

Keimbildungskinetik in technischen Zink- und Zink-Nickel-Legierungselektrolyten

Von T. R. Munninghoff und M. M. Lohrengel, Düsseldorf

Die galvanische Verzinkung ist ein sehr wichtiger Korrosionsschutz, wobei die Schutzwirkung auf der Passivierung des Zinks und auf dem elektrochemischen Verhalten als Opferanode beruht. Obwohl es bereits zahlreiche Untersuchungen gibt, ist die Keimbildungskinetik der Verzinkung bisher nicht vollständig aufgeklärt.

Das Ziel der Untersuchungen war es, die Prozesse von Keimbildung und Keimwachstum bei der Abscheidung von Zink zu verstehen. Dazu war es nötig, Keimzahl, Keimform und Keimgröße, Oberflächentopographie, Zinkmenge, Wasserstoffmenge und Überspannung zeitaufgelöst zu erfassen, um damit eine Zuordnung zu Keimbildungsmodellen zu finden. Um in den verschiedenen Elektrolyten zeitaufgelöst mit einer begrenzten Probenzahl arbeiten zu können, musste eine spezielle Apparatur entwickelt werden, die es gestattete, den gesamten Zeittransienten der Abscheidung auf einer einzigen Probe mit ortsaufgelösten Methoden zu bestimmen.

1 Grundlagen der Keimbildung

Eine Keimbildungskinetik mit unterschiedlichen Wachstumsmodellen wurde von *Schultze* et al. [1] für anodisches Oxidwachstum beschrieben und kann auch auf die Elektrokristallisation von Metallen angewendet werden. Allgemein ergeben sich Abhängigkeiten der Form

$$i \propto t^n \quad (-1 \leq n \leq 3) \quad <1>$$

$$q = f \cdot i \cdot t \propto t^{n+1} \quad (n \neq -1) \quad <2>$$

wobei n je nach Keimform (Hemisphären, Inseln, Nadeln) und Bildungskinetik (spontane, instantane oder kontinuierliche, progressive Keimbildung) unterschiedliche Werte annehmen kann (Tab. 1).

Zu den in [1] beschriebenen Wachstumsgesetzen müssen weitere Abhängigkeiten hinzugefügt werden. Im Gegensatz zum Oxidwachstum können in der Galvanotechnik Keime rasch nach ihrer Bildung sterben, beispielsweise durch Passivierung. Das ist detailliert in [2] erläutert, wo die möglichen Werte für n aufgelistet sind.

Mathematisch gelten die folgenden logarithmischen Beziehungen für die Stromdichte i und die Ladungsdichte q :

$$\log i = n \log t + \text{const.} \quad (1 \leq n \leq 3) \quad <3>$$

$$\log q = m \log t + \text{const.} \quad (m = n+1) \quad <4>$$

Trägt man $\log q$ gegen $\log t$ auf so erhält man aus der Steigung der Geraden den Exponenten n und damit das Wachstumsgesetz:

$$d \log q / d \log t = n \quad <5>$$

Mit dem Exponenten lassen sich die entsprechenden Modelle anhand der Angaben in *Tabelle 1* zuordnen.

2 Elektroden und Elektrolyte

Für die galvanostatische Abscheidung von Zink wurden Reineisenbleche (Eisengehalt > 99,99 %) verwendet, die auf die Abmessung 10 mm x 80 mm zugeschnitten wurden. Als Anode diente ein vernickeltes Stahlblech mit der Abmessung 8 cm x 12,5 cm. Die Bleche wurden vor der Abscheidung in drei Schritten mit in der Industrie üblichen Verfahren vorbehandelt: Beizen, anodische Entfettung, Dekapieren. Nach jedem Schritt wurde das Probeblech gründlich mit hochreinem Wasser gespült und nach den Vorbehandlungen direkt verwendet.

