

# **Realisierung fähiger Prozesse in der Galvanotechnik**

Dissertation zur Erlangung des  
akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Technischen Universität Ilmenau

eingereicht von Master of Science (M.Sc.) Christoph Baumer

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Bund
2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Peter Schaaf
3. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem. Timo Sörgel
4. Gutachter: Dr. Johannes Herrmann

Tag der Einreichung: 13.02.2019

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30.01.2020

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2020000674

"Es war mir immer ein unerträglicher Gedanke, es könne jemand bei der Prüfung eines meiner Erzeugnisse nachweisen, dass ich irgendwie Minderwertiges leiste. Deshalb habe ich stets versucht, nur Arbeit hinauszugeben, die jeder sachlichen Prüfung standhielt, also sozusagen vom Besten das Beste war."

Robert Bosch, 1918, Grundsätze [1]

## **Kurzfassung**

Die vorliegende Dissertation beschreibt eine Systematik wie Methoden aus dem Qualitätsmanagement in der Galvanotechnik eingesetzt werden können, um die geforderten Schichteigenschaften zu jeder Zeit zu gewährleisten. Dazu müssen die Prozessschwankungen möglichst minimiert werden, damit dauerhaft niedrige Fehlerraten sichergestellt werden können.

Die Dissertation ist an die DMAIC-Methode der Six Sigma Philosophie (Define, Measure, Analyze, Improve und Control) angelehnt. In der Definitionsphase werden die grundlegenden Zusammenhänge der Galvanotechnik und der untersuchten Prozesse der Nickel und Nickel-Phosphorabscheidung beschrieben. Als Schlussfolgerung daraus wird die chemische Badzusammensetzung zum Schwerpunkt der Untersuchungen, da diese die Schichteigenschaften wesentlich bestimmt und prozessimmanenten Schwankungen unterliegt.

Ausgehend von der Analyse der Prozessführung und Konzentrationsschwankungen lassen Regeln zur Festlegung von Analyseintervallen und Eingriffsgrenzen zur Steuerung der Prozesse definieren. Diese münden in eine Neukonzipierung der Badführung um die Konzentrationsschwankungen zu minimieren.

Durch Bilanzierung der Reaktionen und Stoffverbräuche werden die komplexen Konzentrationsänderungen makroskopisch durch einfache chemische und physikalische Zusammenhänge beschrieben, um Prozessveränderungen im Voraus zu berechnen. Dazu ist die Ermittlung charakteristischer Kenngrößen, wie Verschleppung, Stromausbeute und Reaktionsumsätze nötig, die mit Hilfe eines numerischen Lösungsverfahrens aus den Prozessdaten gewonnen werden können. Ziel der Simulation der Konzentrationsänderungen ist es, möglichst stationäre Bedingungen in den galvanischen Bädern einzustellen.

In der Kontrollphase werden die beschriebene Systematik und Umsetzung anhand ausgewählter Prozesse überprüft. Die berechneten Prozesskennwerte und Konzentrationsverläufe stimmten mit einer Abweichung von etwa 10% mit den realen Werten überein. In der elektrolytischen und chemischen Nickel-Phosphorabscheidung konnten kurzfristige Prozessfähigkeiten über 2 erreicht werden. Ebenso konnte flankierend mit weiteren Verbesserungen der Ausschussanteil bei der Beschichtung von MID-Bauteilen (molded interconnect devices) innerhalb von 4 Jahren von 3% auf weniger als 0,1% gesenkt werden. Dadurch lässt sich beweisen, dass ein galvanischer Serienprozess die heutigen Forderungen der Industrie erfüllen kann.

## **Abstract**

The present dissertation describes a system how quality management methods can be used in electroplating to guarantee the required coating properties at all times. For this, the process fluctuations must be minimized to ensure consistently low error rates.

The dissertation is based on the DMAIC method of the Six Sigma philosophy (Define, Measure, Analyze, Improve and Control). The definition phase consist a description of the basics of electroplating and the investigated processes of nickel and nickel phosphorus deposition. As a conclusion, the main focus is on the chemical bath composition, because it essentially determines the properties of the coating and is affected by process-immanent fluctuations.

Based on the analysis of the process control and concentration fluctuations new rules for the definition of the analysis intervals and the action control limit were defined. As result there is a redesign of the process control to minimize the concentration fluctuations.

The complex concentration changes are described macroscopically by simple mass balances in order to calculate process changes in advance. This requires the determination of characteristic parameters such as drag-out, current efficiency and reaction losses. By using a non-linear algorithm the simulated concentrations can be fit to the real concentrations, whereby the characteristic parameters are determined. The aim of simulation of concentration fluctuations is to achieve steady conditions in the electroplating baths.

The described systematic and implementation are checked in selected industrial processes. There the calculated process parameters and concentration agree with the real values with a deviation of about 10%. For an electrolytic and a chemical nickel-phosphorus process short-term process capabilities over 2 have been reached. With further improvements it was also possible to reduce the reject rate in the plating of MID parts (molded interconnect devices) from 3% to less than 0.1% within 4 years. This proves that a galvanic series process can meet the industrial demands.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	
2	Grundlagen zum Problemverständnis (Define)	
2.1	Galvanotechnik	10
2.1.1	Der galvanische Prozess	10
2.1.2	Elektrochemische Abscheidung	14
2.1.3	Außenstromlose Abscheidung	19
2.1.4	Modellierung galvanischer Prozesse und Spülvorgänge	23
2.2	Beispiele für galvanische Prozesse	24
2.2.1	Nickel - Abscheidung	25
2.2.2	Elektrolytische Nickel-Phosphor-Abscheidung	26
2.2.3	Außenstromlose Nickel-Phosphor-Abscheidung	27
2.3	Qualitätsmanagement	30
2.3.1	Six Sigma	30
2.3.2	Prozessüberwachung	32
2.3.3	Null-Fehler-Strategie	37
2.3.4	Six Sigma in der Galvanotechnik	39
3	Prozessüberwachung in der Galvanotechnik (Measure)	
3.1	Instandhaltung galvanischer Bäder	42
3.1.1	Verfahrenstechnik	42
3.1.2	Analyse des Elektrolyten	44
3.1.3	Regelkarten und Prozesssteuerung	46
3.2	Prozessfähigkeit in der Galvanik	49
3.2.1	Bewertung einzelner Merkmale	49
3.2.2	Bewertung des Gesamtprozesses	52
4	Konzentrationsschwankungen und deren Auswirkung (Analyze)	
4.1	Ursache niedriger Prozessfähigkeiten	55
4.1.1	Mess- und Prozessschwankungen	55
4.1.2	Trendverlauf von Konzentrationen	58
4.1.3	Modell der Konzentrationsschwankungen	60

4.2	Badführung nach statistischen Kriterien.....	62
4.2.1	Regeln für die Prozesssicherheit .....	62
4.2.2	Regeln für die Prozessfähigkeit.....	69
4.2.1	Regeln für eine einseitige Toleranzgrenze .....	71
5	Realisierung fähiger Prozesse (Improve)	
5.1	Neukonzipierung der Badführung .....	73
5.1.1	Verringerung der Konzentrationsschwankungen und Fehleranfälligkeit.....	73
5.1.2	Bestimmung der Analysenintervalle und Prozessgrenzen .....	77
5.1.3	Stationäre Badführung.....	81
5.2	Berechnung von Konzentrationsverläufen und Prozesskennwerten .....	84
5.2.1	Modell einer Stoff- und Reaktionsbilanz .....	84
5.2.2	Algorithmus zur Lösung der Stoff- und Reaktionsbilanz .....	89
5.2.3	Excel-Vorlage zur Berechnung der Stoff- und Reaktionsbilanz.....	95
6	Auswertung und Ergebnisse (Control)	
6.1	Einführung eines Chemisch-Nickel-Prozess .....	99
6.1.1	Validierung berechneter Prozesskennwerte .....	99
6.1.2	Nutzung von Prozesskennwerten und Konzentrationsverläufen.....	102
6.2	Erfolge bei der Prozessfähigkeit und Schichtqualität.....	105
6.2.1	Elektrolytischer Nickel-Phosphor-Prozess.....	105
6.2.2	Chemisch-Nickel-Prozess .....	107
6.2.3	Gesamt-Prozess .....	109
7	Zusammenfassung und Ausblick	
8	Literaturverzeichnis	
9	Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen	
10	Tabellenverzeichnis	
11	Abbildungsverzeichnis	
12	Anhang	
12.1	Daten für den Beispielprozess eines elektrolytischen Nickelbades.....	128
12.2	Messdaten Nickel in einem elektrolytischen Nickel-Phosphorprozess .....	128
12.3	Herleitung eines Modells zum Konzentrationsverlauf .....	129
12.4	Beispiel eines Gleichungssystems .....	130

12.5	Iterationsalgorithmus .....	130
12.6	Herleitung des maximalen Analysenintervalls .....	135
12.7	Berechnung der Kennwerte für Badführung nach Six Sigma.....	136
12.8	Daten aus Validierung und Produktion eines Chemisch-Nickel-Prozesses.....	137
13	Danksagung	

## 1 Einleitung

Die industrielle Beschichtung in der Großserie erfordert die Gewährleistung stabiler Schichteigenschaften. Als Maß für die Stabilität und Gleichmäßigkeit eines Prozesses gilt die Prozessfähigkeit. Sie wird aus dem Verhältnis von vorgegebener Toleranz zu Streubreite des Prozess gebildet [2]. Geringe Schwankungen im Vergleich zu den Toleranzen eines Prozesses führen zu hohen Prozessfähigkeiten und damit verbunden niedrigen Fehlerraten [3]. Galvanische Prozesse werden aber häufig als nicht fähig bezeichnet [4; 5]. Die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen bedingen einen Stoffumsatz, der zu Schwankungen in der Elektrolytzusammensetzung führt. Aufgrund dieser ständigen Prozessveränderungen kommt es zu Schwankungen in der Qualität der Schicht bis hin zu Nacharbeit oder Ausschuss der Beschichtung. Die Folgen sind hohe Qualitäts- und Prüfkosten, Terminverzögerungen, Unzufriedenheit beim Kunden und ein erhöhter Ressourcenverbrauch. Deshalb wird in der industriellen Fertigung größter Wert auf Strategien zur Minimierung von Prozessschwankungen und der Fehlervermeidung gelegt [6; 7].

