

**SCHRIFTENREIHE GALVANOTECHNIK**

# **Die galvanische Vernicklung**

Glanz- und Halbglanzvernicklung, Korrosionsfragen, Dickvernicklung,  
Nickelgalvanoplastik und Dispersionsschichten

von Robert Brugger

Zweite erweiterte und völlig  
neu bearbeitete Auflage

**EUGEN G. LEUZE Verlag · D-7968 SAULGAU/Germany**

Verlag der Fachzeitschrift „Galvanotechnik“ mit ständigem redaktionellen  
Teil „Leiterplatten-Technik“

## Vorwort zur 2. Auflage

Seit Erscheinen der ersten Auflage (1967) hat sich der Schwerpunkt der Vernicklung auf andere Gebiete verlagert. Während damals die korrosionsschützende Anwendung der Vernicklung im Vordergrund stand, ist seither der Anteil der ingenieurmäßigen Verwendung gestiegen. Dies liegt vor allem daran, daß die Automobilindustrie weit weniger Flächen vernickelt oder verchromt, während zum anderen die Galvanoformung, z. B. in der Raumfahrt und in der Flugzeugindustrie, oder auch die Anwendung dispersionsgehärteter Niederschläge für tribologische Zwecke an Bedeutung gewonnen hat.

Das Buch wurde gründlich überarbeitet und erweitert; jedes Detail, wo es notwendig erschien, nachgeprüft. Viele Einzelheiten wurden neu aufgenommen. Schwerpunkte bildeten dabei vor allem die Anwendungen des Nickels bei der Dickvernicklung und bei der Galvanoformung. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Kapitel über dispersionsgehärtete Nickelschichten gewidmet. Gerade Letzteres zeigt jedoch wieder, wie widersprüchlich die Angaben in der Literatur sein können, Widersprüche, die nicht einfach zu erklären sind, weil man davon ausgehen darf, daß die entsprechenden Untersuchungen mit großer Sorgfalt durchgeführt worden sind.

Für die Überarbeitung des Kapitels über Abwasser bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Dr. Hartinger. Desweiteren gebührt mein Dank Herrn Dr. Glaeser, welcher mich bei der Überprüfung der einzelnen Angaben besonders unterstützt hat. Er hat mit viel Sorgfalt neue Fotografien und neue Diagramme angefertigt und auch stellenweise bei der textlichen Überarbeitung geholfen.

Im übrigen möchte ich mich bei all denen bedanken, die mitgeholfen haben, und zwar mit Rat und Tat, das schwierige Unterfangen einer Überarbeitung unter gleichzeitiger Aufnahme von neuen Kapiteln gelingen zu lassen.

Robert Brugger

### Anmerkung des Verlages:

Der Verlag hat auf die konsequente Umschreibung auf SI-Einheiten verzichtet; nur gelegentlich sind diese angegeben. Am Ende des Buches nach dem Stichwortverzeichnis befinden sich eine Tabelle mit SI-Einheiten sowie eine Umrechnungstabelle auf bisher gebräuchliche Einheiten.

Darüberhinaus hat der Verlag im Text und in den Tabellen alle Angaben, die in kp gemacht waren, in kg umgeändert.

## 2. Die Nickelelektrolyte

Nach wie vor spielt das *Watts*'sche Nickelbad die bedeutendste Rolle. Daneben haben die Hochchloridelektrolyte wohl die zweite Stelle unter den Grundelektrolyten eingenommen, vielleicht überwiegen sie sogar da und dort. Andererseits sind neuerdings auch zahlreiche „chloridarme“ Versionen des *Watts*'schen Bades in Betrieb.

Des weiteren verwendet man in gewissem Umfang das Nickelsulfamatbad und das Nickelfluoroboratbad; diese allerdings eigentlich nur auf speziellen Gebieten, wie z. B. dem der Dickvernicklung oder der Galvanoplastik.

Das Chloridbad nach *Wesley* ist fast nicht im Einsatz. Völlig unbedeutend, gemessen an der Gesamtmenge der Nickelbäder, sind die alkalischen Elektrolyte.

Die Sulfamatvernicklung konnte in den USA auch auf dem dekorativen Sektor geringfügig Boden gewinnen.

Alle Sonderelektrolyte sind teurer als das Sulfatbad. Ihre besonderen Eigenschaften rechtfertigen daher auch nur eine spezielle Verwendung.

