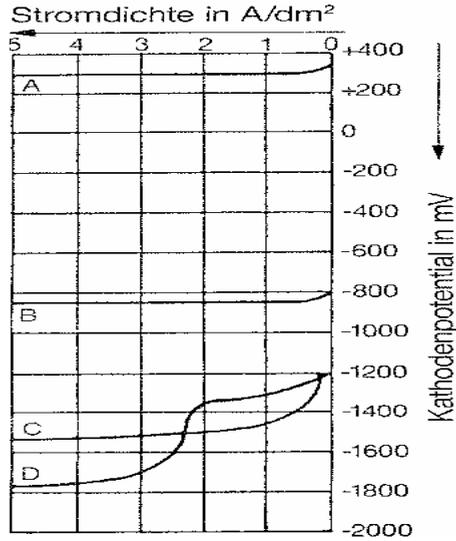


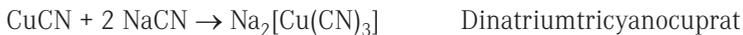
Abb. 4.19: Stromdichte-Potential-Kurven von Kupfer und Zink in unterschiedlichen Elektrolyten [4.61]

A und B: 1 molare Kupfer- bzw. Zinksulfatlösung

C: 20 g/l Kupfer + 5 g/l Natriumcyanid + 10 g/l Natriumhydroxid

D: 60 g/l Zinkcyanid + 36 g/l Natriumcyanid + 60 g/l Natriumhydroxid

Die Kurven C und D geben die Stromdichte-Potential-Kurven von Kupfer und Zink hingegen in cyanidischen Elektrolyten wieder. Durch die Komplexbildung des Cyanids sind die Abscheidungspotentiale von Kupfer und Zink nach edleren Werten hin verschoben worden, wobei dies bei Kupfer etwas ausgeprägter ist als bei Zink (Abscheidungspotential von Kupfer $-1,16$ V, das von Zink $-1,22$ V). Aus dieser Darstellung geht hervor, dass beim Anlegen einer Spannung von etwa $-1,5$ V sowohl die Kupfer- als auch die Zinkionen mit der gleichen Stromdichte von etwa $2,4$ A/dm² entladen werden. Dies ist der Grund, weshalb für die Abscheidung von Messingschichten durchweg cyanidische Elektrolyte verwendet werden. Dabei dienen als Metallträger Kupfer- und Zinkcyanid. Beide Verbindungen sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht unter Bildung von Komplexen in Alkalicyanidlösungen (Natriumcyanid oder Kaliumcyanid). Folgende Komplexsalze entstehen:



Aus cyanidischen Elektrolyten werden in der Regel Messingschichten mit einem Massenanteil von 65 bis 80 % Kupfer abgeschieden.

Messingelektrolyte finden im Wesentlichen aus zwei Gründen Anwendung:

- ▶ Für technische Zwecke
- ▶ Für dekorative Zwecke

Die wichtigste technische Anwendung ist die Reifenherstellung. Da Gummi bzw. die Kautschukmasse sehr gut auf Messing haftet, wird der Reifenkord aus dünn gezogenem Stahldraht vermessingt. Die Reifenhersteller verlangen ein Messing mit einem Kupferanteil von 68 bis 73 %.

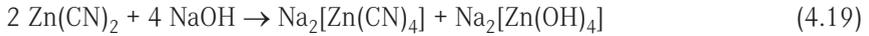
Zum Vermessingen wird beispielsweise der folgende Elektrolyt eingesetzt [4.59]:

▶ Kupfercyanid	90 g/l
▶ Zinkcyanid	24 g/l
▶ Natriumcyanid	72 g/l
▶ freies Natriumcyanid	24 g/l
▶ Natriumhydroxid	10-20 g/l
▶ pH-Wert	12
▶ Temperatur	30-60 °C
▶ Stromdichte	0,8-5,4
▶ Anoden	75 : 25 (Cu : Zn)

Das Anodenverhältnis Cu : Zn wird auf die gewünschte Messinglegierung eingestellt, die je nach verwendeter Kautschukmasse unterschiedlich sein kann. Die wichtigen Badparameter sind der Kupfergehalt, das freie Cyanid, der NaOH-Gehalt und die Badtemperatur. Es können Stromdichten von 1 bis ca. 20 A/dm² angewendet werden. Als Badzusätze werden Tartrate, Zitate u. a. auch Äthanolamin vorgeschlagen [4.59]. Die Messingniederschläge enthalten 63 bis 82 % Kupfer.