In der Galvanotechnik werden entsprechende Philosophien, wie Six Sigma oder Total Quality Management, bisher kaum angewendet oder als vielversprechend angesehen. Ein Grund dafür ist, dass der Beschichtungsprozess eine hohe Komplexität aufweist und von einer Vielzahl prozesseigener und -fremder Faktoren abhängt [8; 9]. Beispiele für erstere sind insbesondere die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Temperatur, Konvektion und Stromdichte während der Beschichtung. Die Geometrie, Reinheit und Rauigkeit der zu beschichteten Werkstücke hat aber ebenso einen Einfluss, wie die Qualität der eingesetzten Chemikalien und Reinheit des vollentmineralisierten Wassers. Diese Diversität in der Galvanotechnik macht es nötig, ein Maximum an Faktoren und Einflüssen hinreichend konstant zu halten, um die geforderte Qualität zu gewährleisten [10].

Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb eine Systematik zur Anwendung und Sicherstellung der Prozessfähigkeit von galvanischen Verfahren entwickelt werden. Die Vorgehensweise lehnt sich dabei an die DMAIC-Methode der Six Sigma Philosophie an (Kapitel 2.3.1). Diese beinhaltet fünf Schritte (Define, Measure, Analyze, Improve und Control), die sich in den Kapiteln 2 - 6 widerspiegeln. In der ersten Phase (Define) gilt es die entscheidenden Einflüsse auf die Eigenschaften und Qualität der Beschichtung zu identifizieren. Diese leiten sich aus den elektrochemischen Grundlagen, dem Prozessverständnis und nicht zuletzt den Anforderungen ab. Danach müssen die Einflüsse und dazugehörigen Schwankungen quantitativ ermittelt werden (Measure), um anschließend im Schritt Analyze die Ursache der Schwankungen aus den ermittelten Daten zu eruieren. In der Phase Improve werden aus den gewonnen Erkenntnissen Maßnahmen zur Verringerung der Schwankungen abgeleitet und umgesetzt deren Wirksamkeit im Schritt Control überprüft wird.

Als Ergebnis der Definitionsphase (Define) wird die Konzentration der Badbestandteile als bedeutendstes Merkmal erachtet, da diese den Prozess wesentlich bestimmt und gleichzeitig prozessbedingten Schwankungen unterworfen ist.

Im Zentrum der Betrachtung steht deshalb die Badführung in der Galvanotechnik hinsichtlich der chemische Zusammensetzung der Bäder und der im Laufe der Produktion auftretenden Veränderungen. Durch ein Modell zur Abschätzung der Schwankungen (Measure) lassen sich die Besonderheiten der Prozesse in der Galvanotechnik aufzeigen und Regeln für eine prozessfähige Badführung ableiten. Nachteilig sind vor allem die niedrigen Analysenfrequenzen, infolge deren nur eine geringe Anzahl an Messwerten vorliegt, und die prozessbedingten Konzentrationsänderungen, die einen Trendverlauf in den Messwerten verursachen (Analyse). Zur Stabilisierung der Prozesse und Verbesserung der Fähigkeiten fließen sowohl praktische als auch theoretische Erkenntnisse in die Analyse ein.

Ein Modell zur Bilanzierung der Reaktionen und Stoffverbräuche soll helfen, die komplexen Konzentrationsänderungen makroskopisch durch einfache chemische und physikalische Zusammenhänge zu beschreiben. Durch die Aufnahme von Prozessdaten, wie Chemiezugaben, Ladungsmengen und sonstige Korrekturmaßnahmen können charakteristische Kenngrößen des Prozesses mit Hilfe eines numerischen Lösungsverfahrens bestimmt werden. Eingesetzt wird dazu das Verfahren des Simulated Annealing, welches die physikalischen Vorgänge beim Abkühlen einer Schmelze auf die Grundidee des Optimierungsalgorithmus überträgt. Durch die Kenntnis der charakteristischen Kenngrößen, wie Verschleppung, Stromausbeute oder Legierungsgehalt, lassen sich Maßnahmen bestimmen, um die Konzentrationsschwankungen zu nivellieren (Improve). Ziel ist es, möglichst stationäre Bedingungen in den galvanischen Bädern einzustellen. Dies ist die Grundlage für eine stetige Gewährleistung der Schichteigenschaften und einen fähigen Beschichtungsprozess, dessen Ausschussquote nur noch im Bereich weniger ppm liegen darf.

Die gewonnenen Erkenntnisse gilt es, in der Praxis umzusetzen und ihre Wirkung entsprechend zu überprüfen (Control). Als Beispielprozesse wurden die Nickel-Abscheidung und Nickel-Phosphor-Legierungsabscheidung gewählt. Im industriellen Maßstab sollen hier die Methoden angewendet und getestet werden, mit dem Ziel, eine deutliche Steigerung der Prozessfähigkeit und eine signifikante Verringerung von Fehlern zu erreichen. Die praktische Arbeit dient sowohl der Kontrolle als auch der Weiterentwicklung des Modells. Die gesammelten Erkenntnisse sollen anschließend verallgemeinert und auf weitere Verfahren übertragen werden.

Ziel der Arbeit ist es, einen Beitrag zum Prozessverständnis und der Fehlervermeidung in der Galvanotechnik zu leisten und so die Wettbewerbsfähigkeit im Vergleich zu anderen Technologien zu stärken. Intuition, Erfahrungen und Heuristik sollen durch wissenschaftliches Vorgehen ersetzt werden, um die bisher tendenziell handwerklichen Prozesse in industrielle, automatisierbare Abläufe zu überführen. Dazu werden verschiedene wissenschaftliche Disziplinen – angefangen von der Elektrochemie über die Statistik, das Lösen differentieller Gleichungssysteme mittels Näherungsverfahren und die Programmierung von Algorithmen für die Simulation bis hin zum Thema des Qualitätsmanagement – mit der praktischen Galvanotechnik verbunden.

## 2 Grundlagen zum Problemverständnis (Define)

### 2.1 Galvanotechnik

Die galvanischen Verfahren gehören zu den Beschichtungen im Bereich der Oberflächentechnik. Sie umfassen sowohl elektrochemische als auch rein chemische Verfahren zur Herstellung metallischer Überzüge. Die Beschichtung soll die Eigenschaften des Grundmaterials verbessern, neue Eigenschaften hinzufügen oder die Oberfläche schützen. Die Anwendungen sind vielfältig, angefangen von verzinkten Stahlteilen im Automotive-Bereich, über metallisierte Armaturen in der Sanitärtechnik und veredelten Schmuckteilen bis hin zur Beschichtung elektronischer Bauteile. Auch in der Mikrosystemtechnik werden galvanische Verfahren angewendet. Die Galvanotechnik steht meist am Ende der Fertigungskette und vollendet die Eigenschaften der Werkstücke und Bauteile. Sie ist deshalb eine Schlüsseltechnologie unserer Zeit [11].

#### 2.1.1 Der galvanische Prozess

Als Unternehmen oder Unternehmensbereich ist es die Aufgabe der Galvanik verschiedenste Produkte zu beschichten. Dies können ganze Bauteile, Halbzeug, einzelne Werkstücke oder Massenartikel sein. Die Vielfalt der zu beschichtenden Teile auf einer Anlage wird als Produktmix bezeichnet. Dieser kann von einem einzigen Produkt bis hin zu tausenden verschiedener Produkten variieren, wobei sich aber die Anforderungen und Prozessabläufe ähneln.

Die Handhabung als Schüttgut ist die häufigste, weil wirtschaftlichste Verfahrensweise. Eine große Anzahl von Teilen wird dazu in einer Trommel (Abbildung 1 oben rechts), Glocke oder Vibrationseinheit geschüttet und gemeinsam durch die Anlage bewegt. Da nicht jedes Teil einzeln in die Hand genommen werden muss, werden Zeit und Ressourcen gespart. Allerdings entstehen durch die gleichzeitige Beschichtung vieler Teile größere Schwankungen in den Schichteigenschaften. Weiterhin können durch das Handling der Teile mechanische Beschädigungen und Kratzer entstehen, weshalb die Beschichtungen weniger gut für optische Anwendungen geeignet sind.

In der Durchlaufgalvanik werden Halbzeuge wie Drähte, Profile oder gestanzte Bauteile, die über Stege mit einem Grundband verbunden sind, beschichtet (Abbildung 1 unten). Die Ware durchläuft dabei kontinuierlich die Prozessbäder. Die Durchlaufgeschwindigkeiten sind möglichst hoch, wodurch sich kurze Expositionszeiten in den Bädern ergeben. Die Elektrolyte sind auf sehr hohe Abscheideraten ausgelegt, um trotz der hohen Geschwindigkeiten von bis zu 30 m/min eine ausreichende Schichtdicke zu gewährleisten. Als Band werden hauptsächlich elektronische Kontakte und Stecker beschichtet. Neben dem hohen Durchsatz kann dabei auch selektiv beschichtet werden, wodurch Ressourcen und insbesondere, die in der Elektrotechnik eingesetzten Edelmetalle eingespart werden.