### 2.1. Abscheidung des Nickels aus schwefelsaurer Lösung

Nickel wird zum überwiegenden Teil aus Nickelsulfatbädern, die gewisse Mindestmengen an Chloriden enthalten, abgeschieden. Als Grundlage der Zusammensetzung dient nach wie vor die von *Watts* vorgeschlagene Version [1]. Reine Sulfatelektrolyte sind bedeutungslos.

Eine typische Grundzusammensetzung ist heute:

Nickelsulfat krist.	310 g/l
Nickelchlorid krist.	50 g/l
Borsäure	40 g/l

Diese Grundzusammensetzung ist für ein Hochleistungsbad gedacht. Bei einem entsprechenden pH-Wert von z. B. 3-4 und einer Temperatur von 40-70 °C lassen sich Stromdichten von 3-10 A/dm<sup>2</sup> anwenden, und zwar je nach Art der Teile und nach der Stärke der Waren- oder Elektrolytbewegung. Die Eigenschaften der Nickelüberzüge, die aus einem solchen Elektrolyten abgeschieden werden, können durch entsprechende Zusätze anorganischer oder heute vorzugsweise organischer Art beeinflusst werden. So kann man die Einebnung beeinflussen, man kann halbgänzende oder glänzende Niederschläge abscheiden und organische Zusätze kön-

nen auch wesentlich höhere Stromdichten zulassen. Sie können auch die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Niederschlages deutlich beeinflussen. Darüber wird bei den einzelnen Spezialgebieten noch mehr zu sagen sein.

Über den Effekt der Nickelsulfatkonzentration wird noch später zu berichten sein. (s. Kap. 3.3.1., 4.1.1., 4.4., 4.12.6.)

Der Nickelsulfatelektrolyt hat viele Vorteile:

- Er ist einfach und die Überwachung macht keinerlei Schwierigkeiten.
- Nickelsulfat ist heute in hervorragender Reinheit zu erhalten. Außerdem ist Nickelsulfat eindeutig billiger als z. B. Nickelchlorid.
- Die Nickelsulfatbäder wirken weniger korrodierend auf die Anlagen als z. B. Nickelchloridbäder.
- Niederschläge aus Sulfatbädern neigen im Vergleich zu Niederschlägen aus Chloridbädern weniger zur Versprödung und haben in der Regel geringere innere Spannungen.

Fast alle kleinen und großen Anlagen werden heute mit Sulfatbädern (mit begrenztem Chloridgehalt) betrieben. In geringerer Zahl sind andere Elektrolyttypen im Einsatz. Dabei ist es durchaus möglich, daß der Chloridgehalt eines solchen Sulfatbades auch deutlich erhöht sein kann. Man kann deshalb noch nicht von einem Chloridbad sprechen.

Der Einfluß von Chloridionen wurde neuerdings nochmals durch Messung der kathodischen Polarisation untersucht bei gleichzeitiger Analyse der Zusammensetzung des Kathodenfilms. Danach soll der Effekt von Chloridionen in einem *Watts*-Nickelbad hauptsächlich von der Verbesserung der Leitfähigkeit und der damit verbundenen Verfügbarkeit von Nickelionen an der Kathode zusammenhängen [47].

Die Aussage, daß Sulfatbäder nur eine niedrige Stromdichte zulassen, ist mit Sicherheit falsch. Diese Meinung geht vor allem von Amerika aus, wo bedingt durch automatische Anlagen, bei denen keine oder nur unzureichende Kathodenbewegung möglich ist, natürlich nur begrenzte Stromdichten erzielt werden können.

Es ist heute mit Sulfatbädern bei geeigneter Anlagenausstattung durchaus möglich, Stromdichten von 8-15 A/dm<sup>2</sup> anzuwenden. Es sind sogar Anlagen gebaut worden, bei denen Stromdichten bis zu 25 A/dm<sup>2</sup> angewendet werden.

Daß dies natürlich auch spezielle Maßnahmen bei der Gestellkonstruktion und der Aufhängung der Ware erforderlich macht, versteht sich von selbst.

Es wurde darüber berichtet, daß die Leistungsfähigkeit von *Watts*-Nickelbädern durch den Zusatz von Nickelsulfamat bis zu 35 % verbessert werden kann, und zwar insbesondere für Elektrolyte für die dekorative Vernicklung [48].