Als freies Cyanid wird jene Cyanidmenge bezeichnet, die über das in den Komplexen Dinatriumcyanocuprat(I) und Dinatriumtetracyanozincat gebundenes Cyanid hinaus noch im Elektrolyten vorhanden ist. Wenn zu wenig Cyanid vorhanden ist, nimmt der anodische Wirkungsgrad ab, die Spannung steigt infolge des höheren Widerstandes des Elektrolyten, und die Überzüge neigen zur Blasenbildung. Andererseits bewirkt ein zu hoher Gehalt an freiem Cyanid ein Ansteigen des Zinkgehalts der Legierung und eine Abnahme des kathodischen Wirkungsgrads.

In der Literatur werden Elektrolyte für hohe Leistungen beschrieben, die hohe Hydroxid-gehalte aufweisen. In diesen Elektrolyten wird neben dem Cyano-Komplex nach



Dinatriumtetrahydroxozinkat gebildet. Folgendes Gleichgewicht kann dabei auftreten:



Diese Gleichgewichtsreaktion ist besonders bei der Korrektur von Messingelektrolyten, die hohe Mengen an Natriumhydroxid ausweisen, zu beachten.

Bei Messingelektrolyten wird - im Gegensatz zu den Kupferelektrolyten - das an Zink gebundene Cyanid bei der titrimetrischen Analyse miterfasst. Das titrierbare Cyanid wird auch als Gesamtcyanid bezeichnet. Das so genannte freie Cyanid ergibt sich aus der Differenz des titrierbaren Cyanids abzüglich des stöchiometrisch an Natriumtetra-cyanozinkat gebundenen Cyanids [4.60].

Die zunehmende Nachfrage nach dekorativen Oberflächen ist der Grund dafür, dass Messingelektrolyte auch für dekorative Zwecke entwickelt wurden. Eine Aktualität erlangten solche Schichten nach dem Inkrafttreten der Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV) vom 16.04.1992 (Neufassung 16.06.2008), durch die die Anwendung des allergiehervorrufenden Nickels beschränkt wurde. So werden heute Schnallen, Knöpfe, Taschenbügel und Billigschmuck, um nur einige wenige Beispiele zu nennen, mit Messingniederschlägen versehen. Dabei ist die Farbe der abgeschiedenen Messingüberzüge abhängig von der Legierungszusammensetzung (Tab. 4.8).

Tab. 4.8: Farbe der Messingüberzüge [4.60]

Farbe	Massenanteil an Kupfer [%]
rot	90-100
rotgelb	80-90
gelb	65-80
rötlich	60-65
gelb	50-60
weiß-grau	< 50

In der Literatur wird eine Vielzahl verschiedener Messingelektrolyte für dekorative Zwecke beschrieben. Der hier betrachtete Elektrolyt hat sich in der Praxis sowohl als Matt- als auch als Glanzmessingelektrolyt in Trommel- und Gestellbädern bewährt [4.60]:

Typischer Grundansatz

▶ Kupfercyanid	28 g/l \approx 20 g/l Cu
▶ Zinkcyanid	36 g/l \approx 20 g/l Zn
▶ Natriumcyanid (Gesamtnatriumcyanid)	64 g/l \approx 63 g/l
▶ Natriumcarbonat mit und ohne Glanzzusätze	30 g/l

Analysenwerte

▶ Kupfer	20 ± 3 g/l
▶ Zink	20 ± 3 g/l
▶ Gesamtcyanid	2,9-3,2-fache des Zinkgehalts
▶ Natriumcarbonat	30-80 g/l
▶ Ammonium	< 1 g/l
▶ pH-Wert	9-10