Der Zinkatelektrolyt wurde in zwei Variationen eingesetzt. Die erste Variante war ein Elektrolyt mit technischen Additiven und einer Zusammensetzung

Tab. 1: Charakteristische Daten der Wachstumsmodelle

Wachstumsmodell	Keimbildung	Wachstumsgesetz der Ladungsdichte q
hemisphärisch	linear	$q \propto t^4$
	progressiv	
	instantan	$q \propto t^3$
scheibenartig (Inselwachstum)	linear	$q \propto t^3$
	progressiv	
	instantan	$q \propto t^2$
zylindrisch (Nadelwachst.)	linear	$q \propto t^2$
	progressiv	
	instantan	$q \propto t^1$

zung aus 12,5 g/l Zinkoxid, 50 g/l Natriumcarbonat, 10 ml/l Grundzusatz und 1 ml/l Glanzzusatz gelöst in 3 molarer NaOH. Der zweite Zinkalektrolyt wurde ohne Additive (Grund- und Glanzzusatz) angesetzt. Der verwendete Elektrolyt zur Abscheidung von Zink-Nickel basierte auf 3 M Kalilauge. Darin enthalten waren 9 g/l Zinkoxid, 3,5 g/l Nickelsulfat-Hexahydrat und 40g/l Kaliumcarbonat. Folgende Additive wurden zugesetzt: 10 ml/l Grundzusatz, 1 ml/l Glanzzusatz, 1 ml/l LCD Booster und 60 ml/l Komplexbildner (für Nickel).

3 Immersionstransientenapparatur

Um die Entstehung von galvanisch abgeschiedenen Metallschichten besser verfolgen zu können, war der Aufbau einer Immersionstransientenapparatur (Abb. 1) notwendig. Das Prinzip beruht darauf, dass das Probeblech während der Metallabscheidung aus dem Elektrolyten gehoben wird, wobei der absolute kathodische Strom so geregelt wurde, dass auf der benetzten Fläche stets eine konstante Stromdichte herrschte.

Die Probe enthält dann die gesamte Zeitinformation vieler Einzelmessungen (Abb. 2). Senkrecht kann die Zeitabhängigkeit abgelesen werden, waagrecht lassen sich mehrere Messungen mit verschiedenen Techniken bei konstanter Zeit durchführen, auch um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Voraussetzung ist, dass ortsaufgelöste Analysemethoden zur Verfügung stehen, hier Rasterelektronenmikroskopie und elektrochemische Kapillartechniken [3].

In der Immersionstransientenapparatur wird die Kathode, also das Probeblech, auf dem abgeschieden wird, mit einem Vertikaltrieb mit Schrittmotor verbunden. Für den gewählten Verfahrensweg des Vertikal-

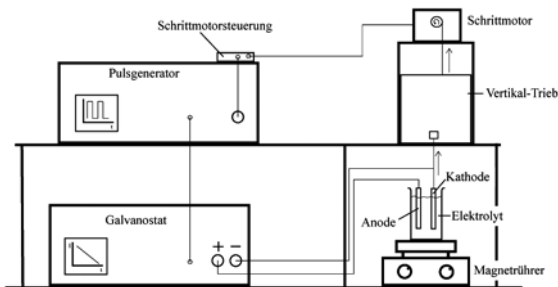


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Immersionstransientenapparatur

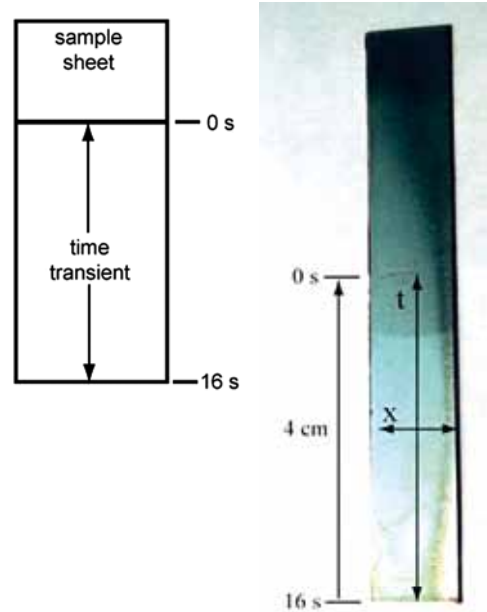


Abb. 2: Schema eines Probenblechs (links) und Foto (rechts), bei dem sich durch das Herausziehen aus dem Elektrolyten ein Zeittransient der Abscheidung auf der Oberfläche ergibt

triebs von 4 cm ergibt sich eine definierte Abscheidungszeit von zum Beispiel 0 s bis 16 s. Der absolute Strom des Galvanostaten wird so geregelt, dass die Stromdichte des benetzten Teils der Probe zeitlich konstant bei 20 mA/cm² bleibt.

