

SCIENTIFIC REPORTS

WISSENSCHAFTLICHE BERICHTE



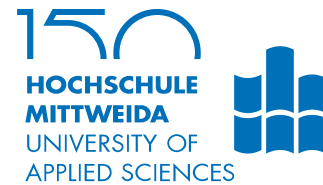
Journal of the University of Applied Sciences Mittweida
Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule Mittweida

Werkstoff- und Oberflächentechnik



Nr. 3, 2015
ISSN 1437-7624

24th International Scientific Conference
Mittweida
November 19-20, 2015



Werkstoff- und Oberflächentechnik

Impressum:

Herausgeber:

Hochschule Mittweida
University of Applied Sciences
Der Rektor
Prof. Dr. phil. Ludwig Hilmer
Der Prorektor für Forschung und
Entwicklung
Prof. Dr.-Ing. habil. Gerhard Thiem

Postanschrift:

Hochschule Mittweida
University of Applied Sciences
Referat für Forschung
Postfach 1457
D-09644 Mittweida

Redaktion dieser Ausgabe:

Hochschule Mittweida
University of Applied Sciences

Erscheinungsweise: unregelmäßig

Druck: WIRmachenDruck GmbH

Schutzgebühr: 15 €

Tagungsgruppenleiter:

Prof. Dr.rer.nat. Frank Köster
Prof. Dr.-Ing. Frank Hahn
Prof. Dr.-Ing. Frank Müller

Die Scientific Reports / Wissenschaftliche Berichte als Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule Mittweida (FH) University of Applied Sciences lösen die bisherigen Scientific Reports mit allen Volume I-III ab und erscheinen mit Nr. 1, 1998 ab November 1998 in neuem Layout und in neuer Zählung

Bisher 2015 erschienen:

E-Mobility and Reliability in Communication Networks Nr. 1, 2015

Die IWKM 2015 erscheint in den Bänden:

| | |
|-------------------------------------------------------|-------------|
| Prozessentwicklung 4.0 | Nr. 2, 2015 |
| Werkstoff- und Oberflächentechnik | Nr. 3, 2015 |
| Lasertechnik | Nr. 4, 2015 |
| Maßnahmen zur Lärminderung | Nr. 5, 2015 |
| Moderne Bildungsangebote für die digitale Arbeitswelt | Nr. 6, 2015 |

Für den Inhalt der Beiträge sind die Autoren verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Vom Metallanalysator zum flexiblen Röntgenfluoreszenzhandspektrometer | 3 |
| Dietmar Denker DEPraTechnik GmbH & Co. KG | |
| Einsatz von Laser- und Diffusionsschweißen zur Herstellung mikrostrukturierter Apparate | 4 |
| Thomas Gietzelt, Lutz Eichhorn, Torsten Wunsch, Volker Toth, Andreas Hüll Karlsruhe Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik | |
| Prüfung der Oberflächeneigenschaften von funktionell ausgerüsteten Kunststofffasern in homogenen und heterogenen Wirkpaarungen | 7 |
| Enrico Putzke, Tobias Schneiderheinze, Andreas Müller, Anke Pfau Technische Universität Chemnitz | |
| Verbesserung der Mechanischen Eigenschaften galvanisch abgeschiedener Hartgoldschichten | 11 |
| Michael Markus ¹ , Frank Köster ¹ , Matthias Weiser ² , Michael Schneider ² ¹ Hochschule Mittweida ² Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) | |
| Umweltfreundliche Schwermetallfällungsmittel zur Abwasseraufbereitung | 15 |
| Michael Kück Färber & Schmid GmbH | |
| Elektrochemische Sensoren durch Metall- und Legierungsabscheidung | 22 |
| Christian Grieger, Frank Köster Hochschule Mittweida | |

VOM METALLANALYSATOR ZUM FLEXIBLEN RÖNTGENFLUORESCENZHANDSPEKTROMETER

Dietmar Denker
DEPraTechnik GmbH & Co. KG

Die in den 1960er Jahren des vergangenen Jahrhunderts aufkommende Forderung mit einem einfachen, zerstörungsfrei arbeitenden System Legierungsanalyse zu ermöglichen wurde mit dem X-MET 740 1976 erstmals umgesetzt.

Sämtliche Entwicklungen dazu erfolgten unter Verwendung von Radioisotopen als Primärquellen im Hause Outokumpu in Finnland, einem Metallhersteller und Verarbeiter.

Weiterentwicklungen der Rechnertechnik sowie hochauflösende Detektoren führten Mitte der 1990er Jahre des vergangenen Jahrhundert zur X-MET900 Serie. Erstmals wurde 1997 mit dem X-MET970 ein System zur Bestimmung von Silikonschichten auf Papier oder Folie vorgestellt.

Mit der Verfügbarkeit von leistungsfähigen PDA und Kleinleistungsröntgenröhren konnte mit dem X-MET3000 erstmals ein Handspektrometer realisiert werden.

Die voranschreitende Miniaturisierung und Rechenkapazitätssteigerung führte in Verbindung mit kleiner und leistungsfähiger werdenden Röntgenröhren zum 2014 vorgestellten X-MET8000 von Oxford Instruments.

Die optimierte Geometrie des Systems bietet heute die Möglichkeit der Elementanalyse im Bereich zwischen Mg und U.

Damit haben sich Einsatzgebiete aufgetan, weit entfernt von der reinen Metallanalyse.

Bodenanalysen, Messung von Beschichtungsstärken oder die Bestimmung der RoHS Konformität sind nur eine Auswahl von Einsatzgebieten.

Mit den heute verfügbaren Handspektrometern ist Grundlagenwissen angewandt und weiter entwickelt worden, das auf vielen Arbeiten aus dem Anfang des vergangenen Jahrhunderts beruht, aber erst heute in eine praktische Nutzung umgesetzt werden konnte.

EINSATZ VON LASER- UND DIFFUSIONSSCHWEIßEN ZUR HERSTELLUNG MIKRO-STRUKTURIERTER APPARATE

Thomas Gietzelt, Lutz Eichhorn, Torsten Wunsch, Volker Toth, Andreas Hüll
Karlsruhe Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik, Hermann-v.-Helmholtz-Pl. 1, D-76344
Eggenstein-Leopoldshafen

Mikroverfahrenstechnische Apparate beinhalten Mikrostrukturen mit Abmessungen im Sub-Millimeterbereich. Oft werden Bleche strukturiert, die dann als eine Vielzahl von Lagen zu fertigen Apparaten gestapelt und verbunden werden müssen. Je nach Werkstoff, Anwendungsfall und Anforderungen an die Apparate kommen als Verbindungstechnik Diffusions- oder Laserschweißen zum Einsatz, welche gänzlich unterschiedliche Vorteile und Limitierungen haben, die zu beachten sind. In dem Artikel werden einige unterschiedliche Beispiele dargestellt.

Micro process apparatuses contain mechanical microstructures in the sub-millimeter range. Often, sheet material is structured and multiple sheets are stacked up and joint to monolithic devices. Depending on the material used, application and requirements of the processes, diffusion or laser welding is used. Both welding techniques have different advantages and limitations those should be considered. In this article, different application is presented.

1. Einleitung

Mikroverfahrenstechnische Apparate weisen einige Besonderheiten auf, die im konventionellen Anlagenbau so nicht auftreten. Aufgrund der hohen inneren Oberfläche bei kleinen Bauteilvolumen können beispielsweise große Wärmemengen übertragen und dadurch auch stark exotherme Reaktionen statt im Batch, kontinuierlich gefahren werden.

Typischer Weise werden die Apparate aus dünnen mikrostrukturierten Blechen mit weniger als 1mm Dicke aufgebaut. Zur Strukturierung kommen material- und geometrieabhängig Ätzverfahren, Sägen oder Fräsen zum Einsatz.

Aufgrund der geringen Wanddicken zur Passagen-trennung zwischen Reaktions- und Kühlpassagen ist die Korrosionsfestigkeit von besonderer Bedeutung.

Auch das Fügen in der Mikroverfahrenstechnik führt an die Grenzen des technisch Machbaren. Das Diffusionsschweißen hat als Sonderfügeverfahren außer in einigen Nischen für sehr anspruchsvolle Teile kaum Verbreitung erlangt. Als Gründe anzuführen sind hohe Investitionskosten, lange Zykluszeiten, geringe Durchsätze sowie material- und designabhängige Einflussfaktoren auf den Prozess Erfolg. Der große Vorteil besteht jedoch in der Erzeugung vollflächiger, auch innenliegender, Verbindungen, die so mit keinem anderen Verfahren realisiert werden können. Dadurch können extrem hochdruckfeste Bauteile hergestellt werden.

Beim Laserschweißen werden in den hier vorgestellten Fällen aufgrund sehr geringer Lagendicken und eng definierter Einschweißtiefe sehr hohe Anforderungen an die Prozessbeherrschung und Reproduzierbarkeit der Nahtgeometrie gestellt. Dabei ist das Verfahren sehr flexibel und es lassen sich die unterschiedlichsten Querschnitte der Nähte je nach Anwendungsfall und Anforderung einstellen. Aufgrund sehr dynamischer Werkzeugmaschinen und Laserleistungen im Multi-Kilowattbereich können Schweißgeschwindigkeiten von mehreren 10 m/min

erzielt werden. Die Wärmeeinflusszone ist örtlich eng begrenzt.

2. Anforderungen an und Besonderheiten beim Diffusionsschweißen

Diffusionsschweißen wird am IMVT auf drei Anlagen aus dem Sondermaschinenbau durchgeführt. Die max. möglichen Fügekräfte betragen 20 kN, 200 kN und 2 MN, was die zunehmende Bauteilgröße widerspiegelt. Es können Bauteile bis 500mm Durchmesser geschweißt werden.

Der Arbeitsraum einer umgebauten Zugprüfmaschine ist mit einem Ofen ausgestattet. Die Durchführung des Gestänges ist hochvakuumdicht. Der Fügeprozess kann kraft-, zeit- oder deformationsgesteuert erfolgen.

Als maximal mögliche Fügetemperaturen sind 1300°C möglich. Die typische Prozesstemperatur liegt um 80% der Schmelztemperatur des Werkstoffs.

Aus den CAD-Daten wird die durch das gesamte Bauteil hindurchgehende Nettofügefläche ermittelt, nach der eine Flächenpressung für den Schweißprozess errechnet wird. Allerdings kann die Fügefläche je nach interner Mikrostruktur von Lage zu Lage stark variieren.

Als die Deformation bestimmende Parameter sind die Fügetemperatur, die Fügedauer sowie die Flächenpressung zu nennen.

Erschwerend kommt hinzu, dass der Einfluss der Fügetemperatur und der Flächenpressung stark nichtlinear sind. Schon kleine Änderungen der Fügetemperatur verursachen exponentielle Änderungen des Diffusionskoeffizienten, sodass die Qualität der Fügeverbindung aber auch die Deformation, stark beeinflusst wird [1].

Meist müssen o.g. drei Parameter werkstoffspezifisch optimiert werden. Aufgrund kleiner Werkstoffquerschnitte in der Mikroverfahrenstechnik hat aber auch das jeweilige Bauteildesign starke Auswirkungen

gen auf die Verformung, da Korngrenzengleiten eine dominierende Rolle spielt.

Passivschichten können das Fügen, abhängig von ihrer Löslichkeit im Grundmaterial, verhindern (Abb. 1).

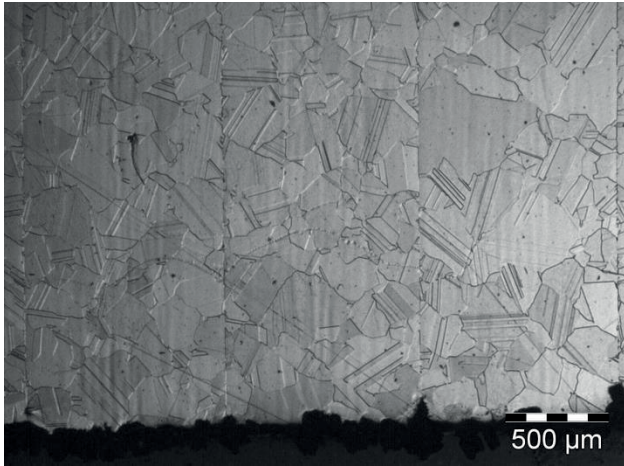


Abb. 1: Diffusionsschweißung an 1mm-Blechen aus Hastelloy C-22 (2.64602, $T=1100^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$, $p=20\text{MPa}$). Kein Kornwachstum über Fügeebene sichtbar.

Während das bei Titan kein Problem darstellt (Abb. 2), sind insbesondere Nickelbasislegierungen daher deutlich schlechter zu fügen.

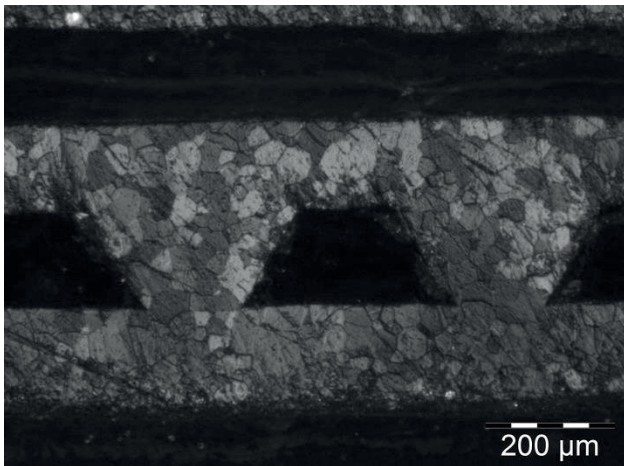


Abb. 2: Diffusionsgeschweißte Mikrostruktur aus Titan, Grade 2 ($T=850^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{h}$, $p=13\text{MPa}$).

Aufgrund der langen Temperaturbeanspruchung kommt es beim Diffusionsschweißen stets zu beträchtlichem Kornwachstum. Die Abkühlung im Hochvakuum nach Prozessende ist sehr langsam. Negative Werkstoffveränderungen wie Korngrenzenausscheidungen und in der Folge möglicher Weise interkristalline Korrosion, beeinflussen das Korrosionsverhalten gegenüber dem Lieferzustand negativ.

Eine Wärmeeinflusszone mit lokal anderen Werkstoffeigenschaften tritt nicht auf.

3. Laserschweißen mikroverfahrenstechnischer Apparate

Durch die Entwicklung leistungsfähiger Festkörperlaser im Multikilowattbereich mit der Möglichkeit zur

einfachen Strahlführung hat sich das Laserschweißen zahlreiche neue Anwendungsfelder, z.B. die Herstellung sogenannter Tailored Blanks für die Automobilindustrie erschlossen [2].

In der Mikroverfahrenstechnik sind vielfältige unterschiedliche Anwendungen möglich: Neben dem Umfangsschweißen von Multilagenstapeln (Abb. 3) können mehrere Lagen auch mittels Durchschweißen gefügt werden (Abb. 4).

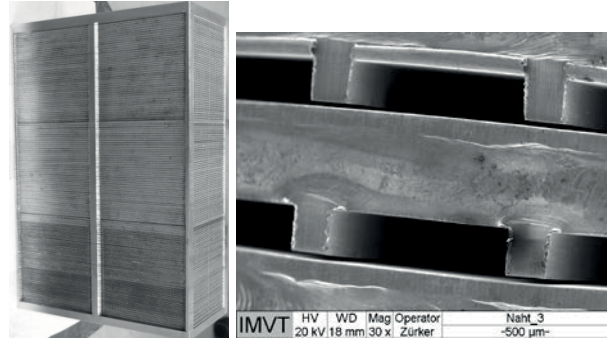


Abb. 3: Links: Umfangsschweißen an einem Multilagen-Blechstapel (Format 200x100mm) mit Mikrostrukturen. Blechdicke 0,63 bzw. 1mm. Rechts: Detail.