Arbeitsbedingungen

▶ Temperatur	20-50 °C
▶ Stromdichte (Gestell)	0,1-1,0 A/dm ²
▶ Stromdichte (Trommel)	< 0,5 A/dm ²
▶ Stromausbeute	75-90 %
▶ Anodische Stromdichte	< 1 A/dm ²
▶ Kathodenbewegung	2-4 m/min

Der Elektrolyt eignet sich zum Beschichten von Gestellartikel bis zu einer Schichtdicke von etwa 20-30 μm . In Trommeln werden in der Regel nur Überzüge mit geringer Schichtdicke abgeschieden. Hochglänzende Überzüge bis zu einer Schichtdicke von 3 μm werden meistens auf Nickelüberzügen abgeschieden. Zusatzfreie Elektrolyte reproduzieren den Glanzgrad des Grundmaterials bis zu einer Schichtdicke von ca. 1 μm . Sind glänzende dickere Überzüge erwünscht, so kommen Glanzzusätze, die den cyanidischen Glanzkupferzusätzen ähnlich sind, zur Anwendung. Üblicherweise werden Messingüberzüge mit einem Massenanteil von 25-35 % Zink abgeschieden [4.60].

Die Neigung der Messingüberzüge zum Verfärben, d. h. die Bildung von dunklen Flecken und Anlauffarben, kann durch Chromatieren verzögert werden.

Messingüberzüge mit einem Zinkanteil von ca. 35 bis 40 % weisen eine „schmutzig“ rote Farbe auf. Solche Überzüge entstehen bevorzugt in den niedrigen Stromdichtebereichen. Der Massenanteil an Zink wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst. Er steigt an mit

- ▶ Zunahme des pH-Wertes
- ▶ Abnahme der Stromdichte
- ▶ Zunahme der Zinkionen-Konzentration
- ▶ Abnahme der Kupferionen-Konzentration
- ▶ Abnahme der Arbeitstemperaturen,
- ▶ Abnahme der Elektrolyt- oder Kathodenbewegung
- ▶ Zunahme des Ammoniumgehalts
- ▶ Abnahme des Natriumcyanidgehalts

Sehr aktuell ist eine Messingfarbe mit einem Stich ins grünliche. Helle, grünlich gelbe Überzüge werden bei pH-Werten von 9 bis 10, hohen Stromdichten, guter Bewegung, hohem Gesamtcyanidgehalt, Temperaturen von 40–50 °C und normalen Ammoniumgehalten erhalten. Als Anoden dient Messing mit einem Massenanteil von 70 % Kupfer.

4.3.1.3 Abscheidung von Dispersionsschichten

Die Eigenschaften galvanisch abgeschiedener Metall- oder Legierungsschichten können erheblich verändert werden, wenn man feine, nichtmetallische Partikel aus Hart- oder Trockenchmierstoffen in die Elektrolytlösung gibt und dafür sorgt, dass sie während der Elektrolyse zur Kathode gelangen und dort mit abgeschieden werden [4.12–4.16]. Die so erhaltenen Dispersionsschichten, auch Kompositsschichten genannt, bestehen aus einer metallischen Matrix mit nichtmetallischen Einlagerungen. Die Menge der in der Schicht eingebetteten Feststoffpartikel hängt von der Größe und der Dichte der Teilchen, dem pH-Wert, der Zusammensetzung, der Viskosität und der Temperatur des Elektrolyten sowie von der Stromdichte ab. Die dispergierten Partikel, die einen Durchmesser zwischen 0,1 bis 30 µm haben können, beeinflussen den Schichtaufbau und verändern damit die Eigenschaften der Schicht in verschiedener Weise. Die Erniedrigung der Eigenzugspannungen und damit der Neigung zur Rissbildung oder die Veränderung der oberflächenrelevanten Eigenschaften wie Adhäsions- und Abrasionsverhalten können als Beispiele derartiger Veränderungen genannt werden.

Für die Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften galvanisch abgeschiedener Schichten, wie Härte, Zugfestigkeit und Temperaturbeständigkeit, werden Hartstoffe, wie Karbide von Chrom, Silizium, Titan und Wolfram, bzw. Oxide von Aluminium, Silizium, Titan und Zirkonium oder auch Titannitrid in die Metallmatrix