4 Elektrochemische Analyse

Elektrochemisch wurden die Proben anschließend mit Strom-Potentialkurven unter Potentialkontrolle untersucht. Hier war ein Elektrolyt notwendig, in dem ein quantitativer Nachweis für Zink auf Eisen möglich ist. In Natriumacetatpuffer gelingt der quantitative Nachweis, weil die Zinkauflösung in der Strom-Spannungskurve neben Reaktionen des Eisens gut zu erkennen ist (Abb. 3). Parallel dazu wurden REM-Aufnahmen erzeugt, bei denen die sichtbaren Zinkkeime gezählt wurden.

Die Auswertung der erhaltenen Strom-Spannungskurven erfolgt über die Bestimmung der Ladungsdichte q aus dem Peak der Zinkauflösung durch numerische Integration nach Gleichung <2>. Die aus den Zyklovoltammogrammen erhaltenen Ladungsdichten für die Zinkauflösung

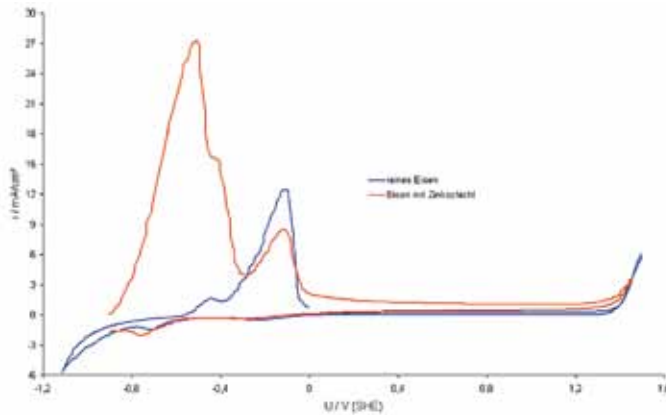


Abb. 3: Strom-Spannungskurve an reinem Eisen (blau) und an einer mit Zink beschichteten Eisenprobe (rot) in Natriumacetatpuffer pH 6; der hohe Peak in der roten Kurve entspricht der Zinkauflösung bei $-0,6\text{ V}$

ergeben den Ladungsanteil der Zinkabscheidung. Die kathodische Ladung der Abscheidung ist nicht geeignet, da sie noch die als Nebenreaktion ablaufende Wasserstoffentwicklung enthält.

5 Ergebnisse

Die Abscheidetransienten wurden in den beiden alkalischen Zinkelektrolyten durchgeführt. Die Geschwindigkeit des Heraushebens wurde dabei auf $2,5\text{ mm/s}$ eingestellt, so dass sich ein Gradient der ersten 16 s der Verzinkung auf dem Probeblech ergibt.

5.1 Zinkatelektrolyt

In *Abbildung 4* sind ausgewählte Zyklovoltammogramme zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Nach $0,4\text{ s}$

ist Zink elektrochemisch noch nicht nachweisbar. Dann steigt der Peak für Zink mit längerer Verzinkungsdauer an.

Das Wachstumsgesetz für die Bildung und das Wachstum der Zinkschicht auf Eisen ist über die doppellogarithmische Auftragung der Ladungsdichte gegen die Zeit aus der Steigung ersichtlich (*Gl. <5>*). Dies ist exemplarisch für den Zinkatelektrolyten in *Abbildung 5* gezeigt.

Zu Beginn der Zinkabscheidung ist der Exponent $m = 5,8$ (rote Kurve). Die Keimzahl nimmt demnach anfangs überlinear, also super-progressiv zu. Das Keimwachstum verläuft dabei dreidimensional hemisphärisch. Trägt man die aus den REM-Bildern

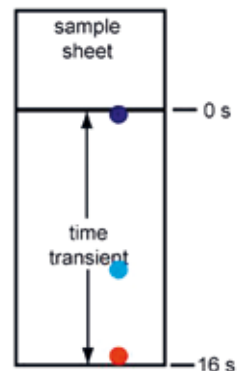
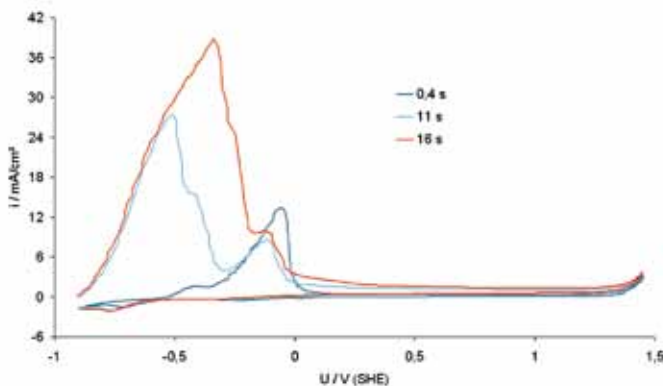