Als Gestellware werden Bauteile mit hohen Anforderungen oder komplizierten Geometrien beschichtet. Die Teile werden dabei händisch oder maschinell auf das Gestell aufgesteckt, weshalb der Aufwand deutlich höher als bei der Beschichtung in der Trommel ist.

Dafür ermöglicht diese Verfahrensweise eine hohe Schichtqualität und geringere Schwankungen innerhalb der Fertigung (Abbildung 1 oben links).

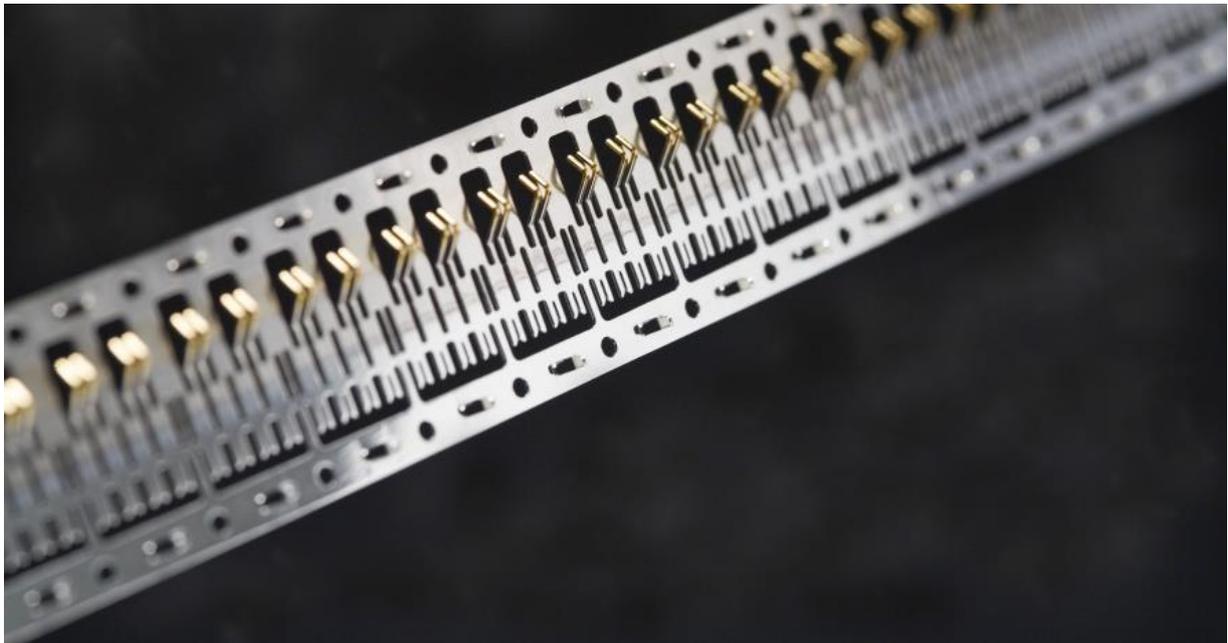


Abbildung 1: Gestell-, Trommel- [12] und Bandgalvanik [13]

Die einzelnen Prozessschritte erfolgen in Wannen oder Zellen, welche das Prozessbad bzw. den Elektrolyten enthalten. Grundsätzlich besteht der Prozess aus drei Abschnitten:

#### Reinigung der zu beschichtenden Oberfläche

Die Vorbehandlung ist für die spätere Funktionalität und Qualität der Schicht von hoher Bedeutung. Je nach Art der Verunreinigungen gibt es verschiedene Möglichkeiten, diese zu entfernen. Fette und Öle werden in einem Entfettungsbad durch Hydrolyse der langkettigen Estergruppen verseift. Die entstehenden Alkohole und Carbonsäuresalze sind wasserlöslich und bleiben im Bad zurück.

Zusätzlich können Tenside, Dispergatoren und Komplexbildner eingesetzt werden, um die Benetzung zu verbessern und die Fette von der Oberfläche zu entfernen. Durch Elektrolyse kann die Wirkung der Entfettung verstärkt werden, da die einsetzende Gasentwicklung die Reinigungswirkung unterstützt. Teilweise werden auch organische Lösungsmittel eingesetzt. Zur Entfernung anorganischer Verunreinigungen (hauptsächlich Oxide und andere Korrosionsprodukte) werden Beizen verwendet. Diese nichtoxidierenden Säuren lösen Oxide und bewirken durch die Entwicklung von Wasserstoff an der Oberfläche ebenfalls ein Absprengen der Verunreinigungen.

### Vorbeschichtung

Für die Beschichtung der meisten Materialien ist es zunächst nötig, eine Vorschicht aufzubringen. Diese soll die Haftfestigkeit zwischen dem Substrat und der eigentlichen Schicht verbessern und richtet sich deshalb nach dem zu beschichtenden Grundmaterial. Eingesetzt werden Elektrolyte mit niedrigen Metallkonzentrationen und kurze Beschichtungszeiten. In der Regel ist es ausreichend, wenn die Oberfläche des Werkstückes vollständig bedeckt ist. Weiterhin kann durch den Einsatz von Vorbädern verhindert werden, dass noch auf den Teilen vorhandene Verunreinigungen in die folgenden Prozessschritte gelangen. Die Vorbäder sind in der Regel günstiger und werden häufiger erneuert als die Hauptbäder, in denen die Beschichtung bis zur Endschichtdicke erfolgt.

### Funktionsschicht

Die Abscheidung der Funktionsschicht oder auch -schichten richtet sich nach den Anwendungen. Die Elektrolyte sind teilweise speziell auf das jeweilige Produkt angepasst. In der Regel werden höhere Stromdichten und Abscheideraten als bei der Vorschicht verwendet, um einen hohen Durchsatz zu gewährleisten. Deshalb sind die Konzentrationen in diesen Prozessbädern meist höher und die Zusammensetzung insgesamt deutlich komplexer.

### Spülen

Zwischen den Prozessbädern gibt es mehrere Spülen mit vollentmineralisiertem Wasser, die das Eintragen von Elektrolyt des vorherigen Schrittes in den nächsten Schritt verhindern sollen. Aufgrund der Geometrie der Bauteile, der Kapillarwirkung und der Oberflächenspannung des Elektrolyten bleiben immer Flüssigkeitsreste an einem Bauteil haften. In den Spülen soll der anhaftende Elektrolyt soweit verdünnt werden, sodass keine Beeinträchtigung der nachfolgenden Prozesse stattfindet. Dieses Phänomen der Verschleppung ist besonders bei der Galvanisierung von schöpfenden Teilen und Massenware entscheidend, da hier große Mengen von Elektrolyt verschleppt werden können. Übliche Verschleppungswerte liegen in Gestellanlagen bei 20-200 ml/m<sup>2</sup> und 100-400 ml/m<sup>2</sup> bei Trommelprozessen [11; 14; 15].

Der Elektrolyt selbst besteht aus dissoziierten Ionen, die sich in einem Lösungsmittel befinden und als Ladungsträger dienen. Bei den meisten Anwendungen werden wässrige Lösungen eingesetzt. Im Elektrolyten herrscht Ladungsneutralität, folglich ist die Summe der Ladungen aller positiven Ionen gleich der Summe der Ladungen aller negativen Ionen [16]:

$$\sum_{i=1}^k z_i n_i + \sum_{i=1}^l z_i n_i = 0 \quad (2-1)$$

$k$  – Anzahl positiv geladenen Spezies  
 $n_i$  – Stoffmenge der Spezies  $i$

$l$  – Anzahl negativ geladenen Spezies  
 $z_i$  – Ionenwertigkeit der Spezies  $i$

Die Beschichtung erfolgt durch eine elektrochemische Reaktion, die immer mit einem Austausch von Ladungen verbunden ist. Metallionen aus dem Elektrolyten nehmen Elektronen auf und werden reduziert:



$Me^{z+}$  – Metallion

$Me$  – Metallatom

$z$  – Anzahl ausgetauschter Elektronen/Ionenwertigkeit

$e^{-}$  – Elektron

Die entstehenden Atome werden an der Oberfläche des Werkstückes adsorbiert und bilden erste Kristalle. Diese wachsen durch die Anlagerung weiterer reduzierter Metallionen, sodass sich nach einer entsprechenden Beschichtungszeit eine geschlossene Schicht bildet. Je nach Verfahren ist die Triebkraft für die Reduktion der Metallionen eine Potentialdifferenz hervorgerufen durch eine äußere Stromquelle (elektrochemische Abscheidung – Kapitel 2.1.2) oder eine parallel zur Abscheidung verlaufende Oxidationsreaktion (chemische Abscheidung – Kapitel 2.1.3).

Neben dem Elektrolyten haben auch die Infrastruktur und Peripherie einen bedeutenden Einfluss auf den Beschichtungsprozess. So wird jedes Prozessbad üblicherweise kontinuierlich gefiltert, um Schmutz und Partikel aus dem Bad zu entfernen. Zusätzlich hat die Bewegung des Bades einen positiven Effekt auf den Prozess (Kapitel 2.1.2). Je nach Fertigungsweise gibt es verschiedene Aspekte, die zu berücksichtigen sind. In der Trommelgalvanik entscheidet die Maschenweite und Umdrehungsgeschwindigkeit über den Austausch des Elektrolyten zwischen dem Trommelinneren und dem Bereich außerhalb der Trommel. Die Bandgalvanik erreicht aufgrund der Bewegung des Bandes durch Anlage eine hohe Relativbewegung zwischen den Teilen und dem Elektrolyten. In der Gestellgalvanik wird die Ware häufig translatorisch oder rotierend bewegt. Bei den elektrochemischen Verfahren ist dabei auch die Ausrichtung des Gestells und der Ware im elektrischen Feld entscheidend.