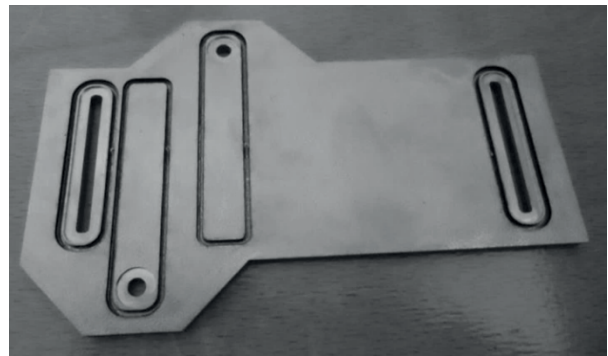


Abb. 4: Durchschweißung eines Mehrlagenstapels mit Frässpuren zur Kaschierung des Nahtaufwurfes.

Beim Umfangsschweißen sind meist sehr schmale Nähte erforderlich.

Um den Vorgang automatisieren zu können, muss die Nahtgeometrie andererseits Variationen der Blechdicke, der thermischen Bauteilausdehnung sowie der Positioniergenauigkeit der Werkzeugmaschine durch intelligente Schweißstrategien abdecken.

Da die Druckfestigkeit abhängig von der Fläche nicht mit diffusionsschweißten Bauteilen vergleichbar ist, müssen lasergeschweißte Stapel meist in massive Gehäuse integriert werden. Dabei sind die Varianz der Blechgröße vom Laserschneiden, der Stapelversatz und der thermischer Verzug zu beachten. Auch die Schweißtechnologie bzw. Abfolge und Richtung der Schweißungen können den Verzug beeinflussen [3]. Die Einschweißtiefe muss auch ausreichend sein, trotz mechanischer Überarbeitung des verschweißten Multilagenstapels die Dichtheit zu gewährleisten.

Durch Wahl geeigneter Parameter können hohe Aspektverhältnisse, die teils mit dem Elektronenstrahlschweißen vergleichbar sind, erzeugt werden (Abb. 5).

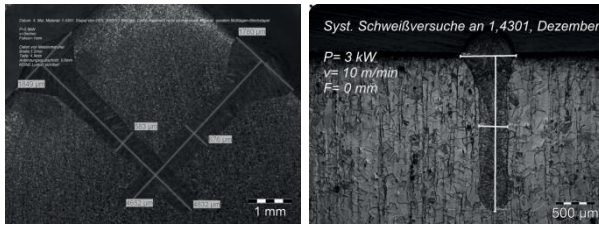


Abb. 5: Laserschweißnähte mit hohem Aspektverhältnis: Links: $P= 2,5 \text{ kW}$, $v= 3 \text{ m/min}$, rechts: $P= \text{ kW}$, $v= 10 \text{ m/min}$

Interne Mikrostrukturen können zu lokal unterschiedlichen Wärmeableitungsbedingungen führen. Auch die Schweißgeschwindigkeit hat großen Einfluss auf dynamische Effekte.

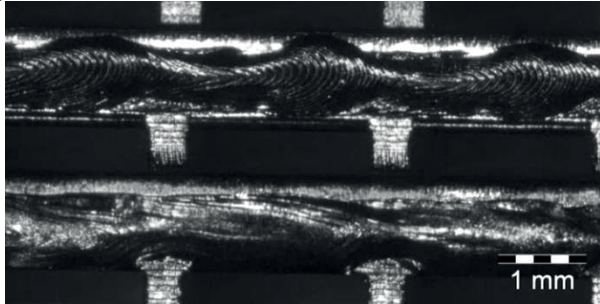


Abb. 6: Oben: periodische Nahtverbreiterung an Mikrostrukturen bei gepulstem Schweißen mit $f=400\text{Hz}$, $v= 2,4 \text{ m/min}$. Unten: keinen nennenswerten Verbreiterung bei gleicher Streckenenergie, $f= 1000\text{Hz}$, $v= 6 \text{ m/min}$.

Beim Durchschweißen mehrere Lagen sind gefräste Hilfsstrukturen, wie in Abb. 4 gezeigt, sinnvoll, welche Nahtaufwürfe kaschieren und das Verschweißen weiterer darüber liegender Lagen erlauben. Die Lagen müssen spaltfrei aufeinander fixiert werden, da sonst eine große thermische Isolationswirkung auftritt und eine bestimmte Einschweißtiefe nicht garantiert werden kann (Abb. 7)

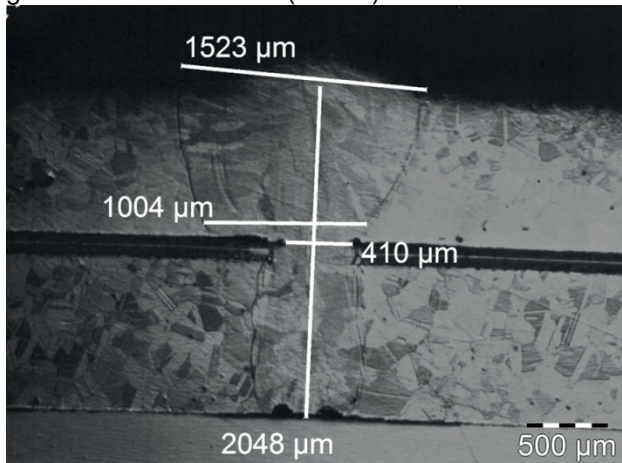


Abb. 7: Thermische Isolation in einem Mehrlagenstapel durch Spalt.

Sollen verschiedenartige Werkstoffe verschweißt werden, sind die entsprechenden Phasendiagramme hinsichtlich des Auftretens spröder intermetallischer Phasen zu Rate zu ziehen und Testschweißungen durchzuführen (Abb. 8) [4].

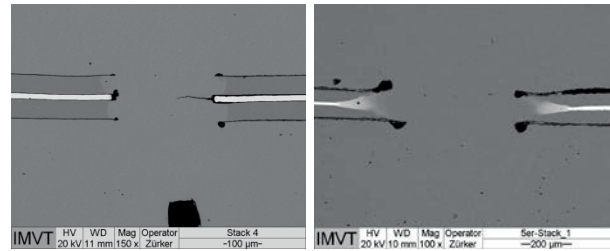


Abb. 8: Werkstoffeinfluss: Links: Mischung aus ferritischen und austenitischen Edelstählen sowie einer Pd-Membran: keine Anbindung der Pd-Membran und Risse. Rechts: rein austenitische Aufbau ohne Risse und mit guter Einbindung der Pd-Membran.

So konnten dünne Palladium und amorphe Fe- und Ni-Folien erfolgreich eingeschweißt werden.

Mit flachen, breiten Nähten lassen sich jedoch auch sehr dünne Sintermetalle, z. B. zur Gastrennung, in Apparate integrieren.

Mit der verwendeten TruLaser Cell 3010 in Kombination mit einem TruDisk 3001-Scheibenlaser können zudem die erforderlichen Schneidarbeiten in kurzer Zeit in-house ausgeführt werden, was zu einer hohen Flexibilität führt und schnelle Designanpassungen erlaubt.

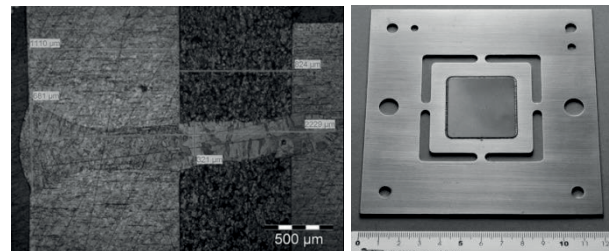


Abb. 9: Links: Durchschweißung einer Sintermetallfritte. Schweißnaht vakuumgetestet. Rechts: Plane Integration eines 1 mm dicken Sintermetalls in einen Blechrahmen (ferritischer Edelstahl Crofer 22APU).

Literaturverzeichnis

- [1] T. Gietzelt, V. Toth, A. Hüll, F. Messerschmidt, R. Dittmeyer: "Systematic Investigation of the Diffusion Welding Behavior of the Austenitic Stainless Steel 304 (1.4301)", Advanced Engineering Materials, Bd. 16, Ausgabe 11, S. 1381-1390, 2014
- [2] siehe z. B. unter <http://www.europlatinen.de/de/produkte/tailored-blanks.html>, letzter Zugriff am 23.09.2015
- [3] T. Gietzelt, L. Eichhorn, T. Wunsch: „Laserschweißen in der Mikroverfahrenstechnik“, Vortrag, 9. Jenaer Lasertagung 20./21.11.2014, DVS-Berichte, Bd. 307, ISBN 987-3-945023-04-4, S. 50-56, 2014
- [4] siehe z. B. unter <http://materials.springer.com/>, letzter Zugriff am 22.09.2015

PRÜFUNG DER OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN VON FUNKTIONELL AUSGERÜSTETEN KUNSTSTOFFFASERN IN HOMOGENEN UND HETEROGENEN WIRKPAARUNGEN

Enrico Putzke, Tobias Schneiderheinze, Andreas Müller, Anke Pfau
Technische Universität Chemnitz, Reichenhainer Straße 70, D-09126 Chemnitz

Serving as the initial point weaknesses in the usage and processing of high performance - high modulus synthetic fibers (HPHM) are to be mentioned. The problem of inner abrasive wear (based on bending or tension forces) finally leading to cross fiber damage, is noted to be the most hindering condition. Additive activated fibers are solely based commodity fibers leading to a new group of semi-finished goods together with HPHM fibers. These functionalities will be achieved by using additives giving special surface properties. Based on diffusion processes, after melt spinning, the additives rise to the surface, due to physico-chemical interaction with the matrix polymer. In summary the additive activated fibers are supposed to be superior regarding wear, abrasion, stick-slip, tack and physico-chemical compatibility. For metering those presumed changes in material behavior a modified Yarn-on-Yarn test has been used, the testing device allows a change in cycle numbers, stroke length and further settings.

1. Einleitung

Als Ausgangspunkt, der vorgenommenen Untersuchungen, wurden Schwachstellen im Materialverhalten von Hochleistungsfasern in Technischen Textilien ausgemacht. Die weitere Verbreitung von textilen Strukturen aus Hochleistungsfasern wird nicht nur durch Preisgestaltung oder Verfügbarkeit begrenzt. Zug- und Tragmittel aus Hochleistungsfasern werden beim Lauf über Scheiben und Trommeln einer Reihe unterschiedlicher, sich bedingender Belastungen ausgesetzt. Durch den Aufbau, gedrehter und geflochtener Seile, treten Relativbewegungen innerhalb der Konstrukte auf, die zu Reibvorgängen und damit zu abrasiven Verschleiß in den betreffenden Kontaktbereichen führen (vgl. [1]). Diese Reibvorgänge sind, wie auch bei den Stahldrahtseilen (vgl. [2]), einer der Hauptschädigungsmechanismen laufender Zug- und Tragmittel aus synthetischen Hochleistungsfasern. Die Intensität und Art der durch die eingetragene Reibarbeit hervorgerufenen Schädigung ist dabei faserspezifisch.



Abb. 1: aufgelöste Faserstruktur

In Abb. 1 ist die Oberfläche eines belasteten Seilgeflechtes dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass ein ganzes Faserbündel durch die Bean-

spruchung durchtrennt wurde. Diese typischen Schadensbilder sind maßgeblich auf Reibvorgänge zwischen den Litzen zurückzuführen. Eine Verringerung der inneren Reibung und die Erzeugung verschleißfesterer Kontaktflächen müssten demnach zu einer höheren Lebensdauer führen, was zu einer signifikanten Erweiterung des Einsatzfeldes von Zug- und Tragmitteln aus Hochleistungsfasern beitragen könnte. Diese Eigenschaftserweiterung soll durch den Eintrag von Verarbeitungs- und Gebrauchsmodifikatoren (Additiven) aus der Kunststoffverarbeitung geschehen.

2. Gleit- und Trennmittel in der Kunststoffanwendung

Die Funktion der Gleitmittel in Kunststoffen wird durch ihre Polarität bedingt, d.h. polare Moleküle fungieren als inneres Gleitmittel in polaren Kunststoffen und gleichzeitig als äußeres Gleitmittel in unpolaren Kunststoffen. Die unpolaren Gleitmittel verhalten sich entsprechend umgekehrt. Es hat sich zur Einteilung der Arten an Gleitmitteln eine Einordnung nach Anzahl der in der Hauptkette befindlichen Kohlenstoffatome durchgesetzt. Verbindungen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatome in der Hauptkette zählen zu den Fettsäuren, mit 28 bis 32 Kohlenstoffatomen zu den Montansäuren, zu den Paraffinen mit 20 bis 70 Kohlenstoffatomen und zu den Polyolefinwachsen ab einer Molmasse von 2000 – 10000. Weiterhin finden als Gleitmittel Einsatz fluorierte Polymeren, Silikone, Metallseifen und Graphit [3]. Die Grenze zwischen innerem und äußerem Gleitmittel kann auch anhand der Konzentration eingestellt werden, wobei eine Entwicklung hin zu multifunktionalen Additiven zu erkennen ist, die gleichzeitig gleit-, fließ-, benetzungs-, schlagzähigkeits- und niedertemperaturaktive Funktionalitäten bieten [4]. Bezüglich des Einflusses auf die mechanischen Kennwerte der Polymere finden sich gegensätzliche Auffassungen von in der Regel im festen Zustand nicht beeinflusst (vgl. [5]) bis teilweise negative Auswirkungen auf mechanischen Eigenschaften (vgl. [4]). Die für die vorliegende Problematik interessante Wirkstoffgruppe

sind die äußeren, im Polymer unverträglichen, Gleitmittel. Diffusionsprozesse sind es, die dazu führen, dass die Gleitmittel während und nach der Verarbeitung an die Oberfläche des Kunststoffformteiles gedrängt werden. In Abbildung 2 wird die idealisierte Verteilung eines solchen Gleitmitteladditives in Abhängigkeit unterschiedlicher Auslagerungszeiten nach dem Spritzgussvorgang dargestellt.

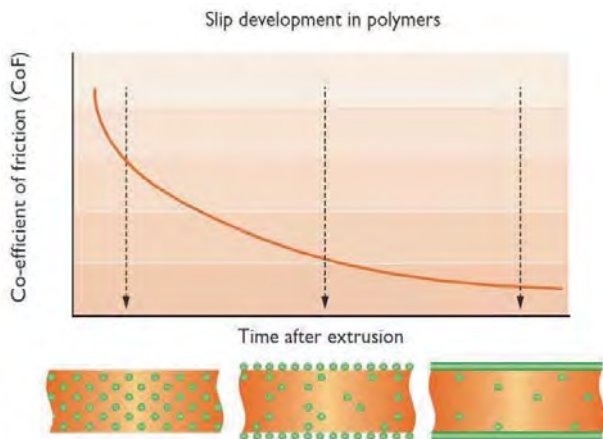


Abb. 2: Ausbildung des Gleitfilmes nach dem Herstellungsprozess [6]

3. Auswahl der Versuchsmaterialien

Für die Charakterisierung des mechanischen und reibtechnischen Verhaltens wurden auf Seiten der Hochleistungsfasern je eine Type der Faserarten Vectran® und Technora® ausgewählt. Zur Ausrüstung mittels Additiven wurde die thermoplastische Commodityfaser Polypropylen ausgewählt. Es muss festgehalten werden, dass neben der chemischen Eignung der Gleitmittel, deren Verspinnbarkeit ein weiteres bedeutendes Ausschlusskriterium ist. Um die grundsätzliche Eignung von Füll- und Zuschlagstoffen für einen Einsatz im thermoplastischen Spinnverfahren zu prüfen, wird vorher ein so genannter Filtertest durchgeführt. Es soll neben unnötigen Versuchen auch ein Schaden oder zumindest ein erhöhter Rüstaufwand an den Verarbeitungsmaschinen vermieden werden. Beim Filtertest wird mittels einer Matrize, mit definierter Porengröße, die Situation in der Spinndüse simuliert und die Druckentwicklung im Werkzeug aufgenommen. Auf Grund eben dieses Filtertests wurde festgestellt, dass die vorliegenden Qualitäten an Mikroharzkugeln und auch an Graphit im Spinnprozess nicht zu verarbeiten sind und ihre Wirkung somit im Falle von thermoplastischem Garnmaterial nicht untersucht werden konnte. Der Test zeigte aber auch, dass keine Verarbeitungsprobleme auf Seiten der organischen Wirkstoffe, den Fettsäureamiden, zu erwarten sind. Auf Seiten der anorganischen Additive wurde Molybdändisulfid positiv auf seine Verarbeitbarkeit getestet.