Abb. 4: Zyklovoltammogramme an einem Eisenblech bei verschiedenen Zeiten. Die Messpunkte der jeweiligen Kurven sind im Schemabild auf der rechten Seite in gleicher Farbe markiert

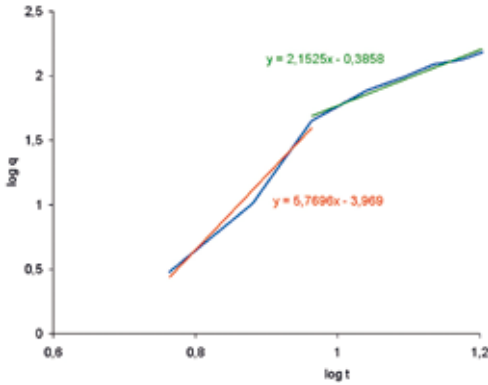


Abb. 5: Logarithmus der Ladungsdichte q gegen den Logarithmus der Verzinkungsdauer t (doppelt-logarithmische Auftragung)

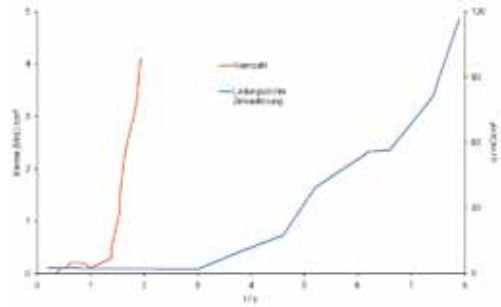


Abb. 6: Keimzahl als Funktion der Zeit aus REM-Bildern; zum Vergleich wurde die aus den Zyklovoltammogrammen ermittelte Ladungsdichte für die Zinkauflösung hinzugefügt

ermittelte Keimzahl in Abhängigkeit von der Zeit auf und vergleicht dies mit der Ladungsdichte der Zinkauflösung (Abb. 6), so wird deutlich, dass der elektrochemische Nachweis von Zink erst bei nahezu vollständiger Belegung der Oberfläche mit Keimen gegeben ist. Außerdem ist anhand der Kurve zu erkennen, dass die Keimzahl bis zur elektrochemischen Nachweisgrenze linear ansteigt. Nach der vollständigen Belegung der Oberfläche ist von einer weiteren Keimbildung auf den bestehenden Keimen auszugehen, so dass sich die effektive Fläche, auf der Keimbildung möglich ist, erhöht und zu einem pseudo-super-progressivem Mechanismus führt.

Nach etwa 9 s sinkt die Steigung (grüne Kurve in Abbildung 5). Der Wert von 2,2 deutet auf ein zweidimensionales scheibenartiges Wachstum mit ein-

maliger Keimbildung oder auf ein eindimensionales zylindrisches Wachstum mit progressiver Keimbildung hin. Da in REM-Aufnahmen wie Abbildung 7b Keime in Form von Zylindern zu erkennen sind, ist anzunehmen, dass die Keime (nach der oben beschriebenen hemisphärischen Anfangsphase) grundsätzlich einem eindimensionalen zylindrischen Wachstum normal zur Oberfläche unterliegen, mit sehr geringem Wachstum in lateraler Richtung.

5.2 Zinkatelektrolyt mit technischen Additiven

Technische Additive sind oberflächenaktiv, daher könnte ein anderer Mechanismus für die Zinkabscheidung vermutet werden. Tatsächlich sind die Mechanismen sehr ähnlich, denn auch bei Zinkatelektrolyten mit technischen Additiven ist in der Initialphase eine progressive Keimbildung nach Auswertung der Keimzahlen zu finden. Auch ist eine superprogressive Keimbildung mit dreidimensionalem

