

GESCHICHTE [N] DER Galvanik

Eine Artikelreihe des DGO-Fachausschusses Edelmetalle

Die Hochtemperaturelektrolyse von Platin – Erfolgsgeschichte eines besonderen Beschichtungsverfahrens

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Lösungen war und ist noch immer eine Besonderheit unter den galvanischen Verfahren. Die hier beschriebene Technologie, metallisches Platin aus einem geschmolzenen Salz abzuscheiden, bietet insbesondere dann Vorteile, wenn Platin festhaftend und duktil auf refraktären Metallen wie Titan, Niob oder Molybdän abgeschieden werden soll. Die verschiedenen Anwendungen und die Vorteile der Hochtemperaturelektrolyse wurden umfänglich in verschiedenen Berichten und Vorträgen dargestellt. In diesem Bericht wird schwerpunktmäßig auf die Ursprünge der Technologie und die Entwicklung über rund vier Jahrzehnte eingegangen.

Die Verwendung von geschmolzenem Salz zur Elektrolyse von Platingruppenmetallen lässt sich auf R. H. Atkinson 1937 zurückführen (US 2,093,406). Dieser setzte cyanidische Schmelzen ein, um fehlerhafte Beschichtungen wieder abzulösen. J. C. Withers et al. beschreibt 1960 die galvanische Abscheidung von Platingruppenmetallen, insbesondere Iridium auf Molybdän und Edelstahl (US 2,929,766). R. N. Rhoda zeigte, wie Platin, Ruthenium und Iridium aus der cyanidischen Salzschnmelze auf Basiswerkstoffe abgeschieden werden können [1].

William B. Harding schließt 1977 seine umfangreiche Recherche über die Abscheidung von Platingruppenmetallen aus Salzschnmelzen mit dem Hinweis, dass wohl bisherige Arbeiten überwiegend im Labormaßstab durchgeführt wurden und noch erheblich Aufwand zu leisten sein wird, bis an eine Kommerzialisierung gedacht werden kann [2].

In den 1970er Jahren erfolgten umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Abscheidung von Platin aus einer cyanidischen Salzschnmelze bei der Degussa AG im Werk Hanau. 1974 erfolgte die Umsetzung der Technologie und der Anlagen ins Degussa Werk Schwäbisch Gmünd. Mit dem Aufbau der ersten Produktionsanlage begann auch die kontinuierliche Weiterentwicklung des Verfahrens, welche bis zum heutigen Tag fortgesetzt wird [3–8].

Die erste Technikumsanlage bestand aus einem von außen beheizten Metalltiegel, der in einer „Glove-Box“ ähnlichen Einhausung betrieben wurde. Die Einhausung, gefüllt mit einem Inertgas diente zum Schutz der Schmelze vor unerwünschter Reaktion mit der Umgebungsluft. Das Fassungsvermögen des Schmelztiegels von wenigen Litern limitierte die Maximalabmessung der zu beschichtenden Produkte und deren wirtschaftliche Beschichtung. Trotzdem konnten bereits früh Anwendungen identifiziert werden, durch welche die vorhandene Anlage regelmäßig betrieben werden konnte.



Abb. 1: Technikums- und Drahtanlage (Werksbild Degussa Schwäbisch Gmünd, 1980)

Eine erste, großserienreife Anwendung fand die Platinierung aus der Salzschnmelze bei der Beschichtung von Drähten und Bändern für die Lampenindustrie. Diese wurden vor allem in Halogenlampen mit Stiftsockeln verwendet. Die Herstellung der platinieren Stifte erfolgte aus kontinuierlich beschichtetem Draht, der anschließend durch thermisches Reißen in Stifte zerteilt wurde. Die hohe Duktilität und Haftfestigkeit der aus der Salzschnmelze abgeschiedenen Platinschicht überstand den extremen Umformvorgang beim thermischen Reißen mühelos. Durch die Platinbeschichtung konnte die gasdichte Verbindung des Metallstifts mit dem Glaskörper der Halogenlampe vorteilhaft sichergestellt werden.