4. Ermittlung des Faserreibverhaltens

Um dem Vorgang des Reibverhaltens von Fasern eine messbare Größe zuordnen zu können, kann ein

sogenannter Garn-auf-Garn Test herangezogen werden. Im Test werden die Anzahl der Zyklen bis zum Bruch der Garne bestimmt, dies geschieht an mit sich selbst verschlungenem Garn, das mit unterschiedlichen Gewichten beaufschlagt wird. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Garnprüfvorrichtung.

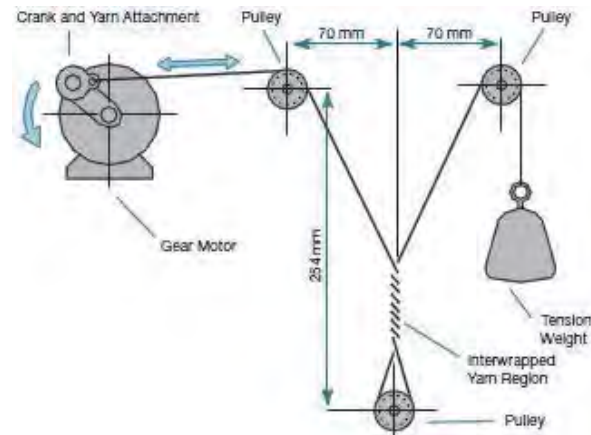


Abb. 3: Versuchsaufbau Yarn-on-Yarn Test nach Flory [7]

Für standardisierte Prüfzwecke wurde der Vorgang in der ASTM D-6611, "Standard Test Method for Wet and Dry Yarn-on-Yarn Abrasion Resistance" und in Cordage Institute (CI) 1503 "Test Method for Yarn-on-Yarn Abrasion, Wet and Dry" festgehalten. Diese Tests fungieren hauptsächlich als Komponenten für den Test CI 2009P "Performance Requirements for Marine Grade Polyester Yarn for Fiber Rope", weshalb in den Vorschriften auch Prüfungen in wässriger Umgebung beschrieben sind. Ebenso ist es möglich den Test nach einer bestimmten Anzahl von Zyklen abubrechen, um den Schädigungszustand der Garne, z.B. mittels Bestimmung der Restbruchkraft, zu überprüfen [7].

Die ASTM D-6611 beschreibt den Prüfvorgang für synthetische Garne wie folgt: der Prüfweg sollte 50 +/- 4 mm betragen und die Zyklen pro Minute sollten bei 60 – 70 liegen. Das Garn sollte bei drei vollständigen Umschlingungen getestet werden, wobei eine vollständige Umschlingung erreicht wird, wenn der Eintrittswinkel des Fadens wieder erreicht wird respektive am Stellrad eine 360° Bewegung ausgeführt wurde. Sollte das zu prüfende Garn eine Drehung aufweisen, so sind die Umschlingungen in Richtung der Drehung des Fadens aufzubringen. Das beaufschlagte Prüfgewicht sollte zwischen 2 % und 6 % der Bruchkraft des Garnes liegen [8].

5. Reibverhalten von synthetischen Fasern

Der zuvor beschriebene Prüfaufbau wurde an der TU Chemnitz, Professur für Fördertechnik, einer Überarbeitung und technischen Erweiterung unterzogen. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zeigt Abbildung 4. Zur Anpassung des vorhandenen Garnreibprüfstandes wurden zunächst Vorversuche angestellt, die der Findung von Einstellungs- und Prüfparametern für Hochleistungsfasern dienten. Nach den Vorversuchen zur Parametrisie-

rung konnten sich die eigentlichen Messreihen anschließen. Zur Ermittlung grundlegender reibtechnischer Kennwerte wurden an den verschiedenen Fasermaterialien Dauerversuche bis zum Materialversagen durchgeführt.

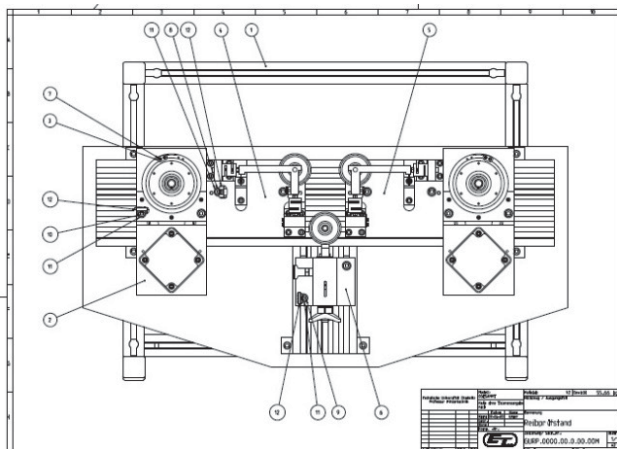


Abb. 4: Schema Garn-auf-Garn Prüfstand TU Chemnitz

Sowohl Vectran® als auch Technora® zeigen in ihrem Materialverhalten eine Abhängigkeit von der Prüfkraft. So nimmt bei beiden Materialien die Zahl der ertragenen Lastwechsel mit zunehmendem Prüfgewicht ab. Wobei im direkten Vergleich die geprüfte Type des Vectran® deutlich hinter der Type von Technora® liegt. Die Entwicklung der Bruchzyklen der Hochleistungsgarne in Abhängigkeit der Prüfkraft ist in Abbildung 5 dargestellt.

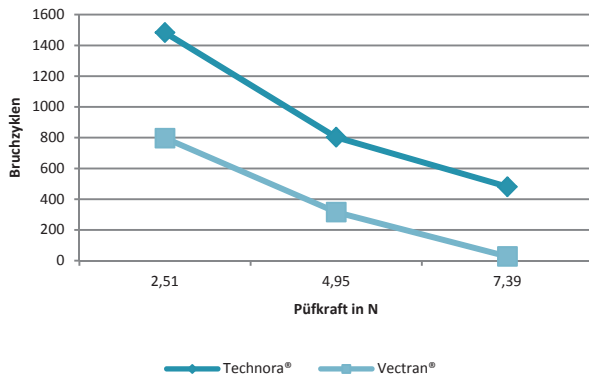


Abb. 5: Entwicklung der Bruchzyklen der Hochleistungsfasern

Wie bereits die Reibversuche mit Hochleistungsfasern wurden auch die Versuche mit den Polypropylenfasern durchgeführt. Im Detail konnte die Prüfung aber nicht analog den Hochleistungsfasern vorgenommen werden, da die Commodityfasern, auf Grund der sehr geringen Grammatür der Garnproben, bereits beim statischen Belasten mit den vorher verwendeten Prüfgewichten zerreißen würden. Es wurden zur Anpassung wieder Vorversuche angestellt, die der Findung von Einstellungs- und Prüfparametern für Commodityfasern dienen.

Die Tabelle 1 zeigt in Gegenüberstellung die in der ASTM D-6611 vorgegebenen und die in den Vorversuchen ermittelten Einstellungen. Ein besonders

großer Einfluss wurde, wie schon bei den Hochleistungsfasern, bei der Umschlingungszahl festgestellt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass das Polypropylenmaterial, bei denen in der ASTM D-6611 vorgegebenen Parametern einen sehr unruhigen Lauf zeigte. Besonders ist festzuhalten, dass die theoretisch geforderten, geringen Prüfkraften in den Vorversuchen nicht ausreichten, um das Garn zu bewegen respektive das Garn straff zu halten.

| Pos. | Parameter | ASTM D-6611 | eigene Tests |
|------|--------------------------|---------------|---------------|
| 1 | Zyklen min ⁻¹ | 60 | 60 |
| 2 | Hub cm | 50 | 50 |
| 3 | Umschlingungszahl | 3 | 1,5 |
| 4 | Prüfkraft | 0,39 – 1,45 N | 0,78 – 1,94 N |

Tabelle 1: Prüfparameter für Commodityfasern

Die Auswertung der Messergebnisse der Polypropylenfasern zeigt ein differenzierteres Bild hinsichtlich des Einflusses der Gleitmitteladditive. In Tabelle 2 sind die, in der Testphase ermittelten, Kennwerte der modifizierten und naturbelassenen Polypropylenfasern dargestellt. Dabei wurden verschiedene Typen von Fettsäureamiden (FSA) betrachtet.

| Typ | Prüfkraft in N | Prüfkraft in % | Zyklen bis Bruch |
|------------|----------------|----------------|------------------|
| PP – natur | 0,90 | 4 | 215 |
| PP – natur | 1,80 | 8 | 74 |
| PP – FSA 1 | 0,97 | 4 | 39795 |
| PP – FSA 1 | 1,94 | 8 | 5575 |
| PP – FSA 2 | 0,96 | 4 | 45617 |
| PP – FSA 2 | 1,91 | 8 | 7988 |
| PP – FSA 3 | 0,87 | 4 | 1187 |
| PP – FSA 3 | 1,55 | 8 | 15 |

Tabelle 2: PP - natur und mit Gleitmitteln

Für die Versuchsreihen mit Polypropylen ist festzustellen, dass die Gleitmitteladditive ihre Vorteile in niedrigen und höheren Lastbereichen zeigen. So ist ein Gebrauch der naturbelassenen Polypropylenfaser bei ca. 8 % seiner Bruchkraft praktisch nicht möglich, die mit FSA 2 versetzte Faser erträgt im Mittel hier noch fast 8000 Zyklen. Die Untersuchungen zeigen aber auch, dass Wahl des Additives auf die Anwendung Abgestimmt sein muss. So deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der Wirkstoff FSA 3 für das auftretende hohe Belastungskollektiv nicht geeignet ist.

Neben den Materialmodifikationen, beruhend auf dem Zusatz der Gleitmitteladditive, sind der Einfluss der Fasermorphologie und die Probenpräparation selbst ein bestimmender Faktor für die Qualität der Untersuchungen. Besonders tritt dies bei den zur Verfügung stehenden Commodityfasern in den Vordergrund. Die geringe Garnfeinheit in Verbindung mit der geringen Garnfestigkeit, macht das Material anfällig für mechanische Beschädigungen. Diese Filamentbrüche bewirken dann wiederum, dass im Reibversuch die mechanischen Verhakungen der abstehenden Filamente zu frühzeitigem Materialversagen führen.

6. Reibverhalten heterogener Faserpaarungen

Wie gezeigt wurde ist es, im Falle einer Untersuchung von Standardmaterial, möglich eine Bewertung der Oberflächeneigenschaften nach ASTM D-6611 im homogenen System vorzunehmen. Um die hier angedachten Modifikationen besser quantifizieren zu können, wurde eine abgewandelte Versuchseinrichtung zur Anpassung von Lastwechselzahl, Fadenführung und weiteren Einstellung erarbeitet. Die Besonderheit der Versuchsanlage ist es, auch heterogene Materialpaarungen untersuchen zu können. In Tabelle 3 sind die, im heterogenen System, ermittelten Kennwerte der modifizierten Polypropylenfaser und Technora® als Reibpartner dargestellt.

| Faser 1 | Faser 2 | Prüfkraft in % | Zyklen bis Bruch |
|------------|-----------|----------------|------------------|
| Technora® | Technora® | 4/4 | 1549 |
| PP – natur | Technora® | 2/4 | 1317 |
| PP – FSA 1 | Technora® | 2/4 | 1494 |
| PP – FSA 2 | Technora® | 2/4 | 1601 |
| PP – FSA 3 | Technora® | 2/4 | 1486 |

Tabelle 3: additiviertes PP und Hochleistungsfaser in verschiedenen Reibpaarungen

Wie bereits in den Versuchen mit den reinen Polypropylenfasern lassen sich auch mit einer vollkommen anderen Faserart als Reibpartner gewisse Tendenzen ableiten. Zunächst fällt auf, dass die Unterschiede, zwischen den verschiedenen Werkstoffpaarungen, nicht so groß ausfallen. Hier scheint der Einsatz von PP natur als Zusatz für die Anwendung ungeeignet, mit FSA 2 hingegen ließen sich leichte Standzeiterhöhungen erzielen.

7. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Übertragbarkeit von, aus der Kunststoffindustrie bekannten, Polymermodifikatoren auf schmelzspinnbares thermoplastisches Garnmaterial zu überprüfen und deren prinzipielle Anwendbarkeit im Hinblick auf die eingangs genannten Problemstellungen nachzuweisen. Wobei die Modifikationen nicht an den Hochleistungsfasern selbst vorgenommen werden sollte, sondern die Veränderungen durch Schaffung einer hybriden Struktur aus modifizierter Massenfaser und unveränderter Hochleistungsfaser zu erreichen waren. Die durchaus vorhandenen Effekte, durch das Einbringen von Additiven, im thermoplastischen Garnmaterial sind nur dann messtechnisch belegbar, wenn das Ausgangsmaterial in einer geeigneten Form vorliegt. Zu geringe Garnfeinheit in Verbindung mit der geringen Garnfestigkeit, machten die Materialien teilweise anfällig für vorzeitige mechanische Beschädigungen. Aus den durchgeführten Untersuchungen kann resultierend festgehalten werden, dass für die Modifizierung des inneren Reibverhaltens von Verbunden aus synthetischen Hochleistungsfasern, folgende Grundlagen für das mögliche hybride Materialsystem erarbeitet werden konnten:

- Verwendung bekannter, in der Kunststoffverarbeitung erprobter Gleitmitteladditive,
- Erhöhung der Lastwechselzahl der Commodityfaser durch den Zusatz von geeigneten Gleitmitteladditiven,
- Verlängerung der Zeitstandfestigkeit von Hochleistungsfasern durch Substitution des Reibpartners.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse müssen sich weitere Arbeiten anschließen, die sich Schwerpunktmäßig mit der Fragestellung befassen, inwiefern eine Testung in Anlehnung nach ASTM 6611 den tatsächlichen Verschleißmechanismen in textilen Zug- und Tragmitteln entspricht.

Danksagung

Dank dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Förderung von Teilen des Vorhabens unter dem Kennzeichen 03X3595H.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Literatur

- [1] Heinze, T.: Zug- und Biegewechselbeanspruchte Seilgeflechte aus hochfesten Polymerfasern, Dissertation, TU Chemnitz, 2013
- [2] Feyrer, K.: Drahtseile. Springer-Verlag, Berlin, 2006
- [3] Wolf R., Bansil L. K., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002
- [4] Murphy J., Additives for plastics handbook, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2001
- [5] Bonnet M., Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009
- [6] N.N., Crodamide™ slip & anti-block for easier processing & handling of polyolefins, Croda Europe Ltd., 2010
- [7] N.N., Technical Notes 18, Tension Technology International Ltd., Willingdon, 2005
- [8] ASTM D-6611-00: Standard Test Method for Wet and Dry Yarn-on-Yarn Abrasion Resistance, ASTM (USA), 2000

VERBESSERUNG DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN GALVANISCH ABGESCHIEDENER HARTGOLDSCHICHTEN

Michael Markus¹, Frank Köster¹, Matthias Weiser², Michael Schneider²

¹Hochschule Mittweida, Technikumplatz 17, D-09648 Mittweida

²Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS);
Winterbergstraße 28, D-01277 Dresden

Zur galvanischen Beschichtung von leitfähigen Steckverbindungen ist Gold wegen seiner hervorragenden elektrischen Eigenschaften momentan nahezu konkurrenzlos geeignet. Um die Langlebigkeit solcher Verbindungen zu verbessern, ist es dennoch nötig, die mechanische Belastbarkeit von Goldbeschichtungen zu verbessern. Das ist auf dem Weg der Weiterentwicklung bereits funktionierender Elektrolyten erreichbar. Durch Zugabe geeigneter Additive können die Eigenschaften der aus dem Elektrolyten abgeschiedenen Goldschichten beeinflusst werden. Bestehende Beschichtungsanlagen müssten dafür nur wenig oder gar nicht modifiziert werden. Vor diesem Hintergrund wurden in der hier vorgestellten Untersuchung mögliche Additive mit dem Hartgold-Elektrolyten Dodurex COC der Firma Doduco GmbH versetzt und die Auswirkungen auf die daraus abscheidbaren Schichten untersucht. Ausgewertet wurden dabei die Härte, das Verschleißverhalten sowie das Erscheinungsbild der Niederschläge. Durch die bisherigen Ergebnisse wird ein enormes Verbesserungspotential offenbart.