Nach eigenen, bisher unveröffentlichten Untersuchungen sind Zusätze von Nickelbromid besonders wirksam hinsichtlich der Löslichkeit der Anoden. (Vergl. Kap. 17.1.)

## 2.2. Die Hochchlorid-Elektrolyte

Bei den Hochchloridbädern ist zu unterscheiden zwischen gemischten Sulfat-Chloridelektrolyten, bei denen im Vergleich zum *Watts*'schen Bad der Chloridanteil überwiegt, und dem reinen Chloridbad nach *Westley*.

### 2.2.1. Gemischte Sulfat-Chlorid-Elektrolyte

Eine typische Badzusammensetzung ist:

Nickelchlorid krist.	200 g/l
Nickelsulfat krist.	bis 100 g/l
Borsäure	30-50 g/l

Hochchloridelektrolyte arbeiten bei pH-Werten von 2,5-4 und Temperaturen von 40-70 °C. Sie haben in der Hauptsache von Amerika aus ihre Verbreitung gefunden, haben auch vorübergehend an Bedeutung gewonnen, sind aber heute wieder etwas zurückgefallen. Keinesfalls können sie, was die Menge ihrer Verwendung angeht, mit den Nickelsulfatbädern konkurrieren.

Vor allem in Amerika haben Hochchloridelektrolyte eine Rolle gespielt und spielen sie auch heute noch. Es ist bereits weiter oben erwähnt worden, daß die in Amerika anders verlaufende Entwicklung von Galvanisierautomaten auf diesem Gebiet beeinflussend gewirkt hat. Bei gleicher Gesamtstrommenge ist ja die Stromverteilung an der Kathode im Hochchlorid- oder im reinen Chloridbad besser, oder mit anderen Worten, bei gleicher Gesamtstrommenge wird die Maximalstromdichte an exponierten Stellen geringer sein. Hat man nun Galvanisierautomaten, die keine Kathodenbewegung besitzen, wird die Grenze der maximal anwendbaren Stromdichte (hier ist an die Effektiv-Stromdichte an exponierten Stellen gedacht) noch weiter gedrückt, so daß hier der Hochchloridelektrolyt oder der reine Chloridelektrolyt Vorteile besitzen.

Daneben versprach man sich eine bessere Anodenlöslichkeit des hohen Chloridgehaltes wegen. Eigene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Anodenlöslichkeit durch höhere Chloridmengen nicht deutlich beeinflusst wird, sondern daß, eine Mindestmenge an Cl-Ionen vorausgesetzt, weitgehendst der pH-Wert die Löslichkeit der Anoden bestimmt. Elektrolyte, die mit pH-Werten höher als 4 arbeiten, werden auch bei höheren Chloridgehalten eine schlechtere Anodenlöslichkeit aufweisen als beispielsweise Elektrolyte, die bei pH-Werten von 3-3,3 arbeiten, auch dann, wenn deren Chloridgehalt deutlich niedriger liegt. (Vergl. Kap. 17.1.)

Als Vorteil der Chloridbäder darf ihre höhere Leitfähigkeit gelten. Abgesehen davon, daß man für die gleiche Stromstärke mit geringeren Spannungen auskommt, bringt dies auch noch mit sich, daß die Metallverteilung auf der Kathode bei der Abscheidung aus Chloridelektrolyten weitaus günstiger ist.

Das Diagramm in Abb. 1 (Seite 39) zeigt zum Vergleich die Metallverteilung an einem Hullzellenblech. (S. auch Kap. 3.2. – Streufähigkeit.) Andererseits haben Elektrolyte mit höherem Chloridgehalt entscheidende Nachteile (s.u.).

Es kann also Gründe für den Einsatz eines Hochchloridelektrolyten geben, die nichts mit der anwendbaren Stromdichte zu tun haben. Vor allem dann, wenn stark profilierte Teile zu galvanisieren sind, kann die Forderung nach einer Mindestschichtdicke an ungünstigen Stellen den Einsatz eines Hochchloridelektrolyten unter Umständen interessant machen, weil bis zur Erreichung der Mindestschichtdicke geringere Expositionszeiten notwendig sind, an exponierten Stellen relativ weniger abgeschieden wird oder aber die Gesamtstrommenge bei gleicher Expositionszeit nicht so groß war, wie sie vergleichsweise in einem Nickelsulfatelektrolyten hätte sein müssen.