### 2.1.2 Elektrochemische Abscheidung

Bei den meisten Verfahren in der Galvanotechnik wird eine Stromquelle eingesetzt, welche die für die Beschichtung nötige elektrische Energie bereitstellt. Beschichtet werden können somit nur elektrisch leitfähige Materialien. Das Werkstück wird mit dem Minuspol der Stromquelle verbunden, sodass ein negatives Potential aufgeprägt wird. Es wird deshalb auch als Kathode bezeichnet. Auf der anderen Seite befindet sich die Anode, die positiv aufgeladen wird. Für die Beschichtung müssen sich beide Elektroden im Elektrolyten befinden, wodurch ein geschlossener Stromkreis entsteht. Zwischen den beiden Elektroden bildet sich ein elektrisches Feld aus. Aufgrund des negativen Potentials an der Kathode werden Metallionen reduziert, das heißt sie nehmen Elektronen auf. Die Stoffmenge der entstehenden Metallatome ist direkt proportional zur ausgetauschten Ladungsmenge geteilt durch die Wertigkeit der reduzierten Ionen. Die Proportionalitätskonstante ist nach Faraday benannt, der diesen Zusammenhang 1833 formulierte [17]:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{j \cdot A \cdot t}{z \cdot F} \quad (2-3)$$

$m$  – abgeschiedene Masse des Metalls

$M$  – Molare Masse des Metalls

$Q$  – geflossene Ladungsmenge

$F$  – Faradaykonstante ( $96485 \frac{C}{mol}$ )

$j$  – Stromdichte

$A$  – beschichtete Fläche

$t$  – Expositionszeit

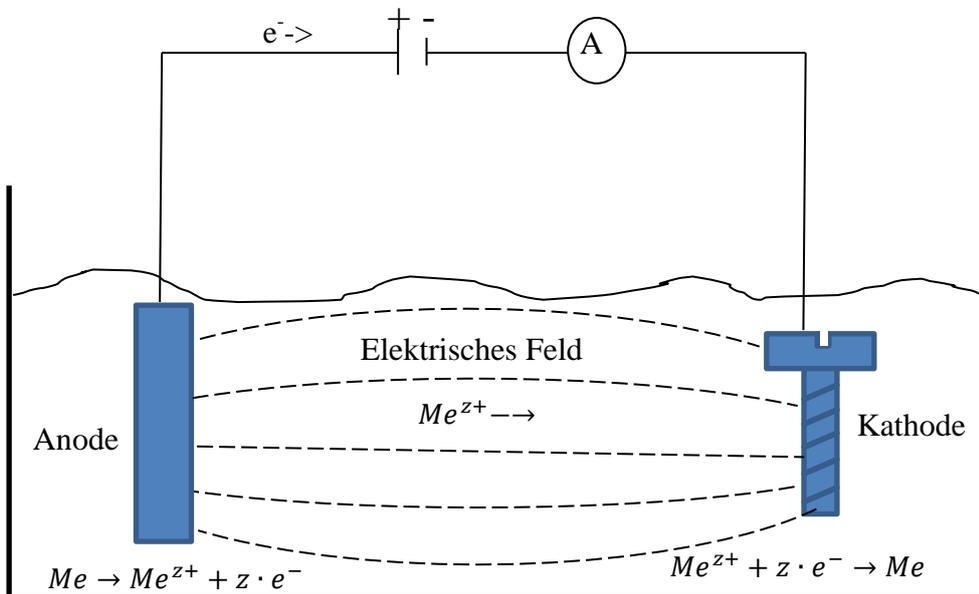


Abbildung 2: Schema einer elektrochemischen Zelle

Häufig treten neben der Metallabscheidung weitere Reduktionsreaktionen auf, die ebenfalls Elektronen verbrauchen, und deshalb die Effizienz der Metallabscheidung reduzieren. Da dies besonders für die elektrochemische Abscheidung von Bedeutung ist, wird zusätzlich eine Stromausbeute eingeführt.

Diese stellt das Verhältnis zwischen der für die Metallreduktion genutzten Ladung zur Gesamtmenge der geflossenen Ladung dar:

$$\gamma = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot j \cdot A \cdot t} \quad (2-4)$$

$\gamma$  – Stromausbeute

Neben der Stromausbeute ist die Geschwindigkeit der Reaktion eine entscheidende Größe für den Beschichtungsprozess. Der Stromfluss und damit die Geschwindigkeit der Reduktion wird zunächst von der Spannung bestimmt, die an der Kathode anliegt. Die äußere Stromquelle verschiebt das Potential der Elektrode aus einem Gleichgewichtszustand  $E_{eq}$  zu einem Potential  $E$ . Die Differenz  $E - E_0$  wird als Überspannung  $\eta$  bezeichnet.

Im Gleichgewicht sind die Reduktion und Oxidation der Metallionen an der Elektrode gleich schnell, sodass kein Stoffumsatz stattfindet. Dieser Zustand ist durch das Nernst-Potential gekennzeichnet:

$$E_{eq} = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{k_{Red}^0}{k_{Ox}^0} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{c_{Me^{z+}}}{c_{Me}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Me^{z+}}}{c_{Me}} \quad (2-5)$$

$E_{eq}$  – Gleichgewichtspotential  
 $E^0$  – Standardelektrodenpotential (tabelliert)  
 $c_{Me/Me^{z+}}$  – Konzentration der Metallatome/Metallionen  
 $k_{Red/Ox}^0$  – Geschwindigkeitskonstante der Reduktion/Oxidation unter Normbedingungen  
 $R$  – Universelle Gaskonstante ( $8,314 \frac{J}{K \cdot mol}$ )  
 $T$  – absolute Temperatur

Bei der Beschichtung wird durch die negative Überspannung an der Kathode die Aktivierungsenergie der Metallabscheidung/Reduktion erniedrigt. Gleichzeitig wird die Aktivierungsenergie der Metallauflösung/Oxidation erhöht. Dadurch kommt es zu einem Stoffumsatz an der Kathode. Die Metallionen nehmen Elektronen auf, die von der äußeren Stromquelle nachgeliefert werden. Der Elektronenfluss ist entsprechend dem Faradayschen Gesetz (2-3) proportional zur Menge der reduzierten Ionen. Die Stromdichte  $j(\eta)$  als Funktion der Überspannung ergibt sich dabei aus der Differenz der Ladungsströme beider Teilreaktionen an der Elektrode [17]:

$$j_D(\eta) = zFv_{Ox} - zFv_{Red} = j_0 \left[ \frac{c_{S,Me}}{c_{0,Me}} \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \frac{c_{S,Me^{z+}}}{c_{0,Me^{z+}}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2-6)$$

$v_{Red/Ox}$  – Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion/Oxidation  
 $c_{S,Me/Me^{z+}}$  – Konzentration der Metallatome/Metallionen an der Elektrode

$c_{Me/Me^{z+}}^0$  – Konzentration im Gleichgewicht/ im Elektrolytinneren  
 $j_0$  – Austauschstromdichte

Die Austauschstromdichte  $j_0$  beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeiten im Gleichgewicht, wenn Reduktion und Oxidation gleichschnell ablaufen. Der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  gibt an, wie stark sich die Überspannung auf die Änderungen der Aktivierungsenergien auswirkt. Beachtet werden muss, dass im Gleichgewichtszustand die Konzentration der Spezies an der Elektrodenoberfläche gleich der Konzentration im Inneren des Elektrolyten entfernt von der Elektrode ist. Sobald an der Elektrode aber ein Stoffumsatz stattfindet, ändert sich die Konzentration und entspricht nicht mehr dem Wert im Inneren des Elektrolyten. Der Konzentrationsgradient bewirkt die Diffusion von Metallionen aus dem Elektrolytinneren zur Kathode.