1. Einleitung

Die in der Gesellschaft stetig wachsende Anzahl an Elektronikgeräten verursacht einen steigenden Bedarf an Rohstoffen mit guter elektrischer Leitfähigkeit und geringem Kontaktwiderstand. Gold bringt diese beiden Eigenschaften mit und hat zudem eine sehr geringe Korrosionsneigung. [1] Damit ist dieser Werkstoff besonders gut geeignet, elektrisch leitende Schnittstellen von Baugruppen technisch zu realisieren. Um den ständig wechselnden Ansprüchen der rasanten Entwicklung gerecht zu werden, kommen dafür häufig vergoldete Steckkontakte zum Einsatz. Diese ermöglichen oft eine schnelle und unkomplizierte Anpassung von Geräten an neue Aufgaben. [3]

Bei jedem Steckzyklus wird ein Teil des Goldes abgetragen. Die Goldschichten auf den Kontaktfahnen der Stecker sind aus wirtschaftlichen wie auch ökologischen Gründen sehr dünn. [3] Dies führt dazu, dass nur wenige Zyklen ertragen werden können bis es zum Versagen der Verbindung kommt. Das hat nicht selten einen Totalausfall ganzer Baugruppen zur Folge.

Einen Ressourcen schonenden Ausweg liefert die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Goldschichten. Auf diesem Weg können Steckverbindungen mit gleichem oder geringerem Materialaufwand verschleißbeständiger gestaltet werden.

Nach dem heutigen Stand der Technik werden viele Goldschichten für diese Anwendungen galvanisch abgeschieden. Dabei kommen teil- und vollautomatisierte Verfahren wie Gestell-, Trommel- oder Bandgalvaniken zum Einsatz. Bei diesen Verfahren resultieren die Eigenschaften der Schicht stark aus der Elektrolytzusammensetzung und den Abscheidebedingungen. Das bietet einen Ansatz für Verbesserungen, der es ermöglicht auch weiterhin die bereits bestehenden Beschichtungsanlagen nutzen zu können. [3]

Unter diesen Voraussetzungen war es Aufgabe, einen handelsüblichen Elektrolyten durch Zugabe geeigneter Additive so weiterzuentwickeln, dass sich

die Härte der aus diesen abgeschiedenen Goldniederschläge signifikant erhöht. Auch der Materialabtrag bei trockner Gleitreibung ist auf diesem Weg deutlich zu verringern. Das gute Bearbeitungsverhalten sowie die Leitfähigkeit und der Kontaktwiderstand des Goldes waren dabei zu erhalten. [4]

2. Experimentelles

Als Grundlage für die Weiterentwicklung diente der Elektrolyt Dodurex COC der Firma Doduco GmbH. Dieser leicht saure, cyanidische Gold-Kobalt-Elektrolyt setzte sich bei einem Screening gegen andere Elektrolyten durch.

Die Auswahl der näher zu untersuchenden Additive entstammt ebenfalls umfangreichen Voruntersuchungen, bei denen erst die Mischbarkeit mit dem Grundelektrolyten und später die elektrochemische Aktivität überprüft wurden.

Für die Hauptuntersuchungen wurden je 70 ml des Elektrolyten durch die Additive oder Kombinationen dieser ergänzt und zur Beschichtung verwendet. Das geringe Badvolumen ermöglichte ausschließlich die Beschichtung kleiner Proben. Dafür wurden teilmetallisierte Aluminiumoxidkeramik-Substrate mit einer beschichtbaren Fläche von 3,3 cm² verwendet. Die kleinen Beschichtungsflächen erfordern auch kleine Ströme, die über den gesamten Beschichtungszeitraum konstant gehalten wurden. Dafür kam der Potentiostat PS 2000 der Firma Sensortechnik Meinsberg zum Einsatz.

Die so abgeschiedenen Schichten wurden anschließend verschiedenen Untersuchungsverfahren unterzogen. Nach einer Sichtprüfung zur Beurteilung von Haftfestigkeit, Glanz und Rissfreiheit wurden mit dem Verschleißtester kaloMAX NT der Firma BAQ in jede Probe zehn Kalotten geschliffen. Die Auswertung erfolgte durch Ausmessen der Kalottendurchmesser. Diese konnten direkt miteinander und mit Referenzproben verglichen werden. Die Härte der Schichten wurde mittels Mikrohärtemessung nach Vickers durchgeführt. Die Prüfkraft entsprach

der geringsten nach Norm DIN EN ISO 6507 zulässigen Kraft von 0,09807 N. [2]

Das erste Patent zur galvanischen Abscheidung von Goldschichten stammt aus dem Jahr 1840. Seitdem wurden viele weitere Patente für Elektrolyten im pH-Bereich zwischen 3 und 13 eingereicht und somit der Grundstein für das breite Anwendungsspektrum der heutigen Zeit gelegt. [1]

Damit musste der Fokus bei der Substratauswahl nicht auf der Beständigkeit im Elektrolyten liegen, sondern konnte auf den Einfluss bezüglich der durchzuführenden Prüfungen gelegt werden. Aluminiumoxidkeramik ist sehr hart und liefert damit den optimalen Untergrund für die Härteprüfung. Die Metallisierung der Keramikchips mit Nickel (siehe Abbildung 1) sorgt für repräsentative Bedingungen. Die Leiterbahnen typischer Leiterplatten bestehen aus Kupfer. Diese können nicht direkt selektiv mit Gold beschichtet werden, da schon bei niedrigen Temperaturen die starke Diffusion des Goldes in das Kupfersubstrat die Goldschicht abbaut. Verhindert wird das üblicherweise durch eine Sperrschicht aus Nickel. [3]

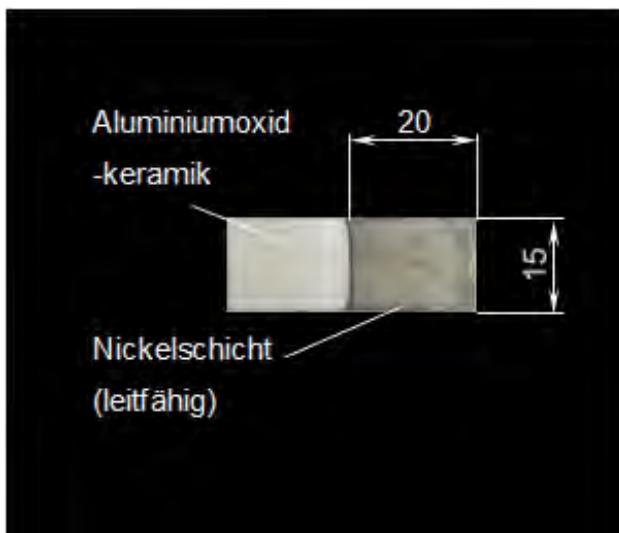


Abbildung 1: Vernickeltes Keramiksubstrat

3. Untersuchung zur galvanischen Abscheidung von Goldschichten

Es wurden Elektrolyten mit den in Tabelle 1 dargestellten Additiven versetzt und anschließend Abscheidungen durchgeführt. Die Zusammensetzung des Grundelektrolyten erfolgte nach der Ansatzvorschrift des Herstellers, lediglich die Goldkonzentration wurde aufgrund von Erkenntnissen aus den Screeningversuchen auf 3,5 g/l verringert.

Die Abscheidungen fanden alle bei einer Temperatur von $35 \pm 2^\circ\text{C}$ statt. Nach dem Aufheizen wurde der pH-Wert jeweils auf $5 \pm 0,3$ eingestellt. Die Einstellung war ausschließlich auf höhere Werte nötig und erfolgte mit verdünnter Ammoniaklösung. Die Badbewegung wurde durch ein auf 120 Umdrehungen pro Minute eingestelltes Magnetrührwerk erzeugt.

Ziel war es, jedes Substrat mit einer Goldschicht, der mittleren Schichtdicke von 10 μm , zu versehen. Aufgrund der zum Teil durch die Additive stark variierenden Wirkungsgrade lagen dafür die Beschichtungszeiten zwischen 30 und 120 Minuten.

Tabelle 1: Additive der Untersuchungselektrolyten

| Additiv | Abkürzung | Stromdichte |
|----------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------|
| Natriumhypophosphit | NH | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Natriumwolframat | NW | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Phosphonsäure | PS | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Ralufon CAS OH | CAS | 0,3 A/dm ² 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Amidosulfonsäure | AS | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Phosphonsäure & Natriumhypophosphit | PS-NH | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Phosphonsäure & Natriumwolframat | PS-NW | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Phosphonsäure & Ralufon CAS-OH | PS-CAS | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Natriumhypophosphit & Natriumwolframat | NH-NW | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Natriumhypophosphit & Ralufon CAS OH | NH-CAS | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |
| Natriumwolframat & Ralufon CAS OH | NW-CAS | 1 A/dm ² , 1,5 A/dm ² |

Dennoch gelang es, aus jedem Elektrolyten zwei Proben mit der gewünschten Goldschicht zu versehen und zu untersuchen.

4. Ergebnisse

Am Anfang der Bewertung der Goldschichten erfolgte, wie zuvor erwähnt, eine mikroskopische Sichtprüfung. Für die in der Tabelle 2 dargestellte Gruppierung wurden die folgenden Maßstäbe angewandt:

- Glanz:
- 1 Schicht ist matt
 - 2 Schicht glänzt, weist aber matte Bereiche auf (Glanz mit Schleier)
 - 3 Schicht glänzt
- Rissfreiheit:
- 1 Schicht hat Risse
 - 2 Schicht ist rissfrei
- Substrathftung
- 1 Goldschicht löst sich vom Nickel
 - 2 Goldschicht und Nickel lösen sich vom Keramiksubstrat
 - 3 Goldschicht haftet am Substrat

Tabelle 2: Probenbewertung durch Sichtprüfung

| Additiv | Glanz | Rissfreiheit | Substrathaftung |
|----------------------|-------|--------------|-----------------|
| NH | 2 | 2 | 3 |
| NW | 2 | 1 | 2 |
| PS | 1 | 2 | 3 |
| CAS | 2 | 2 | 3 |
| AS | 2 | 1 | 3 |
| PS-NH | 3 | 1 | 3 |
| PS-NW | 3 | 2 | 3 |
| PS-CAS | 2 | 2 | 3 |
| NH-NW | 2 | 1 | 2 |
| NH-CAS | 3 | 1 | 3 |
| NW-CAS | 2 | 1 | 2 |
| Grund- elektrolyt | 2 | 2 | 3 |

An dieser Stelle sei nochmal gesagt, dass die Bewertung ausschließlich auf einer subjektiven Sichtprüfung beruht und keine Glanzmessgeräte, Gitterschnitt oder Rot-Weiß-Prüfung zur Anwendung kam. Das ist dem geschuldet, dass die folgenden Prüfungen an den gleichen Proben durchgeführt wurden und somit die weniger im Schwerpunkt der Untersuchung liegende Prüfung völlig zerstörungsfrei ablaufen sollten. Die unterschiedlichen Beschichtungsstromdichten zeigten nur einen geringen Einfluss bei der Sichtprüfung und konnten deswegen im Gegensatz zu den folgenden Ergebnissen der Verschleiß- und Härteprüfung zusammengefasst werden.

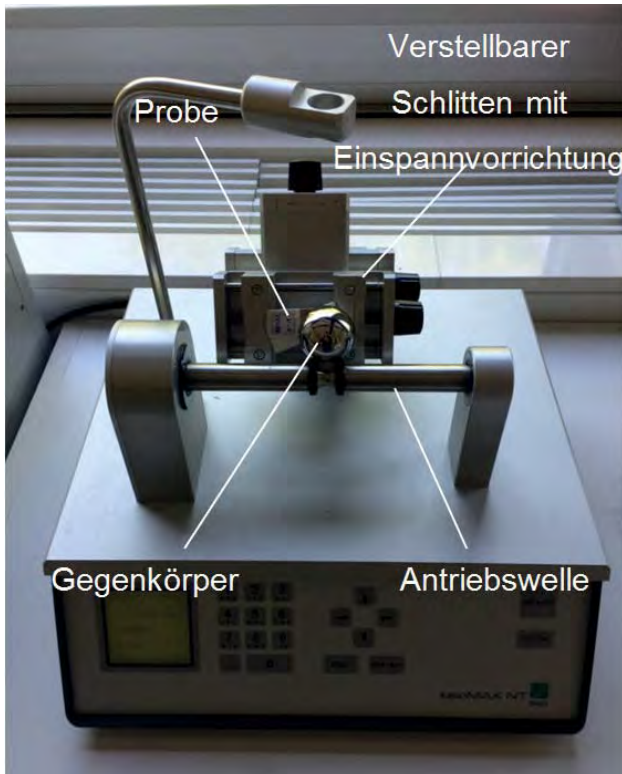


Abbildung 2: Versuchsaufbau Verschleißprüfung

Die zweite Prüfung der Schichten war die Verschleißprüfung. Bei dieser wurde der in Abbildung 2 dargestellte Versuchsaufbau verwendet, um eine Gleitreibung mit einem Weg der Länge 339,3 m zu erzeugen. Ein Zwischen- und Umgebungsmedium wurde nicht dazugegeben, sodass eine umgebungstrockene Reibung erfolgte. Der verwendete Gegenkörper war eine Kugellagerkugel mit 30 mm Durchmesser aus 100Cr6.

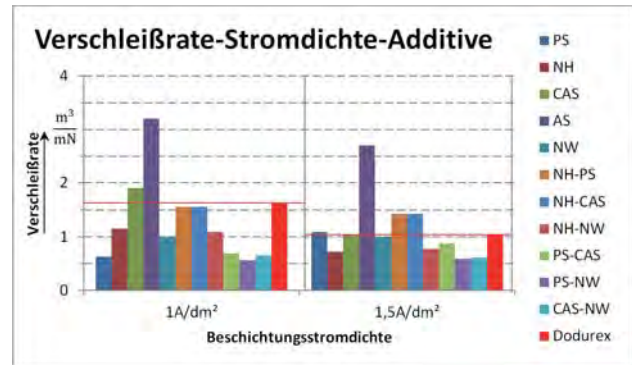


Abbildung 4: Verschleißrate der Goldschichten

Im Ergebnis dieser Prüfung sind in den Goldflächen je zehn Kalotten, wie in Abbildung 3 dargestellt, vorzufinden. Diese wurden ausgemessen und zur Bestimmung der Verschleißrate genutzt. In Abbildung 4 sind sie einander und der Referenzprobe (Grundelektrolyt) gegenüber gestellt.

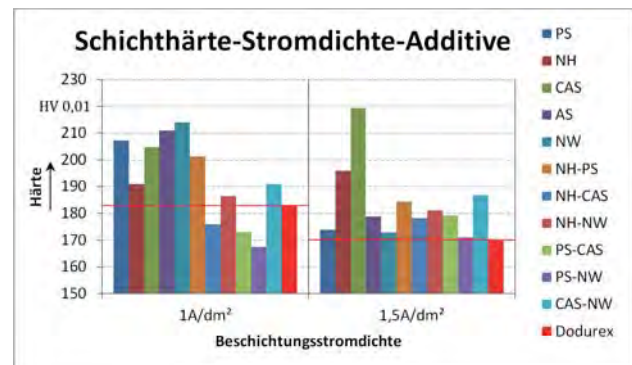


Abbildung 5: Härte der Goldschichten

Als einzige genormte Prüfung wurde die Härtemessung nach Vickers durchgeführt. Diese lässt zwar nur bedingt Aussagen über das Verschleißverhalten eines Werkstoffes zu, ist aber dennoch eine häufig angewendete Größe zur Charakterisierung der potentiellen Verschleißneigung von Oberflächen. Die Werte der Härtemessung sind in Abbildung 5 dargestellt.

Durch die Auswertung der Ergebnisse veranlasst, wurden Versuche mit dem Additiv Ralufon CAS-OH bei anderen Beschichtungsstromdichten durchgeführt. Dabei konnte mit einer Stromdichte von 0,3 A/dm² eine Goldschicht mit der Härte 260 HV 0,01 erzeugt werden. Für die Abscheidung der 10 µm starken Goldschicht war eine Beschichtungsdauer von 300 Minuten nötig. Die Verschleißprüfung der Probe steht jedoch noch aus.