## 5. Die Glanzvernicklung

Die Glanzvernicklung nimmt in der modernen Vernicklung den breitesten Raum ein. Sie ist in modernen Fertigungen überhaupt nicht mehr wegzudenken. Wenn man sich vorstellt, daß all die Teile, die heute einer Glanzvernicklung unterworfen werden, auch noch poliert werden müßten, kann man erst ermesen, wie bedeutungsvoll und wichtig dieser Sektor der Galvanotechnik ist.

Wenn man ursprünglich angenommen hatte, daß die Korrosionsbeständigkeit durch die Glanzvernicklung verbessert würde, und zwar weil die Glanznickelschichten entsprechend feinkristallin sind, dann ist diese Aussage nur bedingt richtig. Man muß die Korrosionsbeständigkeit des Gesamtschichtsystems, d. h. also incl. der Verchromung und incl. einer etwaigen Verkupferung sehen. Dann darf man allerdings behaupten, daß die Korrosionsbeständigkeit durch die Verwendung von Glanznickel zumindest keinesfalls verschlechtert wurde, wenn dies auch häufig behauptet wird. Man darf nicht vergessen, daß die Anforderungen entsprechend gewachsen sind (Vergl. Kap. 12.). In Kap. 1. wurde über die geschichtliche Entwicklung des Glanzvernickelns berichtet. Weiteres dazu in Kap. 5.3.

### 5.1. Die Anwendung der Glanzvernicklung

Glanznickel wird heute auf zahllosen Gebieten eingesetzt. Die wichtigsten Verbraucher sind die Automobilindustrie, die elektrotechnische Industrie, die Haushaltgeräteindustrie und die Armaturenfertigung.

Die Anwendungsziele sind z. T. unterschiedlich. Meistens geht es darum, dem entsprechenden Teil für die nachfolgende Verchromung einen schönen Glanz zu vermitteln und es außerdem den jeweiligen Korrosionsbeanspruchungen anzupassen. Daß hier natürlich in Abhängigkeit vom späteren Verwendungszweck Unterschiede bestehen, ist selbstverständlich. Man wird eine Automobilstoßstange auf jeden Fall mit dickeren Schichten versehen als z. B. ein Haushaltsgerät und man wird auch das Schichtsystem den höheren Anforderungen korrosionstechnischer Art, denen die Stoßstange ausgesetzt ist, anpassen (Vergl. Kap. 12.).

Daneben hat die Glanzvernicklung auch einige technische Anwendungsgebiete, da Glanznickelschichten, die anschließend nicht verchromt werden, z. T. günstigere Eigenschaften für gewisse Verwendungszwecke mitbringen als Mattnickelschichten. Hierzu gehört z. B. die Anwendung in der Fernmeldetechnik.

## 5.2. Die Theorie der Abscheidung

### 5.2.1. Die Theorie der Glanzbildung

Es sind verschiedene Theorien aufgestellt worden, die zu erklären versuchen, weshalb ein galvanischer Niederschlag glänzend ist. Man muß aber sagen, daß diese Theorien keinesfalls befriedigen können und für eine allgemeine Erklärung nicht ausreichen. Sowohl die Feinstkorntheorie als auch die Texturtheorie haben entscheidende Schwächen.

Neben der Feinstkorntheorie und der Texturtheorie wird noch als dritte Möglichkeit die „Mikroglätte“ angegeben, aber auch diese Theorie scheint keinesfalls allgemein befriedigend zu sein [1].

Eine wichtige Arbeit über die Entstehung des Glanzes liefert Weil [115]. Weil sagt aus, daß der Glanz direkt abhängt von der Oberflächenstruktur der Niederschläge. Abb. 30 zeigt die Beziehung zwischen Glätte und Glanz.

Das Maß der Glätte ist der Teil der Oberfläche, der um nicht mehr als  $0,15 \mu\text{m}$  von einer ebenen Fläche abweicht. Letzteres ist der Wert, der in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt. Er wurde gewählt, weil festgestellt worden war, daß bei spiegelglänzendem Glanznickel keine „Hügel“ höher und kein „Tal“ tiefer als  $0,15 \mu\text{m}$  war. Dieser Wert liegt (in etwa\*) in der Größenordnung des sichtbaren Lichtes.