Dadurch wird der Verbrauch an Metallionen infolge der Abscheidung ausgeglichen. Es können nicht mehr Metallionen reduziert werden, als durch Diffusion an die Kathode gelangen. Der maximale Diffusionsstrom, auch als Diffusionsgrenzstrom bezeichnet, lässt sich aus dem ersten Fickschen Gesetz (2-7) ableiten:

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i \quad (2-7)$$

$$\vec{j}_{gr} = zFD_{Me^{z+}} \nabla c_{Me^{z+}} = zFD_{Me^{z+}} \frac{c_{0,Me^{z+}} - c_{s,Me^{z+}}}{\sigma_N} = zFD \frac{c_{0,Me^{z+}}}{\sigma_N} \vec{e} \quad (2-8)$$

$\vec{J}_i$ – Teilchenstromdichte	$\vec{j}_{gr}$ – kathodische Grenzstromdichte
$D$ – Diffusionskoeffizient	$\nabla c$ – Konzentrationsgradient
$c_{s,Me^{z+}}$ – Konzentration an Elektrodenoberfläche	$\sigma_N$ – Nernstsche Diffusionsschichtdicke
$\vec{e}$ – Einheitsvektor orthogonal zur Elektrodenoberfläche	

Die Nernstsche Diffusionsschichtdicke beschreibt dabei den Bereich vor der Elektrode, in dem der Stofftransport hauptsächlich auf Diffusion beruht. Sie liegt im Bereich von 0,1  $\mu\text{m}$  bis zu 100  $\mu\text{m}$ . Um die Grenzstromdichte zu vergrößern, kann die Metallionenkonzentration im Elektrolyten vergrößert oder die Nernstsche Diffusionsschichtdicke verringert werden. So können Strömungen im Elektrolyten erzeugt werden, wodurch ein Stofftransport infolge der Konvektion entsteht. Der Bereich der Nernstschen Diffusionsschicht wird von der Art und Stärke der Strömung bestimmt, kann aber nicht bis auf null gesenkt werden. Infolge von Reibung ruht der Elektrolyt direkt vor der Oberfläche immer. Aus diesem Grund bleibt der Diffusionsgrenzstrom der limitierende Faktor für die Abscheidung der entsprechenden Metallionen. Durch Einsetzen des Grenzstromes in die konzentrationsabhängige Butler-Volmer-Gleichung (2-6) ergibt sich die Strom-Potential-Charakteristik der Metallabscheidung unter Einfluss des Durchtritt durch die elektrolytische Doppelschicht und der Diffusion infolge der Verarmung der Metallionen vor der Elektrode [16]:

$$j(\eta) = \frac{j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]}{1 + \frac{j_0}{j_{gr,anod}} \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \frac{j_0}{j_{gr,kath}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right)} \quad (2-9)$$

Im Bereich kleiner Überspannungen liegt ein ohmsches Verhalten vor, mit zunehmendem Potential steigt die Stromdichte proportional an. Der Anstieg der Stromdichte-Potentialkurve in diesem Bereich entspricht dem Kehrwert des Durchtrittswiderstandes  $R_D$ . Bei Erhöhung der Polarisierung wird eine der beiden Teilreaktionen dominierend, die Gegenreaktion kann folglich ab einer Überspannung von etwa 50 mV vernachlässigt werden. Im Falle eines Grenzstromes flacht sich der Anstieg der Stromdichte im weiteren Verlauf deutlich ab und nähert sich asymptotisch der Grenzstromdichte, wie in Abbildung 3 für die Reduktion beispielhaft dargestellt ist.

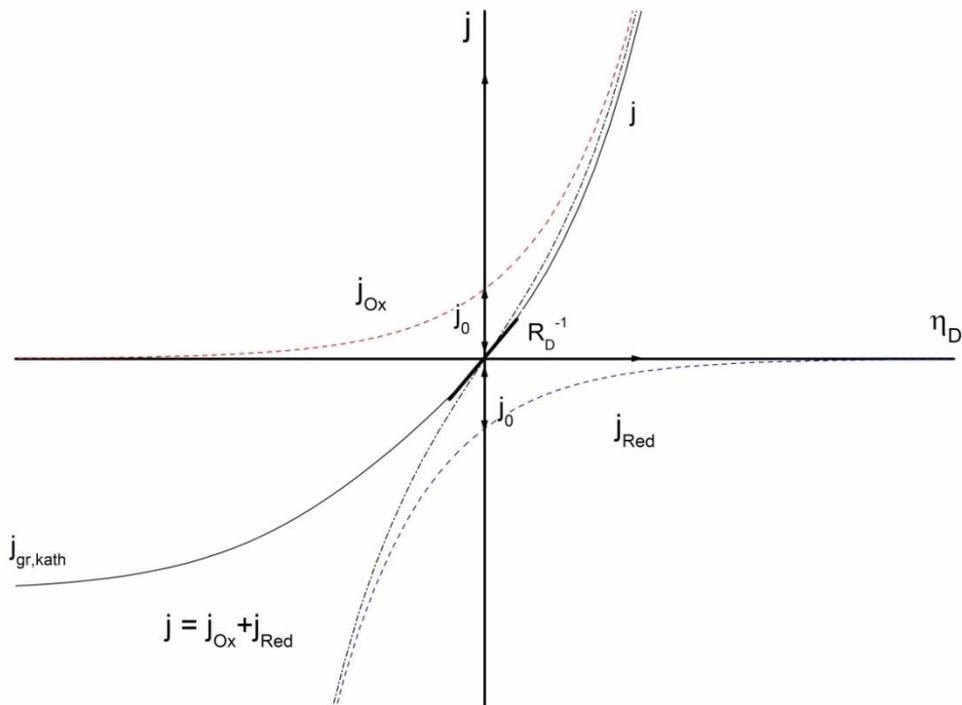


Abbildung 3: Strom-Potential-Charakteristik an einer Elektrode mit kathodischem Grenzstrom und Austauschstromdichte  $j_0$

In der Praxis werden Abscheidungen im Bereich des Grenzstromes nicht angewendet, da durch die sofortige Reduktion der ankommenden Metallionen nicht ausreichend Zeit zur Bildung einer haftfesten Schicht gegeben ist. Grund sind die zwei parallelen Effekte bei der Elektrokristallisation: die Keimbildung und das Kristallwachstum.

Keime sind Ansammlungen von an der Oberfläche adsorbierten Atomen. Man unterscheidet null- bis dreidimensionale Keime, je nachdem wo sie sich auf der Oberfläche befinden. Unter nulldimensionale Keime versteht man Ionen, die direkt im Bereich Wachstumsfront reduziert werden und sich dort anlagern.



Bei 100% Streufähigkeit ist die Schichtdicke über das gesamte Bauteil gleich. Beeinflussen lässt sich die Streufähigkeit durch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten. Zum einen sollte der Elektrolyt eine möglichst hohe spezifische Leitfähigkeit besitzen.

Hierzu werden Leitsalze eingesetzt, die im Elektrolyten dissoziieren, wodurch zusätzliche Ladungsträger vorliegen und die Leitfähigkeit erhöht wird. Zum anderen kann der Anteil des Ohmschen Spannungsverlustes an der Gesamtüberspannung verringert werden, in dem zusätzliche Überspannungen generiert werden [18]:

$$U = \eta = \eta_D + \eta_d + \eta_\Omega + \eta_R \quad (2-11)$$

$\eta_D$  – Durchtrittsüberspannung

$\eta_d$  – Diffusionsüberspannung

$\eta_\Omega$  – Ohmscher Spannungsabfall

$\eta_R$  – Reaktionsüberspannung

Dies ist durch die Komplexierung der Metallionen möglich, wodurch vor der Reduktion zunächst das Metallion aus dem Komplex gelöst werden und zusätzliche Energie/Spannung benötigt wird. Diese zusätzliche Reaktionsüberspannung verringert den Einfluss des Ohmschen Widerstandes, sodass sich die Schichtdicken angleichen [18].

Auch im mikroskopischen Bereich kann durch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten eine Angleichung von Spitzen und Tälern erreicht werden. Dazu werden Zusätze verwendet, die an der Oberfläche adsorbiert werden und das Schichtwachstum inhibieren. Es ist sogar möglich die Abscheidung an Spitzen ganz zu verhindern, sodass erst die Täler aufgefüllt werden. Man spricht von einer echten Einebnung der Oberfläche, die die Rauigkeit deutlich mindert.

Ebenso lässt sich der Glanz von metallischen Schichten durch Zusätze verstärken, indem Unebenheiten im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ausgeglichen werden. Zusätzlich muss sich die Kristallstruktur parallel zur Oberfläche ausbilden. Auch dies kann durch Zusätze erreicht werden. Die Effekte sind dabei hauptsächlich von der Art der Zusätze und ihrer Konzentration abhängig. Da sie auf der Oberfläche wirken, reichen schon geringe Mengen dieser Substanzen im Elektrolyten aus, um die Schichteigenschaften und -qualität maßgeblich zu beeinflussen.

### 2.1.3 Außenstromlose Abscheidung

Neben den elektrochemischen Verfahren gibt es Verfahren, die ohne eine äußere Stromquelle arbeiten. Die außenstromlose Abscheidung besteht dabei aus zwei Teilreaktionen. Die Triebkraft der Abscheidung ist eine Potentialdifferenz zwischen dem abzuscheidenden Metall und einem Reduktionsmittel:

$$Me^{z+} + z_{Me^{z+}} \cdot e^{-} \rightleftharpoons Me \quad E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{z_{Me^{z+}}F} \ln \frac{c_{Me^{z+}}}{c_{Me}} \quad (2-12)$$

$$Red \rightleftharpoons Ox + ze^{-} \quad E_{Red/Ox} = E_{Red/Ox}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (2-13)$$

*Red* – Reduktionsmittel

*Ox* – korrespondierendes Oxidationsmittel

Die Oberfläche des Werkstückes fungiert als Katalysator für die Oxidation des Reduktionsmittels. Durch die Mischpotentialtheorie lassen die Verhältnisse bei der chemischen Abscheidung verdeutlichen [22; 23]. Jede der beiden Teilreaktionen besitzt eine eigene Strom-Potential-Charakteristik nach Gleichung (2-9). Diese überlagern sich am Werkstück in der Weise, dass die bei der Oxidation des Reduktionsmittels freiwerdenden Elektronen nicht mehr für die Rückreaktion (Reduktion des korrespondierenden Oxidationsmittels) zur Verfügung stehen, sondern größtenteils in die Reduktion des Metalls fließen. Umgekehrt findet kaum noch eine Oxidation der Metallatome der Oberfläche statt. Aus diesem Grund ist es ausreichend, den kathodischen Ast der Metallabscheidung und den anodischen Ast der Oxidation des Reduktionsmittels zu betrachten:

$$j_{Red} = \frac{j_{0,Red} \exp(\beta_{Red}(E - E_{Red/Ox}^0))}{1 + \frac{j_{0,Red}}{j_{gr,anod,Red}} \exp(\beta_{Red}\eta)} \quad (2-14)$$

$$j_{Me} = \frac{j_{0,Me} \exp(-\beta_{Me}(E - E_{Me^{z+}/Me}^0))}{1 + \frac{j_{0,Me}}{j_{gr,kath,Me}} \exp(\beta_{Me}\eta)} \quad (2-15)$$