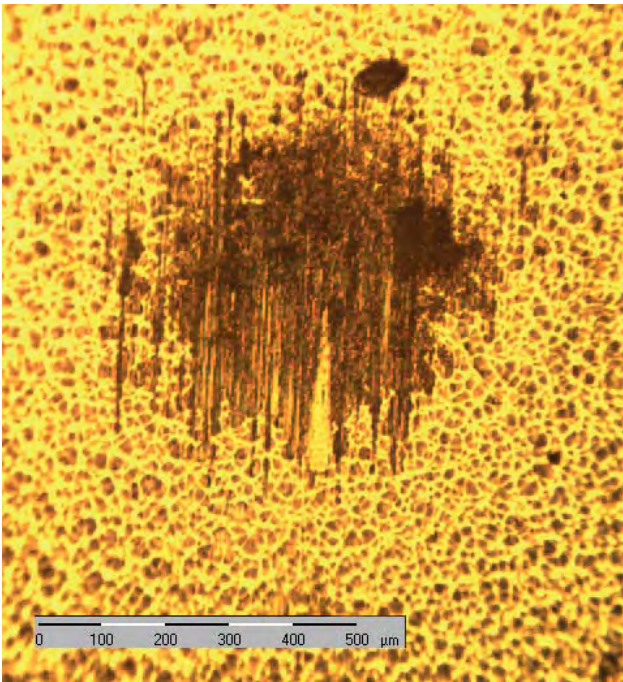


Abbildung 3: Kalotte in Goldschicht

5. Auswertung und Ausblick

Im Rahmen dieser Untersuchung ist es gelungen, die mechanischen Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenen Goldschichten signifikant zu verbessern. Das wurde zum Teil in einer Härtesteigerung von 52,94 %, bezogen auf den Stand der Technik, nachgewiesen. Diese Steigerung entspricht einer absoluten Härte von 260 HV 0,01, was als beträchtlicher Erfolg zu betrachten ist.

Auch der Materialabtrag durch trockene Gleitreibung konnte mit einem Teil der Additive erheblich verringert werden.

Negativ ist jedoch zu erwähnen, dass der Preis für diese Erfolge durch lange Prozesszeiten und einen verringerten Wirkungsgrad zu zahlen ist. Ein Kompromiss zwischen Schichtqualität und Abscheideeffektivität könnte in Zukunft durch Dispersionschichten kompensiert zu ähnlich hochwertigen Schichten führen. Auch die Abscheidung mit Pulsstrom könnte in weiteren Untersuchungen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hervorbringen.

Danksagung

Die Untersuchungen fanden im Rahmen des Forschungsprojektes „Galvanische Abscheidung von dispersionsverfestigten Goldschichten auf der Basis von keramischen Nanopartikeln“ an der Hochschule Mittweida in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IKTS statt. Das Projekt wird unter den Kennzeichen 16864BR von der AiF in Trägerschaft der EFDS gefördert.

Literaturverzeichnis

- [1] Frank H. Reid, William Goldin: „Gold Plating Technology“ Pub: Ltd Ayr, Scotland, 1974
- [2] Norm: DIN EN ISO 6507: „Metallische Werkstoffe-Härteprüfung nach Vickers“, Normenausschuss für Materialprüfung, 2006
- [3] Andreas Risse: „Fertigungsverfahren der Mechatronik Feinwerk- und Präzisionsgerätetechnik“, Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden 2012
- [4] Prof. Dr. Frank Köster, Dr. Thomas J. Rabbow: „Galvanische Abscheidung von dispersionsverfestigten Goldschichten auf der Basis von keramischen Nanopartikeln“, Projektantrag, 2011

UMWELTFREUNDLICHE SCHWERMETALLFÄLLUNGSMITTEL ZUR ABWASSERAUFBEREITUNG

Michael Kück

Färber & Schmid GmbH, Asangstrasse 132, D-70329 Stuttgart

Neue galvanotechnische Verfahren mit stärkeren Komplexbildnern bringen sehr stabile Metallkomplexverbindungen in die Abwasseraufbereitung. Durch die Weiterentwicklung zu immer effizienteren Spültechniken steigen die Konzentrationen an Metallen, Salzen und organischen Badbestandteilen in den Spülen und letztlich in der Abwasserbehandlung stark an. Beide Entwicklungen haben, neben technischen Verbesserungen der Schichtqualität sowie des Korrosionsschutzes, auch aus Sicht des Umweltschutzes zu einer Verbesserung beigetragen. So wurden gefährliche Verbindungen ersetzt und der Wasserverbrauch minimiert.

Demgegenüber sind durch neuere Einsatzstoffe und wesentlich höhere Konzentrationen im zu behandelnden Abwasser neue Problem- und Aufgabenstellungen auf die Betreiber von Abwasseranlagen in Galvanikbetrieben zugekommen.

Der klassische Ablauf der Galvanikabwasserbehandlung, wie unter anderem im „Hartinger“ von 1992 beschrieben, ist an seine Grenzen gelangt. Mit einer reinen Kalkmilch- oder Natronlaugenfällung, bei beispielsweise vorgeschalteter Cyanoxidation und/oder Chrom-VI Reduktion, können die Schwermetallgrenzwerte mit wenigen Ausnahmen nicht mehr eingehalten werden. Gewährte Ludwig Hartinger in seinem ausführlichen Werk „Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik in der metallverarbeitenden Industrie“ der Fällung von Metallen mit sogenannten Organosulfiden gerade mal eine halbe Seite, sind die Sulfide und Organosulfide zur Fällung von Schwermetallen heute nicht mehr weg zu denken. Das am häufigsten eingesetzte Organosulfid ist das Natriumdimethyldithiocarbamat (DMDTC). Seit dem populär werden von EDTA-haltigen Kupferbädern in der Leiterplattenherstellung der 1970er Jahre, ist DMDTC in der Galvanobranche als Schwermetallfäller bekannt. Letztlich lies aber erst die Einführung von Zink-Nickel Prozessen, als notwendige Reaktion auf das Chrom-VI Verbot der europäischen Automobilindustrie, das Einsatzvolumen dieses auch als Fungizid in der Landwirtschaft eingesetzten Produktes erheblich steigen.

Die Verbannung toxischer Verbindungen aus galvanischen Verfahren, als auch die größtmögliche Einsparung von Spülwasser wirft die Frage auf, ob in Sachen Umweltschutz sehr viel gewonnen ist, falls in der Folge in der Abwasseraufbereitung der Einsatz sehr großer Mengen toxischer Verbindungen für Mensch und Umwelt notwendig werden. Natriumsulfidstäube und Schwefelwasserstoff sind in deren Giftigkeit oft unterschätzt. So ist die Toxizität des Schwefelwasserstoffs ähnlich zu sehen wie die der Blausäure. Bei der Beobachtung mit welcher Nachlässigkeit das Ausgasen von Schwefelwasserstoff im Bereich der Abwasserbehandlung als notwendiges Übel hingenommen wird, scheint diese Gefährdung den wenigsten Anwendern bekannt zu sein.

Diplexin AM 550

Ziel von Weiter- und Neuentwicklungen von Schwermetallfällungsmitteln ist anwenderfreundliche und äußerst effektive Produkte zu synthetisieren und zu formulieren.

Nebst dem Aspekt zum Umweltschutz, im Sinne nicht toxischer bzw. weniger toxischer Produkte, steht die Funktionalität, also die Fähigkeit, Metalle sicher und zuverlässig aus starken Komplexen fällen zu können, im Vordergrund. Diese Eigenschaften bietet Diplexin AM 550. Durch die Struktur des vernetzten Schwefelpolymers ist das Molekül vor Angriffen/Hydrolyse durch schwache bis mäßig starke Säure geschützt. Für den Praktiker bedeutet dies, dass ohne Ausbildung von Schwefelwasserstoff, Diplexin AM 550 bei pH-Werten > 2,5 eingesetzt werden kann. Warum ist das nebst der Eliminierung der Schwefelwasserstoffproblematik so wichtig? Das Fällungsoptimum der Sulfidischen Fällung liegt je nach Element zwischen pH 3 und 6,5 im mäßig sauren pH-Wert Bereich. Zudem werden Metallkomplexe durch die höhere Konzentration von H⁺-Ionen destabilisiert, wodurch der Komplex für das Schwermetallfällungsmittel leichter zu „knacken“ ist.

Um eine gute Lösung für den Kunden zu erreichen, werden je nach Abwasserzusammensetzung die unterschiedlichen Dosiermengen der Behandlungschemikalien festgelegt, und/oder das Verfahren im Ablauf angepasst. Bei Einsatz des Diplexin AM 550 empfiehlt sich die Zugabe von zweiwertigen Eisen-salzen (auch als Sulfat möglich à Grenzwert beachten) um im stark sauren pH-Bereich eine Umkomplexierung zu erreichen. Im zweiten Schritt werden bei pH 3,5 bis 4,5 die idealerweise nun nicht mehr komplexgebundenen Metalle mit Diplexin AM 550 gefällt. Die Fällungsreaktion verläuft spontan. Bei der nachfolgenden Neutralisation fällt das zuvor zur Umkomplexierung eingesetzte Eisen im alkalischen pH-Bereich sicher in hydroxydischer Form aus. Unabhängig von der nötigen Dosiermenge des Fällungsproduktes, sollte stets zumindest das doppelte Volumen an Eisenlösung verwendet werden. Dieser Erfahrungswert bezieht sich auf die handelsübliche, 20%ige Eisen-II-Chloridlösung. Bei anderen Arten von zweiwertigem Eisen muss entsprechend umgerechnet werden. Bei

größeren Mengen von Beizkonzentraten im Abwasser kann auf die Eisenzugabe zumindest teilweise verzichtet werden. Die zu definierenden Dosiermengen werden durch Vorversuche bestimmt und durch Erfahrungswerte von Zeit zu Zeit angepasst. Bei starken Schwankungen der Abwasserzusammensetzungen, sind Überschreitungen des Grenzwertes beim Analysenstopp bei pH 9,5, nicht auszuschließen. Durch Diplexin AM 550 ist es in einem solchen Fall aber nicht nötig die Behandlung wieder neu zu starten. Diplexin AM 550 wirkt auch durchaus wirksam im alkalischen pH-Bereich. Die Eisenzugabe, auch hier wieder im Verhältnis 1:2, erfolgt dann nach der Diplexin Dosierung (siehe Abbildung 01).

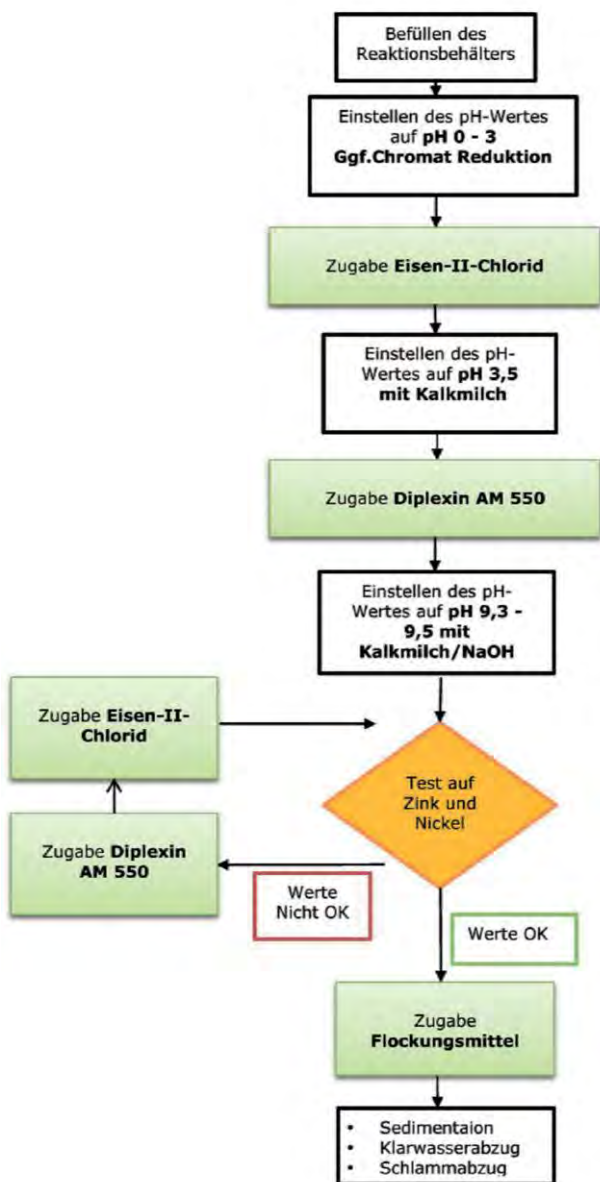


Abbildung 01: Typischer Behandlungsablauf mit Diplexin AM 550

Bei alkalischen, chromatfreien Abwässern ist es grundsätzlich möglich, vergleichbar mit der reinen Fällung mittels Natriumsulfidlösung, die Schwermetallfällung mittels Diplexin AM 550 komplett im alkalischen pH-Bereich durchzuführen. Dadurch

werden vor allem Säure und Lauge sowie Behandlungszeit eingespart, hingegen die Vorteile der frühen Umkomplexierung als auch der effizienteren Fällung im sauren pH-Bereich aufgegeben. Wie bei der vorgenannt beschriebenen Nachdosierung, erfolgt die Eisenzugabe nachträglich zur Produktdosierung.

Das Schlussergebnis der Kombinationsfällung mit Diplexin AM 550 und Eisen-II-Chlorid ist ein sehr gut filtrierbarer sowie auspressbarer Schlamm. Dies gilt auch bei schwierigen Abwässern, wie beispielsweise erhöhten Anteilen an Entfettungsbadkonzentraten. Bleiben die organischen Belastungen des Abwassers im üblichen Rahmen, resultieren nach der Behandlung eine brillante Klarphase bei der überstehenden Lösung als auch im späteren Filtrat der Kammerfilterpresse. Typischerweise auftretende, gelblich-bräunliche Einfärbungen des Wassers durch zwingend benötigte, erhöhte Zugaben von Natriumsulfid und/oder DMDTC, werden nachhaltig ausgeschlossen. Überschüsse an Diplexin AM 550 werden mit dem Eisensalz sofort zurück genommen. Die Sorge, dass Eisen als Fällungskonkurrent zu den zu fällenden Metallen auftritt, ist auf Grund der unterschiedlichen Stabilitätskonstanten der ausfallenden Verbindungen zumeist unbegründet!

Abgesehen von Chrom und einigen Exoten, liegen in der Abwasserbehandlung der Galvanotechnik die Metalle in der Oxidationsstufe +II vor. Trotz dieser gemeinsamen Eigenschaft und auch vergleichbaren Reaktionsgleichungen bei der Schwermetallfällung, reagieren die verschiedenen Schwermetallfällungsmittel durch deren differierende Affinität zu den Metallen recht unterschiedlich. Grundsätzlich reagieren sämtliche sulfidischen Schwermetallfällungsmittel mit ein- und zweiwertigen Metallen. Hingegen nur eingeschränkt mit den drei und höherwertigen Metallen. Für Diplexin AM 550 besonders affine Metalle sind Zink, Kupfer, Kobalt und Quecksilber, sowie eingeschränkt stark komplexgebundenes Nickel. Diese Einschränkung wird jedoch durch geschickte Verfahrenskombination mit anderen Schwermetallfällungsmitteln wettgemacht!

Eine weitere, besondere Stärke von Diplexin AM 550,

ist die Fällung elementar vorliegender Metalle. Dies kommt in der Galvanotechnik nur selten vor. Hingegen ist das Ausfällen von elementarem Quecksilber in Entsorgungsbetrieben, oder im Waschwasser von Müllverbrennungsanlagen, ein besonders delikates Thema, da die üblichen Schwermetallfällungsmittel in dieser Anwendung schlichtweg versagen.