Dort, wo die niedrigen Werte der Lichtreflexion gemessen werden (s. Abb. 30), ist die Oberflächenstruktur sehr rau. Sie ist relativ grobkörnig, die Kristallebenen sind häufig geneigt.

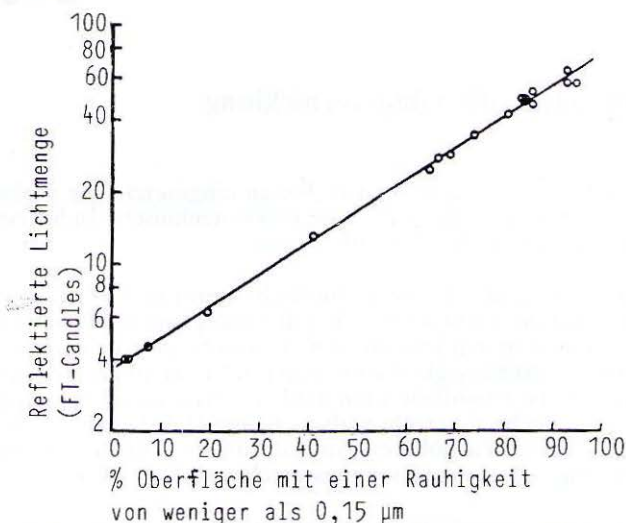


Abb. 30: Beziehung zwischen der reflektierten Lichtmenge (Glanz) und dem Anteil an einer Oberflächenrauigkeit von weniger als  $0,15 \mu\text{m}$ . 10, 7939 Foot-Candles = 1 Lux.  
(nach R. Weil und R. Paquin; J. Electrochem. Soc. 107 (1960) S. 87-91).

\* Anm. d. Verfassers: (Sichtbares Licht  $\sim 0,40 \mu\text{m}$ , am violetten,  $\sim 0,75 \mu\text{m}$ , am roten Ende)

# 7. Die Mattvernicklung

## 7.1. Die Anwendung der Mattvernicklung

Die Anwendung dekorativer, matter Nickelschichten hat sich seit etwas mehr als 10 Jahren erheblich erweitert.

Dabei ist die Mattvernicklung aus zusatzfreien Bädern oder „matt gefahrenen“ Glanznickelbädern mehr und mehr in den Hintergrund getreten.

Es sind spezielle Mattvernicklungselektrolyte für diese dekorative Anwendung entstanden [6]. (S. Kap. 7.5., 7.6., 7.7.)

Natürlich kann man auch für technische Zwecke z. B. im *Watts'*chen Elektrolyten nur mit Netzmittelzusatz mattvernickeln [1], nur hat sich diese Anwendung auch verringert.

Mattnickelschichten mit einem seidig glänzenden oder seidenmatten Aussehen werden heute auf vielen Gebieten eingesetzt, z. B. in der optischen Industrie, der Beschlagindustrie, bei Haushaltsgeräten, Nähmaschinen, Metallmöbeln, Mikrofonen, Brillen, Teilen an Radio- und Fernsehgeräten, in der Waffentechnik, der Automobilindustrie usw.

Im Regelfalle wird die Nickelschicht anschließend verchromt, schwarzverchromt oder auch versilbert, vergoldet, rhodiniert u. a. m.

Zur Messung des Reflexionsgrades von Mattnickelschichten bedient man sich z. Z. unterschiedlicher Methoden. Ein Teil der Anwender setzt die DIN 67530 ein, die an sich zur Glanzbeurteilung von Anstrich- und Kunststoffoberflächen erstellt wurde, während einige andere Anwender nach der ASTM-Norm D-532-62 T vom Juni 1962 verfahren, wobei von Fall zu Fall beliebige interne Sollwerte festgelegt sind. Auch diese Norm ist ansonsten für Lacke, Farben usw. anzuwenden.

Die Einstrahlungswinkel betragen bei DIN 67530 20°, 60° und 85°. Bei der ASTM D-532-62 T wird im Regelfall nach der 20°-Methode gemessen. Die Anwender schreiben im allgemeinen zwischen 30 und 40 „Einheiten“ vor. Insgesamt sind beide Normen nicht sehr voneinander unterschiedlich.