$j_{Red/Me}$  – Stromdichte des Metalls/ des Reduktionsmittels

$j_{0,Red/Me}$  – Austauschstromdichte

$j_{gr,kath,Me}$  – kathodische Grenzstromdichte des Metalls

$j_{gr,anod,Red}$  – anodische Grenzstromdichte des Reduktionsmittel

$\beta_{Red}$  – anodischer Tafelfaktor des Reduktionsmittel

$\beta_{Me}$  – kathodischer Tafelfaktor des Metalls

Zur Vereinfachung wird weiterhin der Tafelfaktor eingeführt, der auf Arbeiten von Julius Tafel zur kathodischen Wasserstoffentwicklung zurückgeht:

$$\beta_{Red} = \frac{\alpha_{Red} z_{Red} F (E - E_{Red/Ox}^0)}{RT} \quad (2-16)$$

$$\beta_{Me} = \frac{(1 - \alpha_{Me}) z_{Me^{z+}} F (E - E_{Me^{z+}/Me}^0)}{RT} \quad (2-17)$$

Es werden genauso viele Elektronen verbraucht, wie gebildet werden. Folglich stellt sich am Werkstück das Potential ein, bei dem die kathodische (negative) Stromdichte des Metalls gleich der anodischen (positiven) Stromdichte des Reduktionsmittels ist (Abbildung 4). Der Einfluss der Diffusion wird zunächst vernachlässigt:

$$j_M = j_{0,Red} \exp(\beta_{Red}(E_M - E_{Red/Ox}^0)) = j_{0,Me} \exp(-\beta_{Me}(E_M - E_{Me^{z+}/Me}^0)) \quad (2-18)$$

$j_M$  – Stromdichte am Mischpotential

$E_M$  – Mischpotential

Das sich einstellende Potential wird als Mischpotential bezeichnet und liegt zwingend zwischen den Gleichgewichtspotentialen der beiden Einzelreaktionen.

$$E_M = \frac{\ln \frac{j_{0,Me}}{j_{0,Red}} + \beta_{Red} E_{Red/Ox}^0 + \beta_{Me} E_{Me^{z+}/Me}^0}{\beta_{Red} + \beta_{Me}} \quad (2-19)$$

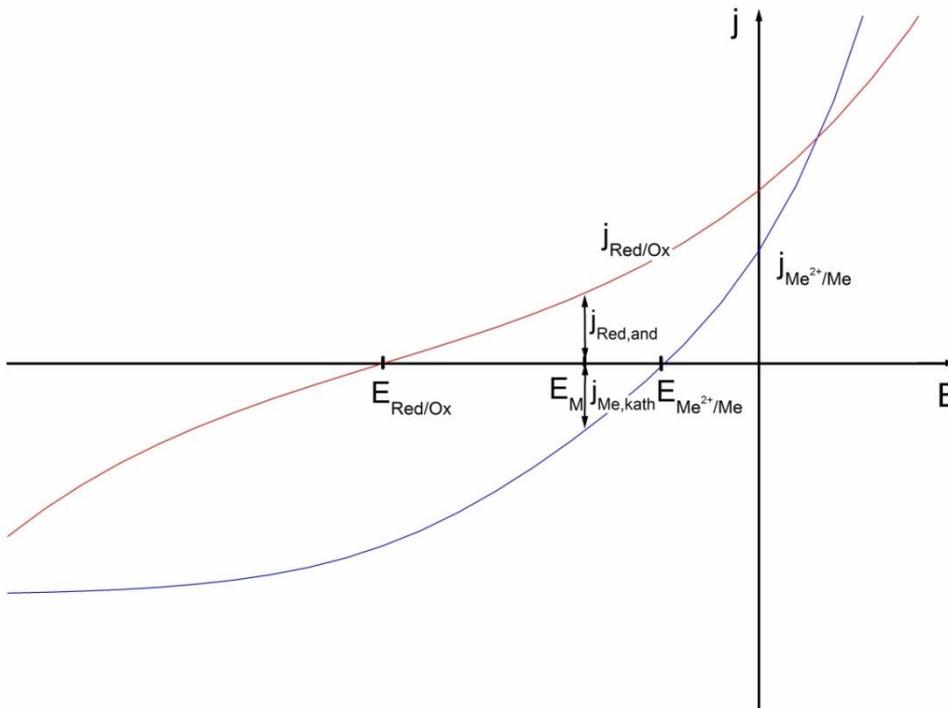


Abbildung 4: Strom-Potential-Charakteristik bei der chemischen Reaktion (Mischpotentialtheorie)

Nach außen hin gibt es keinen Stromfluss, doch innerhalb des Werkstückes fließen die Elektronen von der Oxidation des Reduktionsmittels in die Reduktionreaktion der Metallionen. Die Stromdichte beim Mischpotential  $j_M$  ist nach dem Faradayschen Gesetz (2-3) direkt proportional zur abgeschiedenen Menge an Metallionen:

$$j_M = j_{0,Red} \ln \left( \frac{j_{0,Me}}{j_{0,Red}} \right)^{\frac{\beta_{Red}}{\beta_{Red} + \beta_{Me}}} \exp \left( \frac{\beta_{Red}^2 E_{Red/Ox}^0 + \beta_{Red} \beta_{Me} E_{Me^{z+}/Me}^0}{\beta_{Red} + \beta_{Me}} - \beta_{Red} E_{Red/Ox}^0 \right) \quad (2-20)$$

Hieraus lässt sich ableiten, dass die Stromdichte und damit die Abscheidegeschwindigkeit umso höher sind, je größer die Differenz zwischen dem Gleichgewichtspotential des Metalls und dem des Reduktionsmittels ist. Diese Gesetzmäßigkeiten treten auch bei der Korrosion von Metallen auf, wo die Mischpotentialtheorie zuerst entwickelt wurde.

Beeinflussen lassen sich die Potentiale nach der Nernstschen Gleichung (2-5) durch die Konzentration der Ionen und die Temperatur des Elektrolyten. Durch Komplexbildung der Metallionen kann das Gleichgewichtspotential in einem weiten Bereich eingestellt werden. Die dazu eingesetzten Komplexbildner sind Stoffe, die sich mit den Metallionen verbinden, sodass nur noch wenige freie Metallionen in Lösung sind. Das Gleichgewichtspotential wird in negative Richtung verschoben und ist stark von der Konzentration des Komplexbildners abhängig.

Mit zunehmendem Stoffumsatz wird der limitierende Einfluss der Diffusion aber immer größer, sodass die Stromdichte nie größer als die kleinere Grenzstromdichte der beiden Reaktionen sein kann. In der Praxis werden die Elektrolyten so formuliert, dass die Metallabscheidung diffusionskontrolliert ist und somit die Abscheiderate bestimmt [22; 24].

Der große Vorteil der außenstromlosen Metallabscheidung ist die gleichmäßige Schichtverteilung auf den Werkstücken, da die Abscheidung nicht mehr abhängig von einem elektrischen Feld ist. Somit können auch komplizierte Geometrien wie Löcher oder Hinterschneidungen mit ausreichender Schichtdicke versehen werden.

Da für die Reaktion kein geschlossener Stromkreis benötigt wird, können auch Kunststoffe beschichtet werden. Entscheidend ist dabei der Start der Reaktion. Wie beschrieben muss die Oberfläche die Oxidation des Reduktionsmittels katalysieren und lokal einen Übergang von Elektronen ermöglichen. Deswegen muss vor der Beschichtung einer Kunststoffoberfläche das Material bekeimt werden. Nach dem Bekeimen befinden sich metallische Partikel auf der Oberfläche, an denen die Beschichtung startet. Danach wirkt die Schicht selbst als Katalysator, weshalb das Verfahren auch als autokatalytische Beschichtung bezeichnet wird.

Je nach Reduktionsmittel gibt es verschiedene Katalysatoren, wobei Edelmetalle wie Palladium oder Gold universell eingesetzt werden können [22]. Da auch Verunreinigungen als Keime wirken können, beginnt die Reaktion teilweise auch an unerwünschten Stellen. Diese sogenannte Wildabscheidung stellt einen erheblichen Nachteil bei der chemischen Metallabscheidung dar und erschwert den Prozessablauf. Um dies zu verhindern, werden Stabilisatoren verwendet, die die Beschichtung an Keimen inhibieren sollen. Da sie auf der Oberfläche wirken, sind auch hier nur geringe Konzentrationen nötig. Eine Überkonzentration würde zur Blockierung der Reaktion auf dem Bauteil führen, weshalb die Konzentrationen nur in einem definierten Bereich schwanken dürfen.