Neben der beschriebenen, sehr guten Wirkungsweise bei der Produkteanwendung, schlägt auch die, gegenüber den üblichen Schwermetallfällungsmitteln geringe Toxizität von Diplexin AM 550, positiv zu Buche (Tab. 1). Durch die auffallend guten, ökotoxikologischen Eigenschaften ist Diplexin AM 550 in die Wassergefährdungsklasse I (WGK I) eingestuft.

Tabelle 1: Aquatische Toxizität

| | Natrium-sulfid | DMDTC | Diplexin AM 550 |
|--------------------------------------|----------------|-----------|-----------------|
| EC50 Wasserfloh Daphnia magna | 7,1 mg/l | 0,67 mg/l | 340 mg/l |
| LC 50 Fisch Forelle/ Barsch | 25 mg/l | 0,76 mg/l | 2 080 mg/l |

Die Toxizitätswerte für den Wasserfloh liegen etwa 50-fach höher als beim Natriumsulfid, und 500-fach höher als beim DMDTC. Bei der Fischtoxizität sind die Unterschiede noch deutlicher. 80-fach besser bereits im Vergleich zum Natriumsulfid und 2700-fach besser als DMDTC! Diese Werte veranschaulichen eindrucksvoll weshalb eine effiziente Rückahme mittels Eisenverbindungen von DMDTC so wichtig ist. Gerade bei kleineren Klärwerken gibt es häufig Probleme beim Einleiten von überschüssigem DMDTC. Hierdurch werden vor allem die nitrifizierenden Bakterien gehemmt. Folglich kann der Betreiber der Klärwerke die Grenzwerte z. B. für Ammonium nicht mehr einhalten. Da als Direkteinleiter die Klärwerke selber die Grenzwerte zwingend einzuhalten haben, sind diese in der Konsequenz stark daran interessiert Störstoffe wie das DMTC nicht auf die Anlage zu bringen. Einzelnen Betrieben ist daher der Einsatz von DMDTC in der Abwasseraufbereitung untersagt worden. Auch wenn bei verantwortungsbewusstem Umgang mit dieser Chemikalie, was letztlich die konsequente Rücknahme von Überschüssen durch Eisensalze bedeutet, ein signifikantes Einleiten dieser Chemie verhindert werden kann.

Diplexin AM 555 – RedOx gesteuert

Mit Diplexin AM 555, eine Weiterentwicklung des Diplexin AM 550, ist die Abwasserbehandlung RedOx gesteuert möglich. Die Dosierung kann hiermit im sauren pH-Bereich auf die im Abwasser vorliegenden Metalle abgestimmt werden. Eine generell in die Verfahrensführung einkalkulierte, möglichst geringfügige Überdosierung, ist somit bei diesem Produkt nicht nötig und möglich. Das Verfahren muss jedoch soweit angepasst werden, dass die Eisenzugabe – wie im alkalischen pH-Bereich – erst nach Zugabe des Schwermetallfällungsmittels erfolgen kann. Ansonsten würde der geringe Überschuss der zur richtigen Dosierung gemessen werden muss, sofort durch das Eisen zurückgenommen und der richtige Dosierpunkt bliebe hierdurch verdeckt.

Diplexin MR-1

Metall-Ex-Verfahren für Kupfer und Edelmetalle

Das weiterentwickelte, chemisch-physikalische Verfahren „Metall-EX“ der Färber und Schmid AG, dient zur sicheren Eliminierung von allen gängigen, edleren Metallen wie Kupfer, Gold, Silber, Platin, Palladium, Rhodium, usw. aus industriellen Abwässern. Die Schwermetalle werden hierbei zuverlässig auch aus deren jeweiligen Komplexverbindungen ausgefällt.

Das „Metall-EX“ Verfahren ist gänzlich frei von Natriumsulfid, Polysulfid oder Organosulfid. Somit erhält der Anwender ein umweltfreundliches Entgiftungsverfahren ohne die vorgängig beschriebenen, wasserkritischen Sulfidverbindungen.

Der gesamte Verfahrensablauf ist über RedOx- und/oder pH-Messung steuer- und automatisierbar. Für den Betreiber bedeutet dies minimalste Einsatzkonzentrationen aller benötigten Chemikalien, optimale Reaktionszeiten, sowie geringstmöglichen Personalaufwand.

Die weiteren Vorteile des „Metall-EX“ Verfahrens sind eine massive Reduktion der Schlammmenge (40 bis 70 %!) gegenüber herkömmlichen Sulfid-/Eisen-Entgiftungsverfahren, trockener und sehr gut entwässerbarer Schlamm, als auch eine brillante Klarphase des behandelten Abwassers. Oftmals kann die Behandlungszeit der Charge reduziert werden, was bei unveränderter Anlagentechnik einem höheren Abwasserdurchsatz entspricht.

In Abbildung 2 ist ein Chemisch-Kupfer Konzentrat nach dem Metall-Ex-Verfahren durchgeführt worden. Auffällig ist der geringe Anteil an Schlamm im behandelten Abwasser, sowie die überstehende, brillante Klarphase.



Abbildung 02: Chemisch-Kupfer Konzentrat nach dem Metall-Ex-Verfahren

Dieses Verfahren bietet sich besonders für Leiterplattenbetriebe, Edelmetallgalvaniken als auch Betriebe an, welche chemisch Vernickeln. Hingegen

sind Betriebe die Zink-Korrosionsschutzschichten auftragen keine typischen Anwender des Metall-Ex-Verfahrens. In Abbildung 03 ist der Verfahrensablauf dargestellt.



Abbildung 03: Verfahrensablauf des Metall-Ex-Verfahrens

Eine gut funktionierende RedOx-Steuerung ist das A und O einer sicheren Umsetzung des Verfahrens. In diesem Fall ist die Behandlung zügig und zum größten Teil automatisiert möglich. Bei der Dosierung sollte ein RedOx-Wert zwischen -580 und -750 mV angestrebt werden. Anschließend müssen 30 Minuten Reaktionszeit eingehalten werden. Sollte keine RedOx gesteuerte Zugabe möglich sein, besteht auch die Möglichkeit Diplexin MR-1 mittels Überwachung des pH-Werts zuzugeben. Die Rücknahme von Oxidationsmittelüberschüssen mit Natriumbisulfit ist allerdings unerlässlich, da eine Reaktion von Oxidationsmittel mit Diplexin MR-1 sehr heftig und unter großer Schaumbildung verlaufen würde. Gegebenenfalls empfiehlt sich der

ergänzende Einsatz eines prophylaktisch zugegeben Entschäumers.

HydroMet Alpha SL

Bei stark komplexierten Problemabwässern aus der Zink-Nickel-Legierungsabscheidung, sind mit klassischen Fällungsmitteln, wie Natriumsulfid oder DMDTC, die Grenzwerte nicht zu erreichen. Trotz hoher Überschüsse verbleiben die Metalle auf zu hohen Werten oder steigen gar nach kurzer Verweilzeit wieder an.

Bei der chemischen Grundstruktur von HydroMet Alpha-SL, (abgekürzt; HMA-SL), handelt es sich um ein polymeres Grundmolekül mit einer Vielzahl zusätzlicher, funktioneller Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Aufgrund dieser speziellen Molekülstruktur entstehen, durch die stabile chemische Bindung über mehrere Koordinationsstellen, schwer lösliche Metallkomplexverbindungen. Darüber hinaus entsteht ein verbessertes Flockungs- und Sedimentationsverhalten des ausgefällten Schlammes. Die bekannte Problematik, dass nach Zugabe von Organosulfiden in mit Tensiden belastete Abwässer stark eintrüben, führt zumeist zu massiven Störungen und Kapazitätsengpässen in der Behandlung. Durch die langkettige Molekülstruktur von HydroMet Alpha-SL und deren Eigenschaften, ist eine Behandlung hoch organisch beladener Abwässer problemlos durchzuführen. Eine zusätzliche Koagulierung durch Eisensalze zur gleichzeitigen Wegnahme von stark trüben Überschüssen, wie sie bei der Dosierung von DMDTC entstehen, ist meist nicht nötig. Nach ausgiebigen Labortests, Untersuchungen und Feldversuchen wurde das Produkt im Jahr 2009 auf den Markt gebracht. Mittlerweile setzen Kunden im In- und Ausland auf die Vorteile dieses neuen, umweltfreundlichen und äußerst effizienten Schwermetallfällungsmittels. Die verschiedenen Produkttypen aus der HydroMet Alpha Linie wie das SL, das ME/X4, das ME/X5, sowie das HydroMet Alpha 100, bieten für die vorgängig beschriebenen, stark komplexierten Abwässer den entscheidenden Problemlösungsansatz.

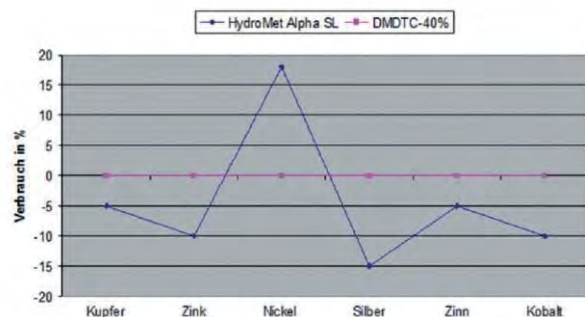


Abbildung 04: Effizienz Metallfällung

Bereits bei durchschnittlich belasteten Abwässern liegen die Verbräuche des HydroMet Alpha SL 5 bis 15 % niedriger als beim DMDTC (Abbildung 04). Je

stärker die Metalle komplexgebunden vorliegen, umso mehr kommt die Effizienz der HydroMet Produkte zur Geltung. Hat bei Nickel das DMDC noch Vorzüge gegenüber HydroMet Alpha SL, sind bei Nickel oder Zink-Nickel Anwendungen die HydroMet Alpha-Typen ME/X4, ME/X5, sowie HMA-100, empfohlen und praxisbewährt.





Die relevanten Ergebnisse ökologischer und toxikologischer Untersuchungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Anhand der ausgewiesenen Resultate ist der eindrückliche, umwelttechnische Vorteil von HydroMet Alpha-SL ersichtlich. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen wurden die Testergebnisse mit denjenigen von Natriumdimethyl-dithiocarbamat basierten Produkten verglichen.

Nebst den deutlich besseren Öko-Tox-Eigenschaften, welche die Eingruppierung in die WGK I zur Folge haben, zeigen auch die Einordnungen nach CLP sowie ADR klare Vorteile gegenüber Standardprodukten. So ist HydroMet nicht als Gefahrgut deklariert und hat dementsprechend auch Vorteile bei der Chemielagerung.

HydroMet Alpha ist sehr flexibel einzusetzen. Es kann vom leicht sauren bis ins stark alkalische verwendet werden. Nachgeschaltete Selektiv- oder Schlusstaucherharze, werden nichtnegativ beeinflusst. Um ein optimales Ergebnis vor dem Hintergrund einer kosteneffizienten Lösung zu erlangen, lassen sich sämtliche HydroMet Typen auch mit anderen Schwermetallfällungsmitteln kombinieren. So wäre zum Beispiel eine Grundfällung mit Diplexin AM 550 oder AM 555 möglich, anschließend der pH-Wert alkalisch gestellt, um dann, abhängig von der Restmetallkonzentration, die Dosierung von HydroMet auszuführen. Eine nachträgliche Rücknahme mit Eisensalzen ist nicht erforderlich. Der Anwender erhält ein absolut klares Wasser und einen stichfesten Filterkuchen.

Als Weiterentwicklung aus der HydroMet Produktlinie ist im Jahr 2013 das HydroMet Alpha ME/X4 entstanden. Das Produkt entstand aus einer Technologiepartnerschaft mit einem renommierten Galvanikbetrieb und wurde als Multielementfällungsmittel zur Behandlung von Zink-Nickel Abwässern entwickelt.

Tabelle 2: Öko-Tox-Vergleich

| Test/Kennzeichnung | HydroMet Alpha | Natriumdimethyl-Dithiocarbamat (DMDC) |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Öko-Toxikologie | Resultate | Resultate |
| Fische (OECD 203) EC-50/96h, Poecilia reticulata | > 100 mg/l | 2,6 mg/l (mind, 40 x giftiger) |
| Wasserfloh (OECD 202) EC-50/48h, Daphina Magna | > 100 mg/l | 0,67 mg/l (mind, 150 x giftiger) |
| Grünalgen 1-zellig (OECD 201) EC-50/72h, Desmodesmus subspicatus | 50 mg/l | 0,26 mg/l (mind, 190 x giftiger) |
| Bakterientoxizität (OECD 209) EC-50/3h | 2 000 mg/l | 3,65 mg/l (mind, 550 x giftiger) |
| Einstufung nach CLP-Verordnung | | |
| Akute Wassergefährdung | Keine Einstufung | H400; sehr giftig für Wasserorganismen |
| Chronische Wassergefährdung | H412; schädlich für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung  Achtung, reizend | H410; sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung  Achtung, gesundheitschädlich  Achtung, umweltgefährlich |
| Wassergefährdungsklasse | WGK-1, schwach wassergefährdend | WGK-2, wassergefährdend |
| Transport und Lagerung | Kein Gefahrgut Keine Einstufung | Gefahrgut  Umweltgefährdender Stoff, flüssig |

Praxisbeispiel

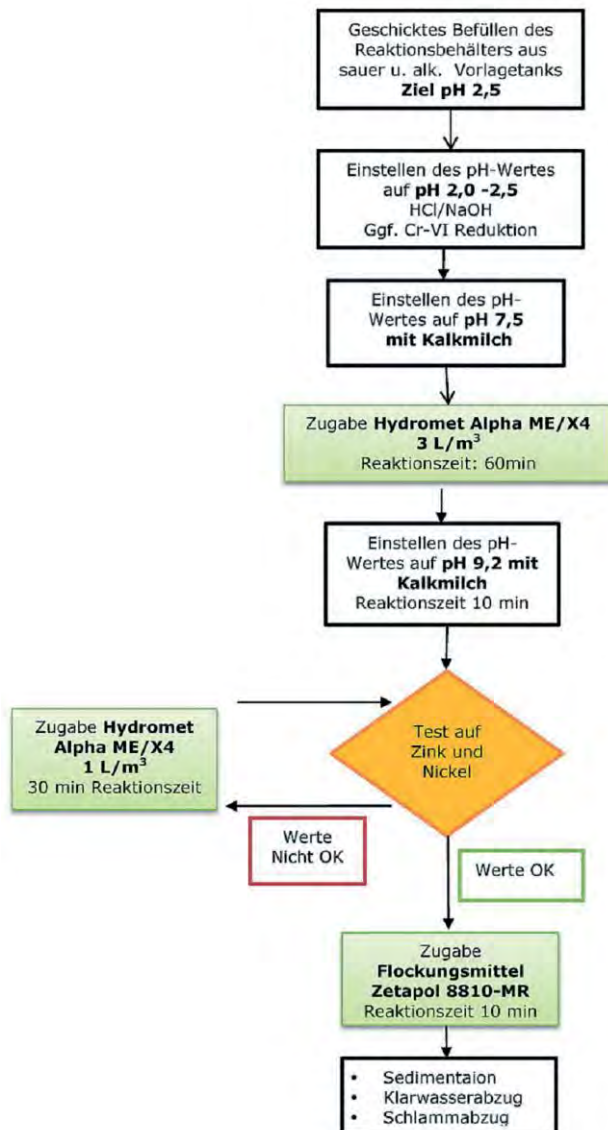


Abbildung 05: Behandlung mit HydroMet Alpha ME/X4

Die vorgängig beschriebene Abwasserbehandlung wird mehrmals täglich in einer Chargengröße von 27m³ durchgeführt. Mit der früheren, klassischen Behandlung in einer Kombination mittels Natriumsulfid und DMDTC, konnten die erforderlichen Grenzwerte trotz starker Überdosierung nur noch mit Mühe erreicht werden. Bei Ausgangswerten von 940 mg/l Zink und 52 mg/l Nickel werden gemäß der beschriebenen Behandlung, sowie Zugabe von 3 l/m³ Abwasser des HydroMet Alpha ME/X4, Schwermetallwerte von 1,7 mg/l Zink und 0,1 mg/l Nickel erzielt. Da die nachgeschalteten Schlusstauscher sehr verlässlich Zink adsorbieren, wird kein weiteres Fällungsmittel mehr zugegeben. Durch eine weitere HydroMet Dosierung würde der Zink- als auch der Nickelwert verlässlich abgesenkt, wird jedoch aus Kostengründen unterlassen. Im Übrigen findet kein zeitverzögerter Anstieg des Nickelgehaltes mehr statt, wie das bei Verwendung von Organsulfiden beobachtet wird. Da die HydroMet

Produkte zu keiner Trübungsbildung neigen, kann bei diesem Verfahren auf eine Dosierung von Eisensalzen komplett verzichtet werden. Dies reduziert das Schlammvolumen und spart Entsorgungskosten.