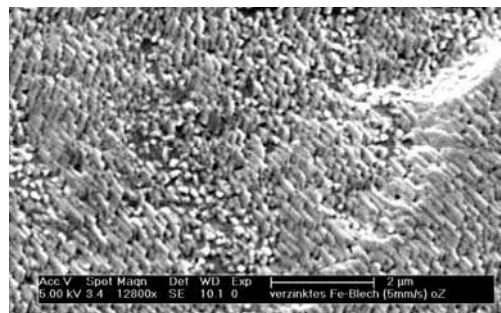
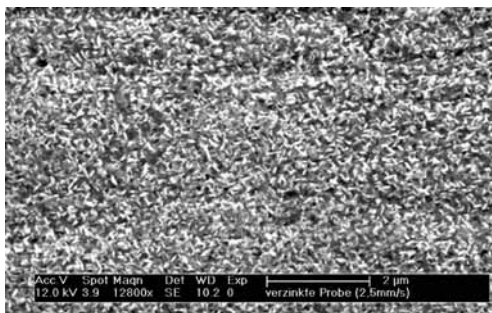


Abb. 7: REM-Aufnahmen von mit der Immersionstransientenapparatur verzinkten Eisenblechen; links Zinkatelektrolyt mit technischen Additiven und rechts ohne Zusätze

hemisphärischem Wachstum festzustellen, das sich nach etwa 7 bis 8 s zu einem zylindrischen Wachstum verringert. Der bedeutendste Unterschied besteht in der Keimform. Während die Keime beim Verzinken aus Zinkatelektrolyten eine nadelartige Form besitzen (Abb. 7b), ist die Form in Anwesenheit von technischen Additiven mehr spindelförmig (Abb. 7a), die außerdem durch den Einfluss der Additive wesentlich homogener über die Oberfläche verteilt sind.

5.3 Alkalische Zink-Nickel-Elektrolyte

Die Zyklovoltammogramme für die Abscheidung aus dem Elektrolyten mit Additiven sind in *Abbildung 8* dargestellt. Die Abscheidung wurde mit einer Stromdichte von 20 mA/cm^2 durchgeführt. Währenddessen wurde das Probeblech mit $2,5 \text{ mm/s}$ aus dem Elektrolyten gehoben. Es ergibt sich wieder ein Gradient der ersten 16 s der Abscheidung.

Die Zinkabscheidung aus Zink-Nickel-Elektrolyten erfolgt nach [4] erst nach Abscheidung einiger Monolagen Nickel. Dies kann bestätigt werden, da der Fladepeak des Eisens (blaue Kurve bei ca. $-0,1 \text{ V}$) mit zunehmender Abscheidendauer geringer wird (grüne und gelbe Kurve). Dies bedeutet eine Bedeckung mit Nickel, da sich Nickel im Gegensatz zu Zink im neutralen Acetatpuffer nicht auflöst. Erst nach etwa 10 s kann Zink durch anodische Auflösung nachgewiesen werden, was anhand des Anstiegs der Stromdichte, wie in der roten Kurve in der *Abbildung 8*, zu erkennen ist.

Der Exponent für das Wachstumsgesetz aus dem logarithmischen Ladungsdichte-Zeit-Diagramm beträgt 5,3. Es ergibt sich damit ein dreidimensionales hemisphärisches Wachstum mit super-progressiver Keimbildung. Man kann auch in diesem Fall davon ausgehen, dass es sich um eine pseudo-super-progressiver Keimbildung handelt, da durch das vorherige Abscheiden von Nickel eine effektiv größere Fläche zur Keimbildung entsteht.

Diese Ergebnisse sind auch hier nahezu identisch zu den Ergebnissen bei Abscheidungen aus Zink-Nickel-Elektrolyten ohne Additive, das heißt, auch für Zink-Nickel-Elektrolyte hat der Zusatz von Additiven keinen Einfluss auf den grundlegenden Mechanismus. Die Unterschiede liegen darin, dass durch die Oberflächenaktivität der Zusätze eine Verzögerung der Abscheidung um wenige Sekunden hervorgerufen wird sowie in einer unterschiedlichen Keimstruktur.

6 Zusammenfassung

Trotz der technischen Bedeutung sind die Initialschritte der Keimbildung bei der galvanischen Verzinkung wenig untersucht. Ziel dieser Arbeit war, die Prozesse von Keimbildung und Keimwachstum in technischen relevanten und Modellelektrolyten zu untersuchen.