#### 2.1.4 Modellierung galvanischer Prozesse und Spülvorgänge

Infolge der Komplexität der physikalischen und chemischen Vorgänge gibt es in der Galvanotechnik verschiedene Ansätze die Prozesse mittels rechnergestützter Modelle und Simulationen nachzubilden. Ziele sind die Einsparung praktischer Versuche, die Optimierung von Prozessen und Prozessparametern, Kosten- und Rentabilitätsberechnungen sowie die Minimierung von Stoffverlusten zum Schutz der Umwelt. Eine Möglichkeit bildet die Modellierung und Simulation der Vorgänge auf mikroskopische Ebene. Die Modelle basieren auf elektrochemischen Grundlagen (Kapitel 2.1.2 und 2.1.3) und verknüpfen diese mit der Berechnung elektrischer Felder, Strömungen und der Wärmeübertragung [25; 26].

Durch die Finite-Elemente-Methode lassen sich Überspannung und Ströme am Werkstück berechnen, sodass sich die Schichtverteilung an einer bestimmten Geometrie vorhersagen lässt. Es können Optimierungen vorgenommen werden, ohne aufwendige Versuche durchzuführen. In gewissem Maße können auch Schichteigenschaften durch Simulationsberechnungen vorhergesagt werden [27]. Eingang in die Modelle finden eine geometrischen Abbildung der Prozesswanne (insbesondere der Anoden) und des Werkstückes, die physikalischen Eigenschaften des Elektrolyten und der Elektrodenmaterialien, die Strömungsbedingungen und die Strom-Spannungs-Charakteristik des Elektrolyten. Diese ist im Wesentlichen abhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten und den Konzentrationen der einzelnen Bestandteile (Kapitel 2.1.2). Für exakte Berechnungen sollte die Charakteristik experimentell bestimmt werden [27]. Sie ist deshalb streng genommen nur für die im Experiment verwendeten Bedingungen gültig. Zeitliche Veränderungen in einem Produktionsprozess und ihre Auswirkungen auf die Schicht sind deshalb schwer vorhersagbar.

Deswegen verfolgt ein anderer Ansatz der Modellierung in der Galvanotechnik das Ziel, die zeitlichen Veränderungen in einem Prozessbad zu simulieren [28; 29]. Dazu wird das Prozessbad als geschlossenes System betrachtet, welches über verschiedene Schnittstellen mit seiner Umwelt verbunden ist. Die Modelle basieren auf der Grundlage der Bilanzierung aller Vorgänge im Elektrolyten und aller Wechselwirkungen nach außen. Die Gleichungen haben die allgemeine Form:

$$\Delta x = \text{Transport}(x) + \text{Wandlung}(x) \quad (2-21)$$

Beispiele sind die Arbeiten der TU Dresden zur Minimierung von Stoffverlusten in der Galvanotechnik [30]. Im Mittelpunkt der Betrachtung stehen dort das Volumen des Prozessbades, die Konzentration der Badbestandteile und die Temperatur. Zur Simulation zeitlicher Verläufe werden Differentialgleichungen aufgestellt, die das Verhalten des Systems beschreiben sollen. Die Modellierung der Reaktionen basiert auf den grundlegenden Gleichungen der Elektrochemie (Kapitel 2.1.2 und 2.1.3) oder auf experimenteller Basis. Mathematisch werden die Bestandteile eines Elektrolyten als Vektoren und Matrizen dargestellt, wodurch die Anzahl der Gleichungen und Berechnungen erheblich verringert wird [31].

Die Zusammenhänge im Modell zwischen den einzelnen Größen und Wechselwirkungen nach außen werden anhand von Flussbildern dargestellt. Aufgrund der Vielzahl möglicher Verfahrensprozesse, Betriebsweisen und Anlagentechnik gibt es eine ganze Sammlung verschiedener Strukturmodelle. Diese sogenannte ECE-Toolbox ist über ein Web-Portal der Allgemeinheit zugänglich [32]. Durch den modularen Charakter können einzelne Verfahren hintereinander abgebildet und so ein Gesamtprozess simuliert werden.

Die Berechnungen basieren dabei auf Matlab/Simulink. Zur Simulation werden verschiedene Prozesskenngrößen benötigt, die experimentell bestimmt oder abgeschätzt werden müssen. Die wichtigste Größe ist das Verschleppungsvolumen, welches angibt, wie viel Elektrolyt pro Fertigungsmittel oder Produktoberfläche verschleppt wird. Eine Bestimmung ist im einfachsten Fall durch Auffangen und Messen des verschleppten Volumens möglich. Weiterhin kann durch Konzentrationsmessungen in der Spüle oder nicht reagierender Elektrolytbestandteile das Verschleppungsvolumen berechnet werden [33; 14]. Sind das Verschleppungsvolumen und die Spülparameter hinreichend bekannt, ergeben sich gute Übereinstimmungen zwischen der Simulation und praktisch ermittelten Werten. Anwendung fand die Simulation unter anderem bei der Auslegung von Spülverfahren, Vorbehandlungen und Beizprozessen. Durch die Simulation konnten Ressourcen eingespart werden, Prozessabläufe optimiert und die Prozesssicherheit erhöht werden [29; 31; 34]. Trotzdem gibt es aufgrund der Vielfältigkeit und der wechselnden Einflussgrößen kein universelles Simulationsverfahren das für alle galvanischen Prozesse Anwendung findet.

## 2.2 Beispiele für galvanische Prozesse

Eines der ersten Metalle, welches elektrochemisch abgeschieden wurde, ist Nickel. Aufgrund seiner Eigenschaften hat Nickel auch heute noch eine hohe Bedeutung in der Galvanotechnik. Nickel ist beständig gegen den Angriff verdünnter Säuren und Laugen. Die Schichten sind mit einer Vickershärte von 200 bis 500 HV abhängig vom Elektrolyten relativ hart. Gleichzeitig sind aber noch Bruchdehnungen von 5 bis 30% möglich. Wie Bulk-Nickel sind Nickelschichten ferromagnetisch.

Die Anwendungen sind aufgrund der Eigenschaften sehr zahlreich. Es wird eingesetzt als Korrosionsschutzschicht bei geringen bis mäßigen Anforderungen, für dekorative Anwendungen, in Festplatten und bei der Herstellung von CDs. Die Schichten werden einzeln, als Mehrfachschichten oder zusammen mit anderen Metallschichten verwendet. Für dekorative Zwecke gibt es Matt-, Halbglanz-, Glanz- und Schwarznickelschichten. Diese werden teilweise als Doppel- oder Dreifachnickel für einen verbesserten Korrosionsschutz kombiniert. Ähnlich vielfältig ist die Zahl der Nickel-Elektrolyte. Allen gemeinsam ist ihr saurer bis stark saurer Charakter. [35].

### 2.2.1 Nickel - Abscheidung

Einer der ersten und am weitest verbreiteten Elektrolyte geht auf O.P. Watts zurück. Er basiert auf Nickelsulfat und -chlorid als Metallquelle. Weiterhin enthält der Elektrolyt Borsäure, Netzmittel und je nach Anforderungen verschiedene Zusätze wie zum Beispiel Saccharin, Butindiol oder Cumarin. Diese sollen die Schichteigenschaften verbessern, indem sie die Keimbildung und das Kristallwachstum beeinflussen (Kapitel 2.1.2). So kann durch die Zugabe von Saccharin die Größe der Kristallite bis auf 20 nm gesenkt werden, wobei sich gleichzeitig auch die Orientierung der Kristalle ändert.

Feinkristalline Schichten sind in der Regel härter und weisen eine höhere Festigkeit auf. Auch die inneren Spannungen verringern sich in Abhängigkeit bestimmter Zusätze und ihrer Konzentration. Durch den Einbau der Zusätze verschlechtern sich aber die Dehnfähigkeiten der Schichten. Wichtigster Einsatzzweck ist die Abscheidung glänzender Schichten, wobei der eigentliche Mechanismus der Glanzbildung noch nicht geklärt ist. Zugaben von Butindiol und Cumarin erhöhen die Fähigkeit der Einebnung des Elektrolyten erheblich, heute sind sie aber durch organische Zusätze ersetzt worden, die entweder weniger giftig sind oder deren Abbauprodukte auch in höherer Konzentration die Abscheidung nicht stören [35; 36].

Wattssche Elektrolyte arbeiten im sauren Bereich (pH 3-5), bei Temperaturen um 60°C und ermöglicht hohe Stromdichten bis 10 A/dm<sup>2</sup>. Es werden Nickelanoden eingesetzt, sodass die bei der Beschichtung verbrauchten Nickelionen durch Auflösung der Anode ersetzt werden. Das Chlorid im Elektrolyten sorgt für eine gute Löslichkeit der Anoden, beeinträchtigt aber auch die Eigenschaften der Schicht [18].

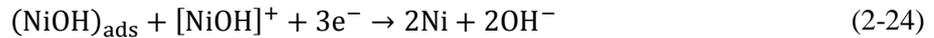
Vornickel-Bäder (Nickelstrike) enthalten hohe Konzentrationen an Säure, um die Oberfläche des Grundmaterials zu aktivieren und eine haftfeste Abscheidung zu gewährleisten. Gleichzeitig kommt es infolge der geringen Stromausbeuten zu einer starken Wasserstoffentwicklung am Substrat, wodurch die Oberfläche zusätzlich von Verschmutzungen gereinigt wird.

Neben diesen Verfahren werden hauptsächlich sulfamatbasierte Elektrolyte eingesetzt. Diese zeichnen sich durch einen hohen Metallsalzgehalt von bis zu 600 g/L aus, weshalb bei der Abscheidung Stromdichten bis 50 A/dm<sup>2</sup> möglich sind. Auch hier sind Borsäure, Netzmittel und Zusätze im Elektrolyten enthalten. Die eingesetzten Temperaturen sind etwas niedriger (30-50°C), da sich bei höheren Temperaturen das Nickelsulfamat zersetzt. Verunreinigungen sind in diesem Elektrolyten besonders störend, da sie einen großen Einfluss auf die Abscheidung und Schichteigenschaften haben.