HydroMet Alpha 100

HydroMet Alpha 100 verfügt um das gleiche Grundgerüst wie HydroMet Alpha SL. Das Molekül ist allerdings mit der maximalen Menge an funktionellen Gruppen dotiert. Dies macht das Produkt außerordentlich effizient aber auch teurer als das Standard-HydroMet. Die sehr guten Öko-Tox Werte bleiben erhalten, was sich auch hier in der Einordnung zur Wassergefährdungsklasse I widerspiegelt. Bei sehr hohen Metallbelastungen und nötigen Dosiermengen > 10 ml pro Liter Abwasser, wird stets eine klare, überstehende Wasserphase der behandelten Abwassercharge erhalten. Viele Anwender nutzen das Produkt bei schwierigsten Abwässern, bei denen alle anderen Fällungsprodukte durchwegs versagen.

ZetaPol

ZetaPol bietet eine breite Palette an mineralischen Spalt- und Flockungsmitteln auf Basis von aktivierten Bentoniten, Bleicherden, koagulierenden Verbindungen und weiteren Zuschlagstoffen, die eine verlässliche Flockung für die verschiedensten Abwasserarten ermöglichen. Die immense, innere Oberfläche trägt dazu bei, Trübstoffe und organische Bestandteile des behandelten Abwassers mit in die Flockenstruktur einzubinden. Nebst einer hohen Scherstabilität der ausgebildeten Flocke wird die Entwässerbarkeit des Schlammes entscheidend verbessert. Auf Grund dieser Vorteile sind solche mineralischen Flockungsmittel aus der industriellen Abwasserbehandlung nicht mehr wegzudenken. Des Öfteren wird in der Branche der Standpunkt vertreten, dass Schwermetalle an solche Produkte adsorptiv gebunden werden sollen. Diese Adsorption mag es in kleinen Konzentrationen geben, jedoch ist diese so gering, dass sich für die Praxis keine signifikanten Verbesserungen der Metallwerte ergeben.

ZetaPol MR und ZetaPol NPM Reihe

Sind metallfällende Komponenten mit in die Pulverprodukte formuliert, verläuft die Entfernung der Metalle nicht über eine lockere physikalische Anbindung, sondern über eine feste und stabile chemische Reaktion. Das Reaktionsprodukt ist wasserunlöslich, fällt als Feststoff aus, und wird umgehend in die Flockenstruktur der einsetzenden Flockung eingebunden. Durch Sedimentation und/oder Filtration werden die gefällten Metalle abschließend aus dem behandelten Abwasser entfernt. Bei Kombinationsprodukten welche

Metallfällung und Flockung miteinander vereinen, macht die Metallfällung nur bis zu einer gewissen Metallkonzentration Sinn. Beispielsweise für geringe Grenzwertüberschreitungen nach der Schwermetallfällung, oder dann generell für niedrig belastete Abwässer aus Durchlaufneutralisationsanlagen. Müssten beispielsweise 20 mg/l eines Metalls komplett mit einer ZetaPol-Type gefällt werden, wären aufgrund der nötigen Zugabemenge die im Produkt weiter enthaltenen Komponenten zu hoch dosiert. Solche Konzentrationen werden erst klassisch über die vorgängig beschriebenen Schwermetall-Fällungsmittel gefällt und dann mittels der geeigneten ZetaPol-Type geflockt.

Viele Anwender bringen Ihre Metallwerte durch eines der vorgängig beschriebenen Verfahren in den Bereich des Grenzwertes und dosieren dann um Zeit zu sparen, oder einfach um auf der sicheren Seite zu sein, abschließend ein Flockungsmittel der ZetaPol MR oder ZetaPol NPM Reihe.

Dies wird so auch im beschriebenen Praxisbeispiel des HydroMet Alpha ME/X4 Verfahrens vorgenommen. Zum Abschluss der Gesamtbehandlung wird zur Flockung und Restmetallfällung die Type ZetaPol 8810-MR eingesetzt, hierdurch die Metallwerte nochmals reduziert und die Standzeit des Schlusssaustrichers verlängert. Die Anwendung dieser Produkte erfolgt üblicherweise zwischen pH 7 und 10. Dabei wird das Produkt in Pulverform in die Abwasserbehandlung eingestreut. Der pH-Wert bleibt während der Zugabe weitestgehend stabil, wodurch der gewünschte End-pH-Wert gehalten wird. Das nachträglich notwendige Dosieren von

Salzsäure zur abschließenden pH-Wert-Korrektur kommt bei Produkten von Marktbegleitern dann vor, wenn diese stark mit Kalk oder ähnlich alkalisch reagierenden Komponenten kostengünstig, aber in der Leistungsfähigkeit stark eingeschränkt aufgebaut sind. Die Vorverdünnung mit Wasser, wie das bei Polyelektrolyten bekannt ist, kann bei den beschriebenen, pulverförmigen Spalt- und Flockungsmitteln nicht vorgenommen werden. Diese würden selbst ausflocken und deren vorteilhafte Funktionen verlieren. Ist aus technischen oder organisatorischen Gründen ein automatisierter Prozess gefordert, können die pulverförmigen Spalt- und Flockungsmittel mittels verlässlich und robust funktionierender Pulverdosiernsystemen von F&S, vollautomatisch dosiert werden.

Die Einrührzeit des Produktes beträgt in der Regel circa 15 Minuten. Die ausgebildete Flocke bindet kolloidale Trübstoffe, ist äußerst scherstabil und sedimentiert schnell. Der entstandene Schlamm lässt sich sehr gut entwässern.

Tabelle 3 beschreibt die Wirkung der aktuellen ZetPol-Produkte auf die gängigsten Metalle. Je nach vorliegender Metallmatrix im Abwasser kommen unterschiedliche Produkte zur Anwendung. Da es sich um Kombinationsprodukte zur Spaltung, Adsorption, Metallfällung und Flockung handelt, ist die Tabelle nur für eine erste Übersicht zu verstehen. Die Auswahl der für den Anwender bestmöglichen und somit idealen ZetaPol-Type erfolgt über Testreihen beim Kunden vor Ort, oder im F&S Kundendienstlabor.

Tabelle 3: Wirkung der aktuellen ZetaPol-Produkte auf die gängigsten Metalle

| | Nickel | Kupfer | Zink | Chrom VI | Chrom ges. | Cobalt | Zinn |
|------------------|--------|--------|------|----------|------------|--------|------|
| Zetapol 8800-MR | +++ | + | + | 0 | 0 | + | + |
| Zetapol 8810-MR | +++ | + | + | 0 | + | + | + |
| Zetapol 8852-NPM | + | +++ | ++ | 0 | + | + | + |
| Zetapol 8855-NPM | ++ | ++ | ++ | 0 | + | ++ | + |
| Zetapol 8870-V | 0 | 0 | 0 | ++ | + | 0 | 0 |



Färber & Schmid GmbH
 Asangstrasse 132
 D-70329 Stuttgart
 Telefon +49 (0) 7429 435 9933-0
 Telefax +49 (0) 7429 435 9933-9
 info@faerber-schmid.de
 www.faelber-schmid.de

ELEKTROCHEMISCHE SENSOREN DURCH METALL- UND LEGIERUNGSABSCHIEDUNG

Christian Grieger, Frank Köster

Hochschule Mittweida, Technikumplatz 17, D-09648 Mittweida

Zur Durchführung von Messaufgaben im biotechnischen und biomedizinischen Bereich gewinnt die Miniaturisierung und Planarisierung von chemischen Sensoren und Sensorarrays immer mehr an Bedeutung. Aktuell werden Sensoren zur pH-Messung unter erhöhtem Zeit- und Materialaufwand in verschiedenen Dickschichtverfahren hergestellt. Dabei werden pH-sensitive Materialien auf geeignete Substrate aufgedruckt und eingebrannt.

Eine Alternative hierzu stellt die galvanische Abscheidung der sowohl pH-sensitiven als auch für pH-Messungen seit langem gut untersuchten Metalle Antimon (Sb) und Bismut (Bi) dar. Hierzu werden in dieser Arbeit Möglichkeiten zur Abscheidung von Schichten aus Sb, Bi und BiSb-Legierungen als Funktionsschicht eines pH-Sensors aufgezeigt.

Die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten wie Schichtdicke, Schichtverteilung und Oberflächenstruktur werden deren Eignung als pH-sensitive Oberfläche gegenübergestellt.

Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, dass pH-sensitive Schichten fest haftend abgeschieden werden können. Es müssen jedoch noch verschiedene Nachbehandlungen zur Verbesserung der Langzeitstabilität durchgeführt werden. Dabei handelt es sich u.a. um die Verwendung von Legierungen oder um eine nachträgliche Passivierung der abgeschiedenen Schichten.

Es werden aus dem Einsatz entsprechender planarer pH-Sensoren in verschiedenen Analyten gewonnene Messergebnisse präsentiert und diskutiert.

1. Einleitung

Bei Messungen im biotechnischen und biomedizinischen Bereich gewinnen miniaturisierte Sensoren immer mehr an Bedeutung.

Im Bereich der pH-Messung führt dies aufgrund der begrenzten Miniaturisierbarkeit von Glaselektroden zu Sensoren in planarer Ausführung. Dabei werden pH-sensitive Materialien auf geeignete Grundsubstrate aufgebracht. Dies kann im Dickschichtverfahren erfolgen, wie zum Beispiel durch Siebdruck. Diesbezügliche Untersuchungen [1] zeigen die prinzipielle Eignung so hergestellter Sensoren.

Unter dem Gesichtspunkt der Ressourcenschonung und der Beseitigung nachteiliger Aspekte der Dickschichtverfahren werden Alternativen gesucht. So werden zum Beispiel pH-sensitive Materialien durch Sputtern auf die Grundsubstrate aufgebracht. Dies wurde erfolgreich mit Antimon durchgeführt [2].

Eine weitere alternative Applikation zur Herstellung pH-sensitiver Schichten ist die galvanische Abscheidung von Antimon, Bismut bzw. Legierungen dieser Metalle. Antimon und Bismut werden als Einzelmetall seit längerem zur pH-Messung verwendet [3, 4] und sind daher für diesen Einsatzzweck gut untersucht.

Für Antimon und Bismut belegen frühere Untersuchungen [5, 6], dass eine galvanische Abscheidung grundsätzlich möglich ist. Aufgrund der fehlenden Praxisanwendungen durch z. B. den verbreiteten Einsatz von Einstabmessketten sind diese Arbeiten nicht fortgeführt wurden. Zur galvanischen Abscheidung von BiSb-Legierungsschichten gibt es bisher keine Untersuchungen.

In dieser Arbeit wurden galvanisch abgeschiedene Schichten aus Antimon, Bismut und deren Legierungen sowohl galvanotechnisch als auch sensortekhnisch untersucht und charakterisiert. Ziel war dabei die Bewertung der Eignung solcher Schichten als Funktionsschichten von pH-Sensoren.

2. Experimentelles

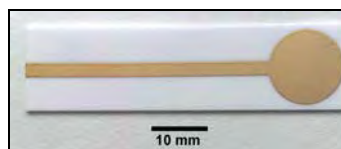


Abbildung 1: Beispiel für die verwendete sensorähnliche Grundstruktur (Gold) / ohne Abdeckung

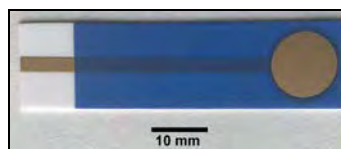


Abbildung 2: Beispiel für die verwendete sensorähnliche Grundstruktur (Gold) / mit Abdeckung

Zu Beginn der Untersuchungen wurden galvanische Abscheidungen mit Antimon bzw. Bismut auf Messingblechen durchgeführt. Mit diesen Erkenntnissen konnten Grundelektrolyte für Antimon und Bismut definiert werden, mit denen haftfeste Schichten abgeschieden werden können.

Weitere Untersuchungen sowie alle Untersuchungen zur Legierungsabscheidung erfolgten auf sensorähnlichen Grundstrukturen. Dabei diente eine Keramikplatte als Grundlage, auf welche im Siebdruckverfahren Strukturen aus Gold bzw. Graphit aufgebracht wurden (Abb. 1). Zur Abdeckung der Leiterbahn und genauen Definition der Sensorfläche wurde anschließend noch eine Deckschicht aufgebracht (Abb. 2). Dieser Aufbau entspricht dem eines praxistauglichen Sensorsystems. Damit kann eine direkte Umsetzung der Ergebnisse in reale Anwendungen erfolgen. Die zu beschichtende Fläche variierte zwischen 0,09 cm² und 1,0 cm².

Die Abscheidung erfolgte aus wässrigen Elektrolyten. Zur Stromversorgung kamen dabei die Potentiostaten PS 6 und PS 2000 der Fa. Sensortechnik Meinsberg zum Einsatz. Damit konnten auch kleine Ströme stabil eingestellt werden.

Die Beschichtungen wurden im Becherglas mit Badvolumen zwischen 200 und 400 ml durchgeführt. Aufgrund der Voruntersuchungen konnten einige Elektrolyte für die galvanische Abscheidung von Antimon definiert werden. In weiterführenden Untersuchungen erwies sich ein Elektrolyt basierend auf Antimon(III)-chlorid, Salzsäure und Weinsäure unter Zugabe verschiedener anorganischer und organischer Zusätze als am besten geeignet. Die Untersuchungen konzentrierten sich daher auf diesen Elektrolyten.

Für die Herstellung galvanisch abgeschiedener Bismutschichten erwies sich ein Elektrolyt als geeignet, welcher durch Zugabe von verschiedenen anorganischer und organischer Säuren, Komplexbildner und Glanzträger in eine Lösung von Bismut(III)-oxid erhalten wurde (Bi). Weitere Elektrolyte [6] eignen sich ebenfalls zur galvanischen Abscheidung von Bismut, werden in dieser Arbeit jedoch nicht weiter berücksichtigt.

Es zeigte sich, dass haftfeste und gebrauchsfähige Antimonschichten nur aus Elektrolyten mit vielen unterschiedlichen Additiven abgeschieden werden konnten. Bismutschichten hingegen konnten bereits aus Elektrolyten abgeschieden werden, welche nur einige Additive enthielt.

Die Untersuchungen zu den hier dargestellten Bi-Elektrolyten erfolgten vor dem Hintergrund der Entwicklung des BiSb-Legierungselektrolyten. Während der Untersuchungen zu den Legierungselektrolyten konnte ein Elektrolyt definiert werden, aus welchen sich haftfeste und gebrauchsfähige Schichten abscheiden ließen. Dieser konnte durch die Zugabe von Bismut(III)-oxid in einen Antimongrundelektrolyten aus Antimon(III)-chlorid, Salzsäure und Weinsäure unter Verwendung weiterer organischer Säuren erhalten werden. Dabei konnte auf den Einsatz starker Komplexbildner verzichtet werden.

Mit den beschriebenen Elektrolyten wurden weiterführende Untersuchungen durchgeführt. Eine Übersicht dieser Elektrolyte ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die abgeschiedenen Schichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenfluoreszenzspektroskopie untersucht und charakterisiert.