Eine weitere Anwendung bestand in der Beschichtung von Molybdänband, welches platinieren und dann in kleinen Abschnitten als Schweißhilfe zwischen den Kontaktstiften und dem Wolframwendel im Inneren der Halogenlampe eingesetzt wurde. Im Gegensatz zur vorausgehenden Verwendung von massiven Platinbändern konnte durch die Verwendung von beschichteten Bändern eine rund 90%ige Materialeinsparung erreicht werden.

Die Verwendung von platinieren Bändern und Drähten ging aufgrund kontinuierlicher Verbesserungen im Herstellungsprozess der Halogenlampen und in den letzten Jahren insbesondere durch disruptive Entwicklungen in der Beleuchtungstechnik in Richtung LED deutlich zurück. Mit moderner Anlagentechnik wird der weltweit konsolidierte Bedarf und der Bedarf für neue Anwendungsbereiche abgedeckt.



Abb. 2: Bandanlage für die Platinbeschichtung (Werksbild Umicore Galvanotechnik, Schwäbisch Gmünd, 2017)

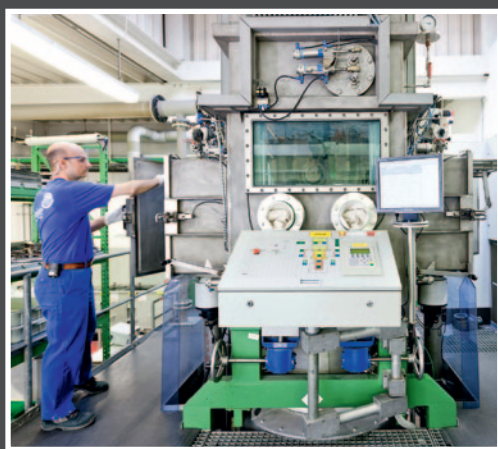


Abb. 3: Stückgutanlage für die Platinbeschichtung (Werksbild Umicore Galvanotechnik Schwäbisch Gmünd, 2017)

Platinieren Einzelteile finden durch konsequente Qualitäts- und Kostenoptimierung Anwendung in vielen Bereichen der Galvano- und chemischen Verfahrenstechnik, der Wasseraufbereitung und Umwelttechnik. Neben Anoden für galvanische Edelmetallverfahren haben sich Elektroden für die Hochgeschwindigkeitsverchromung bei der Herstellung von Leiterplatten und Halbleitern zu wirtschaftlich überaus interessanten Einsatzgebieten entwickelt.

Das elektrochemische Verhalten einer Elektrode wird wesentlich durch die Auswahl des Beschichtungswerkstoffes bestimmt. Jeder Werkstoff besitzt spezifische elektrochemische Eigenschaften. Der verwendete Werkstoff muss deshalb im Hinblick auf die gewünschten oder zu vermeidenden Reaktionen an der Elektrode ausgewählt werden. Wo welcher Beschichtungswerkstoff vorteilhaft eingesetzt werden kann, gehört zum Beratungsumfang der Elektrodenhersteller. Platin ist als elektrokatalytische Oberfläche im Elektrodenbau sehr verbreitet. Durch die Hochtemperaturabscheidung lassen sich homogene und festhaftende Schichten auf allen gebräuchlichen Refraktärmetallen herstellen.

Als weitere Qualitätskriterien eines gut abgestimmten, elektrochemischen Systems zählen auch die geometrisch optimale Auslegung und deren präzise mechanische Herstellung. Fehler äußern sich schnell durch ungenügende Homogenität der Elektrodenvorgänge, was sich beim Galvanisieren als ungleichmäßige Schichtdickenverteilung darstellen kann. Auch die Art und Dimensionierung