## 7.2. Abscheidung aus Matt-, Halbglanz- und Glanznickelelektrolyten

Völlig zusatzfreie Nickelbäder ergeben matte Niederschläge. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Oberflächenzustand des Grundmaterials mitbestimmend ist für den Mattheitsgrad einer solchen Schicht. Wird z. B. auf hochglänzendem Grund-



material an und für sich mattes Nickel abgeschieden, dann bleibt der Hochglanz bei geringer Dicke der Nickelschicht erhalten und erst allmählich bei zunehmender Schichtdicke nimmt der Glanzgrad ab und die Niederschläge werden bei höheren Schichtdicken endgültig matt. Ist das Grundmaterial von vornherein matt, wird man natürlich bei sehr viel geringeren Schichtdicken bereits den gleichen Mattheitseffekt erzielen.

Es ist gar nicht so einfach, völlig matte und gleichmäßige Nickelschichten zu erzeugen, da ja gerade bei der Vernicklung schon die geringste Spur an Verunreinigungen einen Kornverfeinernden oder aufglänzenden Effekt besitzt. Auch ein hoher pH-Wert kann, da bereits Hydroxid ausfällt, zu einem Aufglänzen der Niederschläge führen (vergl. Kap. 5.2.2.1.).

Außerdem haben ja Stromdichteunterschiede bereits einen Einfluß auf die Struktur des Nickelüberzuges, so daß es häufig an den Rändern, wenn auch nicht zu glänzenden, so doch zu weniger matten Abscheidungen kommt als in Bezirken geringerer Stromdichte. Die anwendbare Stromdichte ist begrenzt. Sie liegt etwa bei  $1-2 \text{ A/dm}^2$ .

Verwendung finden vor allem das *Watts'sche* Bad, z. T. in wesentlich geringer konzentrierter Form, Hochchloridelektrolyte und reine Chloridelektrolyte.

Will man völlig gleichmäßig matte Niederschläge erzielen, dann muß auch die geringste Verunreinigung aus dem Bad ferngehalten werden und häufig kann man nicht einmal Netzmittel zur Porenverhütung zusetzen, weil diese schon einen gewissen Glanzeffekt hervorrufen können. Dies setzt voraus, daß man die entsprechenden Elektrolyte ständig über Aktivkohle filtriert und möglichst kontinuierlich einer sorgfältigen Selektivreinigung unterzieht.

Der Begriff „matt“ ist sehr dehnbar. So fallen auch noch alle milchig weißen, seidig schimmernden Niederschläge unter diesen Begriff.

Solche Niederschläge, die man durch gewisse organische Zusätze erhält, wie sie im Prinzip auch bei der Glanzvernicklung oder Halbglanzvernicklung angewandt werden, machen die Führung des Bades weit einfacher und gewährleisten eine gleichmäßigere Abscheidung des Nickels.

Da eben die Abscheidung die aufgeführten Schwierigkeiten bietet, wird man kaum eine Mattvernicklung durchführen, die nur von der Niederschlagsseite her gesteuert ist. In den weitaus meisten Fällen wird man durch geeignete Vorbearbeitung des Grundmaterials einen gleichmäßigen Effekt sichern, der es gestattet, Elektrolyte mit weitaus größeren Arbeitstoleranzen und weitaus größerer Unempfindlichkeit gegen Stromdichteunterschiede einzusetzen, also z. B. auch Halbglanz- oder Glanznickelelektrolyte.

Zu diesem Zweck wird das Grundmaterial durch mechanische, chemische oder elektrochemische Verfahren entsprechend gleichmäßig vormattiert [2] und mit relativ geringen Nickelschichtdicken versehen, so daß der Mattierungseffekt des Grundmaterials das Erscheinungsbild der Nickelschicht bestimmt.

Bei der Verwendung von matt arbeitenden Elektrolyten erhält man so ein gleichmäßiges, dunkles Matt, bei der Verwendung von Glanznickelelektrolyten in Abhängigkeit von der Glanzmittelkonzentration, d. h. also dem Grad der Aufglänzung, mehr oder weniger glänzende, satinartige Überzüge. Auch hier muß natürlich darauf geachtet werden, daß Glanznickelbäder im Bereich höherer Stromdich-