Tabelle 1: verwendete Elektrolyte

| | Sb | Bi | BiSb |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Grund-elektrolyt</i> | <i>Antimon(III)-chlorid, Salzsäure, Weinsäure</i> | <i>Bismut(III)-oxid</i> | <i>Bismut(III)-oxid in Elektrolyt aus Antimon(III)-chlorid, Salzsäure und Weinsäure</i> |
| <i>Temperatur</i> | <i>65-70°C</i> | <i>23-28°C (RT)</i> | <i>40°C</i> |
| <i>Stabilität</i> | <i>nach einigen Wochen Bildung eines orangen Niederschlags</i> | <i>mehrere Wochen ohne Niederschlagsbildung</i> | <i>mehrere Wochen ohne Niederschlagsbildung</i> |
| <i>Stromdichte</i> | <i>0,1 - 0,8 A/dm²</i> | <i>0,2 - 0,7 A/dm²</i> | <i>1,0 A/dm²</i> |
| <i>Wirkungsgrad</i> | <i>~100 %</i> | <i>85 - 90 %</i> | <i>80 - 90 %</i> |

Zur Bewertung der sensorteknischen Eigenschaften wurden die resultierenden Potenziale der beschichteten Sensoren gegen Bezugselektroden, wie zum Beispiel eine Silber/Silberchlorid-Elektrode, in verschiedenen pH-Pufferlösungen gemessen. Mit diesen Werten wurde die Nernstsche Steilheit der jeweiligen Sensoren ermittelt und verglichen.

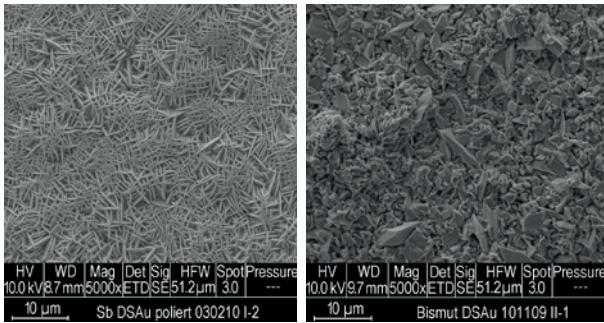
Zur Bewertung der Lebensdauer der Sensoren wurden diese über einen längeren Zeitraum in einer neutralen pH-Pufferlösung gegen eine Bezugselektrode gemessen. Mit diesen Untersuchungen konnten Aussagen zur Langzeitstabilität der erhaltenen Funktionsschichten getroffen werden.

3. Abscheidungsergebnisse

3.1. Einzelmetallschichten

Mit den in Tabelle 1 beschriebenen Elektrolyten wurden Funktionsschichten für pH-Sensoren aus Antimon bzw. Bismut galvanisch abgeschieden. Durch Charakterisierung der Schichten konnten die in den Abbildungen 3a und 3b dargestellten Schichtstrukturen ermittelt werden. In allen Schichten wurden elektrolytbedingte Verunreinigungen mit Chlor detektiert. Die Schichtdicken der abgeschiedenen Schichten lagen bei max. 30 µm. Dickere Schichten hätten durchaus realisiert werden können.

Vor dem Hintergrund der Ressourcenschonung wurden die Schichtdicken jedoch auf den o. g. Wert begrenzt.



a) galvanisch abgeschiedene Antimonschicht
 b) galvanisch abgeschiedene Bismutschicht

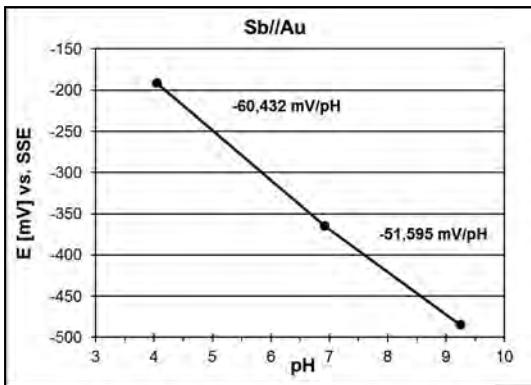


Abbildung 4: pH-Sensitivität einer galvanisch abgeschiedenen Antimonschicht

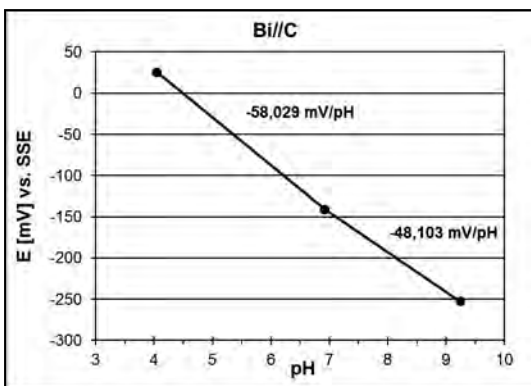


Abbildung 5: pH-Sensitivität einer galvanisch abgeschiedenen Bismutschicht

Die Schichtdicke und die Schichtverunreinigungen beeinflussten die pH-Sensitivität der Schichten nicht. So wurden mit galvanisch abgeschiedenen Antimonschichten Nernstsche Steilheiten im Bereich von -50 bis -60 mV/pH erzielt (siehe Abb. 4).

Galvanisch abgeschiedene Bismutschichten wiesen eine leicht geringere Nernstsche Steilheit von -48 bis -58 mV/pH auf (Abb. 5).

Das Langzeitverhalten der Einzelmetallschichten ist jedoch grundsätzlich verschieden. Während eine auf Gold abgeschiedene Sb-Schicht bereits nach etwa 150 h versagt, konnten mit auf Graphit abgeschiedenen Bismutschichten bereits Messungen über einen Zeitraum von 20 Tagen durchgeführt werden. Tendenziell zeigten auf Graphit abgeschiedene Bismutschichten eine deutlich verbesserte Langzeitstabilität. Eine Abscheidung von Antimon auf Graphit war bisher jedoch nicht möglich.

3.2. Legierungsschichten

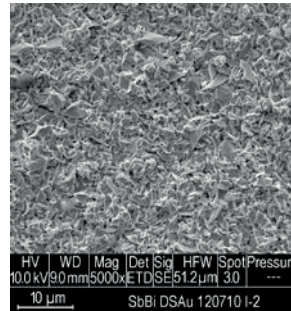


Abbildung 6: galvanisch abgeschiedene BiSb-Legierungsschicht

Mit dem in Tabelle 1 beschriebenen BiSb-Legierungselektrolyten konnte die in Abbildung 6 dargestellte Schicht abgeschieden werden. Anhand der an der Schicht durchgeführten Untersuchungen konnte eine Zusammensetzung der metallischen Schichtbestandteile mit 15 % Antimon und 85 % Bismut charakterisiert werden. Auch in diesen Schichten wurden elektrolytbedingte Verunreinigungen mit Chlor nachgewiesen. Die mit diesen Elektrolyten hergestellten Schichtdicken betragen 10 μm . Auch hier sind dickere Schichten denkbar, wurden jedoch noch nicht näher untersucht.

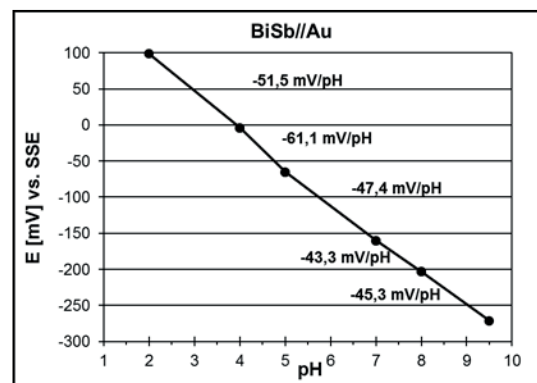


Abbildung 7: pH-Sensitivität einer galvanisch abgeschiedenen BiSb-Legierungsschicht

Die pH-Sensitivität dieser Schichten ist in Abbildung 7 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Schicht im Bereich von pH 2 bis 9,5 pH-sensitiv ist. Die Steilheiten schwanken dabei jedoch im Bereich zwischen -43 und -61 mV/pH. Mit diesen Ergebnissen sind zuverlässige und reproduzierbare pH-Messungen möglich.

Langzeitmessungen mit auf Gold abgeschiedenen BiSb-Legierungsschichten zeigten bisher über einen Zeitraum von 30 Tagen noch kein Schichtversagen. Die erkennbare Tendenz der Einzelschichten, dass Graphit als Grundsubstrat deutlich besser geeignet ist als Gold konnte mit BiSb-Legierungsschichten nicht beobachtet werden. Für diese Schichten konnte Gold aufgrund der besseren Beschichtbarkeit bevorzugt werden.

4. Auswertung

Tabelle 2: Ergebnisse zu den galvanisch abgeschiedenen pH-Funktionsschichten nach verwendetem Elektrolyten

| | Sb | Bi | BiSb |
|-------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <i>Schicht-dicke</i> | <i>bis 30 µm abgeschieden</i> | <i>bis 30 µm abgeschieden</i> | <i>bis 10 µm abgeschieden</i> |
| <i>Schicht-struktur</i> | <i>nadelförmig</i> | <i>feinkristallin ungeordnet</i> | <i>feinkristallin ungeordnet</i> |
| <i>verwend-bares Grund-substrat</i> | <i>Gold sehr gut Graphit ungeeignet</i> | <i>Gold ungeeignet Graphit sehr gut</i> | <i>Gold sehr gut Graphit schlecht</i> |
| <i>Langzeit-verhalten</i> | <i>Schicht-versagen nach 150 h</i> | <i>20 Tage ohne Schicht-versagen</i> | <i>30 Tage ohne Schicht-versagen</i> |
| <i>Nernstsche Steilheiten</i> | <i>-50 bis -60 mV/pH</i> | <i>-48 bis -58 mV/pH</i> | <i>-43 bis -61 mV/pH</i> |

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass pH-sensitive Funktionsschichten aus Antimon, Bismut bzw. BiSb-Legierungen galvanisch abgeschieden werden können. Dabei wurden teilweise sehr verschiedene Schichtstrukturen hergestellt. Die pH-

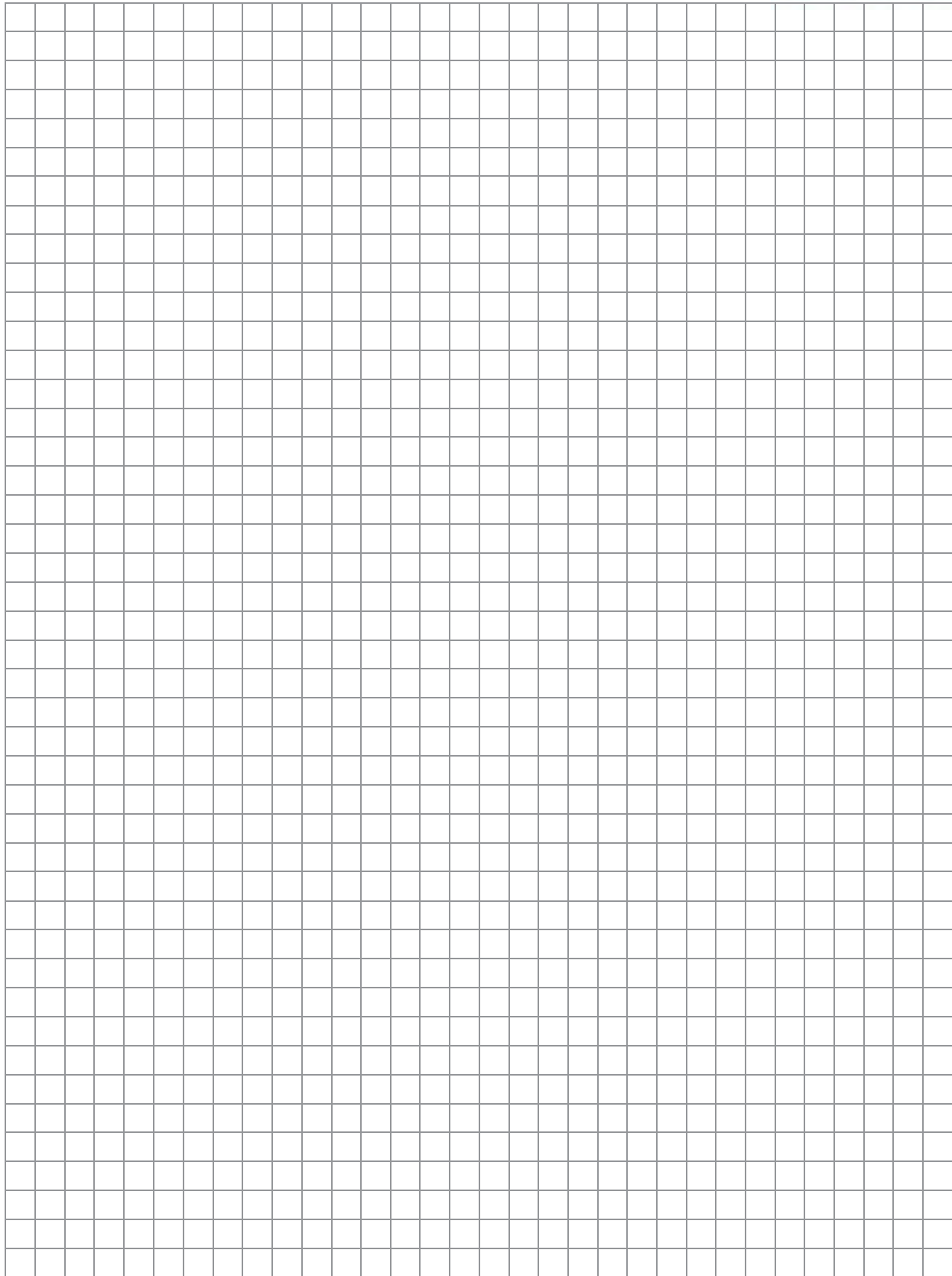
Sensitivität dieser Schichten ist gut und wird durch elektrolytbedingte Verunreinigungen in den abgeschiedenen Schichten nicht beeinflusst. Durch Abscheidung einer BiSb-Legierungsschicht konnte der verwendbare pH-Bereich vergrößert werden. Die dabei erzielten Steilheiten sind jedoch noch zu verbessern. Ein Überblick über die abgeschiedenen Schichten ist in Tabelle 2 dargestellt.

5. Danksagung

Die Durchführung dieser Arbeit erfolgte im Rahmen des Projekts „Elektrochemische Sensoren durch Metall- oder Legierungsabscheidung“ an der Hochschule Mittweida und dem Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e. V. Meinsberg in Trägerschaft der DGO. Dieses Projekt wurde aus BMWi-Haushaltsmitteln durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. (AiF) unter dem Förderkennzeichen 15985 BR / 2 gefördert.

Literatur

- [1] Vonau, W. et al.: Elektrochemische Dickschichtsensoren in der Umwelttechnik. GIT Labor-Fachzeitschrift 44 (2000) S. 127-131
- [2] Hanzalova, Jitka (Beroun, CZ): A sensing electrode for pH measurement chiefly in bodily fluids. United States 20100116646; 13.05.2010
- [3] Uhl, A.; Kestranek, W.: Die elektrometrische Titration von Säuren und Basen mit der Antimon-Indikatorelektrode. Monatshefte für Chemie 44/1-2 (1923) S. 29-34
- [4] Schwabe, K.: Die pH-Indikation an Wismutelektroden. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 53 (1949) S. 125-132
- [5] Mathers, F. C.; Means, K. S.; Richard, B. F.: Electrodeposition of antimony from fluoride baths containing addition agents. Trans. Am. Electrochem. 31 (1917) S. 293-301
- [6] Harbaugh, M.; Mathers, F. C.: The electrodeposition of bismuth from perchlorid acid solutions. Trans. Electrochem. Soc. 64 (1933) S. 293-298



SCIENTIFIC REPORTS

WISSENSCHAFTLICHE BERICHTE

The main aspect of the Scientific Reports is to promote the discussion of modern developments in research and production and to stimulate the interdisciplinary cooperation by information about conferences, workshops, promotion of partnerships and statistical information on annual work of the Hochschule Mittweida (FH) University of Applied Sciences. This issue will be published sporadically. Contributors are requested to present results of current research, transfer activities in the field of technology and applied modern techniques to support the discussion among engineers, mathematicians, experts in material science and technology, business and economy and social work.

Journal of the University of Applied Sciences Mittweida
Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule Mittweida

Hochschule Mittweida
University of Applied Sciences
Referat Forschung
PF 1457
D-09644 Mittweida

Tel: +49 (0) 3727 / 58 1264
Fax +49 (0) 3727 / 58 21264

© Hochschule Mittweida
University of Applied Sciences
Technikumplatz 17
D-09648 Mittweida