Als grundlegendes Modell für die Verzinkungen aus alkalischen Zinkat-Elektrolyten ergibt sich ein eindimensionales, also kolumnares Wachstum von Keimen,

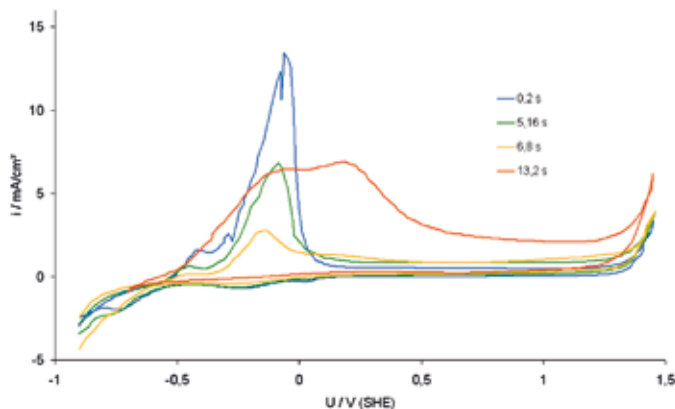


Abb. 8: Zyklovoltammogramme an einem Eisenblech mit sukzessiv zunehmender Abscheidendauer (Zink-Nickel-Elektrolyt mit Additiven) in Natriumacetatpuffer pH 6

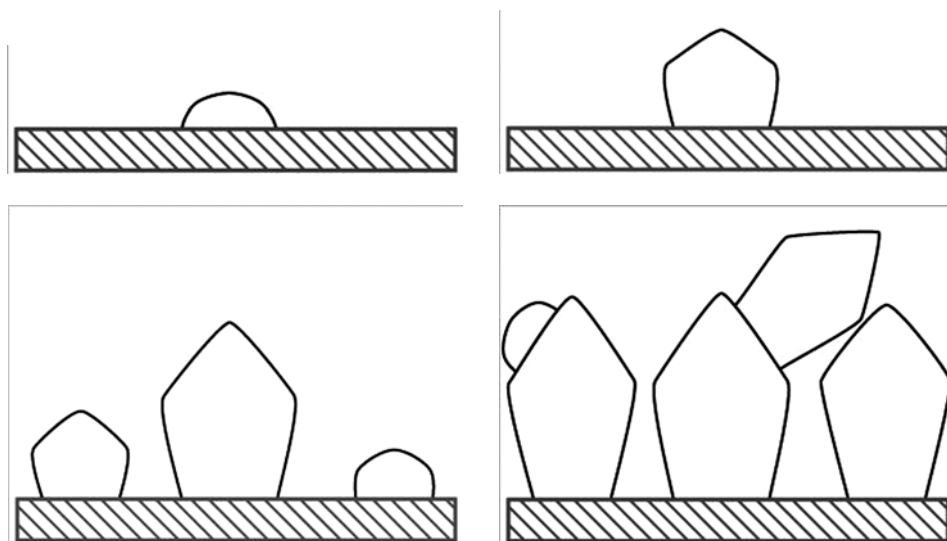


Abb. 9: Unterschiedliche Schritte des Keimwachstums aus alkalischen Zinkelektrolyten; die Abscheidedauer nimmt von a bis d zu

das allerdings in Details modifiziert werden muss (Abb. 9). Die Keime wachsen zunächst hemisphärisch (Abb. 9a) bis zu einem Durchmesser von ca. 100 nm, um dann vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche weiterzuwachsen (Abb. 9 b/c). Es bleibt aber ein geringes Wachstum senkrecht zur Vorzugsrichtung, so dass die entstehenden Kristalle eher spindelförmig sind. Der Anteil dieses senkrechten Wachstums variiert stark. So findet man bei Zinkatelektrolyten ohne Additive kaum Anteile von senkrechtem Wachstum und die Keime haben die Form von senkrecht zur Oberfläche stehenden Nadeln.

Die Keimbildungsraten nehmen mit der Zeit ab. Allgemein ist die Keimbildungsgeschwindigkeit proportional zu t_k , wobei k anfangs > 1 ist und bei mittleren Zeiten gegen 1 geht.

Die Keime erreichen nicht beliebige Größen; sie stellen spätestens bei einer Länge von etwa 1 μm

bis 2 μm das Wachstum ein. Anschließend müssen neue Keime entstehen, in diesem Fall allerdings auf der Zinkschicht (Abb. 9d). Diese Keime stehen nicht mehr senkrecht zur Oberfläche, sondern zeigen beliebige Orientierungen im Raum und bilden deshalb eine filzartige Struktur.

Danksagung

Diese Arbeit entstand mit finanzieller und materieller Unterstützung der *SurTec Deutschland GmbH*, Zwingenberg.