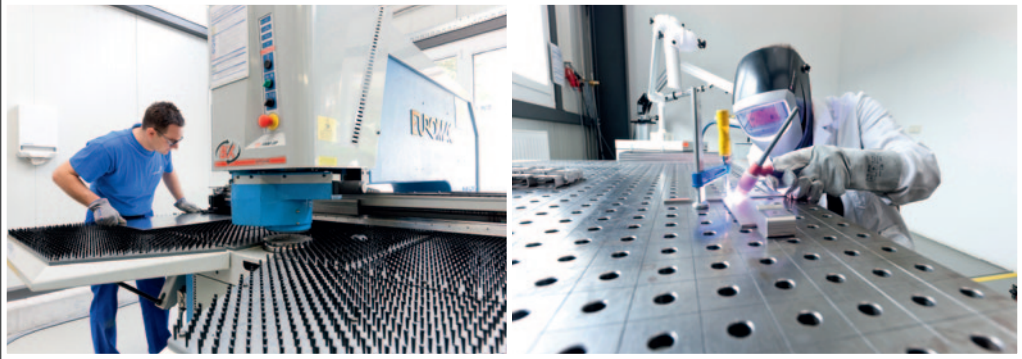


Abb. 4 und 5: Moderne Bearbeitungsmaschinen ermöglichen die Herstellung perfekter Elektroden (Werksbilder Umicore Galvanotechnik, Schwäbisch Gmünd, 2017)

der Stromzuführungen und deren Verbindungstechnik muss berechnet werden, um Spannungsverluste oder Überhitzungen zu vermeiden.

Die stetige Weiterentwicklung dieses außergewöhnlichen Beschichtungsverfahrens ermöglicht heute die Herstellung von komplexen Elektrodensystemen, die sowohl elektrochemisch, geometrisch als auch stromleitungsoptimiert sind. Es werden moderne Blechbearbeitungs- und Verbindungstechnologien eingesetzt, um komplexe Geometrien herstellen zu können. Die Beschichtung dieser Bauteile mit Platin mittels der weit entwickelten Hochtemperaturolektrolyse sichert die elektrochemischen Eigenschaften und stellt damit die ideale Voraussetzung für viele elektrochemische Anwendungen in der Galvano- und Halbleitertechnik dar.

-Thomas Engert, Thomas Ebert, Gerhard Steinhilber-

Literatur:

- [1] Rhoda, R. N.: Plating, S. 69–71, Januar 1962
- [2] Harding, W. B.: The Electrodeposition of Platinum Metals from Molten Salts, Plating and Surface Finishing, (1977)9, S. 48–55,
- [3] Weser, A.: Haftfeste duktile Platinbeschichtung und deren Anwendung in Technik und Labor, Sonderdruck aus „Metalloberfläche“, 29(1975)12, Carl Hanser Verlag, München
- [4] Heiner, H.: Galvanisches Platinieren aus der Salzsäure, Sonderdruck aus der Zeitschrift „Metalloberfläche“, 1983, Carl Hanser Verlag, München
- [5] Dick, G.-B.: Galvanische Abscheidung von Platin durch Hochtemperaturolektrolyse (HTE-Pt), Sonderdruck aus Fachzeitschrift „Galvanotechnik“, 79(1988)12, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau
- [6] Schenzel, H.-G.; Dick, G.-B.; Steinhilber, G.: Herstellung von funktionellen Beschichtungen durch Hochtemperaturolektrolyse aus der Salzsäure, Sonderdruck aus Jahrbuch Oberflächentechnik 48(1992), Metall-Verlag GmbH Berlin/Heidelberg
- [7] Engert, Th.; Schenzel, H.-G.; Steinhilber, G.: Using Molten Salts for the Production of Functional Coatings, Molten Salt Symposium, Dresden 1997
- [8] Ebert, T.; Friebel, F.: Optimale Dimensionierung und Konstruktion platinierter Anoden für die Hartverchromung, Jahrbuch Oberflächentechnik, Bd. 71, Leuze-Verlag 2015, S. 162–167



Abb. 6: Platinierte Titanbauteile für den Einsatz in der Hartverchromung, der Wafer- oder Selektivbeschichtung