Literatur

- [1] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, D. Ross; *Electrochim. Acta* 28 (1983) 973
- [2] M. M. Lohrengel, T. Munninghoff; *Galvanotechnik* (eingereicht)
- [3] M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski; *Fres. J. Anal. Chem.* 367 (2000) 334
- [4] R. Posner: Diplomarbeit; Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2006

Neue Generation primär getakteter Stromversorgungen

Bereits kurz nach Start des neuen Geschäftsjahres stellt die besonders auf die Oberflächenveredelung von Metallen ausgerichtete *Befeld-Systeme GmbH* mit der neuen *TSH-powerSerie* die nächste Generation primär getakteter Stromversorgungen vor und treibt damit die Weiterentwicklung dieser Technik konsequent voran.

Den Grundstein dafür legte die in Hamm ansässige *Befeld-Systeme GmbH* bereits vor einiger Zeit und nahm somit die Gelegenheit wahr, alle Erfahrungen mit der seit einigen Jahren erfolgreich am Markt etablierten und ebenso auf dem Prinzip der Schaltnetzteiltechnik basierenden Vorgängerserie einfließen zu lassen. Insbesondere aus Anwendersicht vereint die neue Gerätegeneration nun neben den bewährten Produkteigenschaften einige weitere, wichtige Merkmale, um die sie ergänzt und verbessert werden

konnte. Unter anderem gilt die von Mikroprozessoren gestützte Steuerung der Leistungsmodule als zentrales Element in diesem Entwicklungskonzept des *Intelligent Processing*.

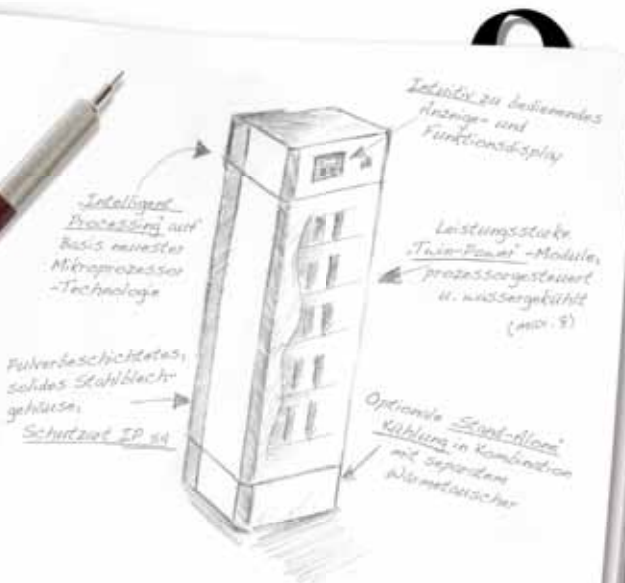
Wie die Vorgängermodelle decken die modular aufgebauten, wassergekühlten Geräte dank vielfältigster Funktionen, wie beispielsweise *Pulsstrom*, alle Arten von Strombedarf der angewandten galvanischen Verfahren. Ganz im Zeichen der Kundenorientierung können auf Anfrage auch besondere Kundenwünsche erfüllt werden, sofern die bereits sehr umfangreich ausgestatteten Gerätetypen dennoch Anforderungen unerfüllt lassen sollten. Ab etwa Mitte bis Ende März sollen die neuen Stromversorgungen in zunächst acht unterschiedlichen Standardkonfigurationen lieferbar sein.

-dir-

Befeld-Systeme GmbH, Lange Wende 2-4, D-59069 Hamm; Internet: <http://www.befeld-systeme.de>

BEFELD SYSTEME
SURFACE FINISHING TECHNOLOGIES

UNSERE IDEEN – IHRE VORTEILE



Die neue TSH-Serie – „Compact Power“- Gleichstromversorgungen in innovativer Schaltnetzteiltechnik.

Für alle galvanischen und viele weitere Verfahren geeignet, passt sich die TSH-Serie den anwenderspezifischen Anforderungen perfekt an. Dabei überzeugen alle Geräte, wie schon ihre Vorgänger aus der erfolgreichen TSQ-Serie, durch ihre modulare Bauweise und die hohe Leistungsdichte.

Wenn Sie **flexibel** und **Platz sparend installieren** und dabei **Kosten senken** wollen, lassen die neuen **TSH - powerTOWER** garantiert keine Wünsche offen!

Weitere Informationen sowie ein ausführliches Datenblatt finden Sie ab sofort im Internet unter: www.tsh-powertower.de Lassen Sie sich begeistern.