Zusätzlich gibt es noch Elektrolyte für spezielle Anwendungen. So ermöglichen Elektrolyte auf der Grundlage von Nickelfluoroborat Schichten mit hoher Duktilität abzuscheiden. Dem gegenüber kann durch die Verwendung höherer Konzentrationen an Chlorid und Hydroxid im Elektrolyten eine Härtesteigerung erreicht werden. Gefärbte Nickelschichten werden durch den Zusatz von Zink möglich [35].

Der Abscheidemechanismus des Nickels ist abhängig von den Bedingungen während der Abscheidung, insbesondere vom pH-Wert. Die Abscheidung basiert aber immer auf der Bildung

eines Metallhydroxidkomplexes als Zwischenstufe, da der gleichzeitige Übergang von zwei Elektronen auf das Nickelion unwahrscheinlich ist [18; 37]:



Neben der Nickelabscheidung bildet sich bei der Beschichtung immer auch Wasserstoff. Dafür wird ein Teil des elektrischen Stromes benötigt, weshalb die Stromausbeute für die Nickelabscheidung kleiner als 100% ist. Durch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode kommt es zu einem Anstieg des pH-Wertes vor der Oberfläche:



$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} \quad (2-26)$$

Da die Abscheidung des Nickels vor allem auch vom pH-Wert abhängt, enthalten alle Elektrolyte Borsäure, die einen zu starken Anstieg des pH-Wertes und die Bildung des unlöslichen Nickelhydroxides  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  verhindern soll.

Gleichzeitig wirkt sich der Einsatz der Borsäure positiv auf die inneren Spannungen der Schicht und die Zahl der Poren aus [38; 39]. Die eingesetzten Netzmittel dienen dazu, die Oberflächenspannung des Elektrolyten zu minimieren, damit sich Gasblasen schneller von der Oberfläche lösen und eine bessere Benetzung, der zu beschichtenden Teile, stattfindet.

### 2.2.2 Elektrolytische Nickel-Phosphor-Abscheidung

Nickel-Phosphor-Schichten lassen sich stromlos (chemisch) oder durch einen äußeren Strom (elektrolytisch) abscheiden. Beide Verfahren werden in der Galvanotechnik angewendet und erzeugen Legierungen mit maximal 15% Phosphorgehalt. Die Eigenschaften der Legierung unterscheiden sich stark von denen reiner Nickelschichten. Mit 500-700 HV sind die Schichten deutlich härter, aber dafür weniger duktil.

Der große Vorteil von Nickel-Phosphor-Legierung ist ihre hohe Korrosionsbeständigkeit und Verschleißfestigkeit, wobei sich die Eigenschaften je nach Phosphorgehalt variieren lassen. Auch die Struktur der Abscheidung hängt von der Menge an eingebauten Phosphor ab, sodass ab einem Gehalt von etwa 10% röntgenamorphe Schichten vorliegen. Zusätzlich sind die Schichten löt- und bondfähig [40; 41].

Nickel-Phosphorschichten werden als Korrosions- und Verschleißschicht eingesetzt. In der Elektroindustrie werden sie als Diffusionsbarriere in Kombination mit Edelmetallschichten verwendet. Aufgrund der hohen Abscheideraten werden sie in der Bandgalvanik zur Beschich-

tung von Steckern und Kontakten mit anschließender Vergoldung genutzt. Weiterhin kommen Nickel-Phosphor-Legierungen in Festplatten und bei der Kunststoffbeschichtung zur elektromagnetischen Abschirmung von Bauteilen zum Einsatz. [41; 42].

Die Verfahren der elektrolytischen Nickel-Phosphorabscheidung basieren häufig auf den Elektrolyten zur reinen Nickelabscheidung, zu denen noch eine Phosphorquelle wie zum Beispiel Nickelphosphit, Natriumorthophosphit, -hypophosphit oder Phosphorige Säure hinzugegeben wird. Der Reaktionsmechanismus entspricht dem der reinen Nickelabscheidung analog den Gleichungen (2-22) - (2-24). Hinzu kommt der Einbau des Phosphors durch Reduktion der Phosphorquelle zum Beispiel [43; 44]:



Die Konzentration der Phosphorquelle im Elektrolyten bestimmt maßgeblich den Phosphorgehalt in der Schicht, da eine normale Legierungsabscheidung vorliegt. Mit zunehmender Abscheidung des Phosphors steigt aber auch die Wasserstoffentwicklung. Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen der Stromausbeute der Abscheidung und dem Phosphorgehalt in der Schicht. Deswegen ist anzunehmen, dass die Wasserstoffentwicklung und die Reduktion der Phosphorquelle gekoppelt sind [22; 44]:

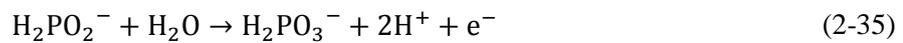
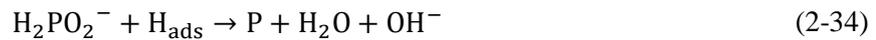


Infolge der verminderten kathodischen Stromausbeute kommt es zu einer Anreicherung von Nickelionen im Elektrolyten, wenn ausschließlich mit aktiven Anoden gearbeitet wird. Diese bestehen aus Nickel, welches sich in Anwesenheit von Chloridionen mit nahezu 100%-iger Stromausbeute auflöst.

### 2.2.3 Außenstromlose Nickel-Phosphor-Abscheidung

Die außenstromlose Abscheidung von Nickel-Phosphor-Schichten wird in der Praxis als Chemisch-Nickel-Beschichtung bezeichnet. Vorteilhaft ist eine gleichmäßige Schichtverteilung auch bei komplizierten Geometrien. Kombiniert mit der hohen Korrosionsbeständigkeit des Nickel-Phosphors eignet sich dieses Verfahren optimal für den Korrosionsschutz verschiedenster Bauteile. Die Eigenschaften und Anwendung sind stark von der Legierung abhängig. Je nach Phosphorgehalt in der Schicht werden deshalb Niedrig-, Mittel- und Hochphosphorbäder unterschieden. Je nach Badtyp gibt es Unterschiede in der Badzusammensetzung, den Konzentrationen von Nickel und dem Reduktionsmittel. Natriumhypophosphit hat sich dabei

weitgehend als Reduktionsmittel und Phosphorquelle durchgesetzt. Im Prozess selbst gibt es dabei einen direkten Zusammenhang zwischen Temperatur, pH-Wert, Abscheiderate und Phosphorgehalt in der Schicht. Erklären lässt sich dies über den Reaktionsmechanismus, der sich vereinfacht wie folgt darstellt [22]:



Ähnlich wie bei der elektrolytischen Abscheidung ist der Phosphoreinbau mit der Wasserstoffbildung gekoppelt. Je mehr Wasserstoff sich bildet, umso höher ist der Phosphorgehalt in der Schicht. Einflussgrößen sind dabei der pH-Wert und die Temperatur, die das Potential des Reduktionsmittels stark beeinflussen. Entsprechend der Nernstgleichung (2-5) gilt [41]:

$$E_{\text{Red/Ox}} = E_{\text{Red/Ox}}^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{PO}_3} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_2^{-}} c_{\text{H}^{+}}} = E_{\text{Red/Ox}}^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_3^{-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_2^{-}}} - 0,059\text{pH} \quad (2-36)$$

Folglich verschiebt sich mit zunehmendem pH-Wert das Gleichgewichtspotential des Reduktionsmittels in negative Richtung. Die Potentialdifferenz zum Nickel wird größer und nach der Mischpotentialtheorie (Gleichung (2-20)) vergrößert sich damit die Stromdichte am Mischpotential, wodurch die Reaktion beschleunigt wird. Auch durch eine Erhöhung der Temperatur lässt sich die Reaktion beschleunigen. In beiden Fällen erhöht sich nur die Abscheiderate des Nickels während die diffusionskontrollierte Wasserstoffentwicklung kaum beschleunigt wird. Folglich erniedrigt sich der Phosphorgehalt in der Schicht, da der Einbau an die Bildung des Wasserstoffes geknüpft ist. Eine Faustregel besagt, dass pro Grad Temperaturanstieg und pro 0,05 Einheiten pH-Anstieg sich die Abscheiderate um 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  vergrößert [45; 46].

Aus Gleichung (2-36) lässt sich weiterhin ableiten, dass mit zunehmender Konzentration an Orthophosphit ( $\text{H}_2\text{PO}_3^{-}$ ) sich die Geschwindigkeit der Abscheidung verlangsamt. Das Potential des Reduktionsmittels wird in positive Richtung verschoben, wodurch sich die Potentialdifferenz verkleinert und nach der Mischpotentialtheorie die Abscheiderate sinkt. Dies ist ein Grund dafür, warum die Nutzungsdauer der Elektrolyte begrenzt ist. Daneben wirken sich die Abbau- und Nebenprodukte (Orthophosphit und zumeist Sulfat) negativ auf die Schichteigenschaften aus. So erhöhen sich die Spannungen in der Schicht, was zu Haftungsproblemen führen kann. Auch die Korrosionsbeständigkeit der Schicht nimmt mit zunehmender Nutzungsdauer des Bades ab [41; 47].

In der Praxis wird die Nutzungsdauer eines Elektrolyten auch als Badalter bezeichnet und in Metallturnover (MTO) angegeben. Ein MTO entspricht dabei dem einmaligen Verbrauch bzw. Ergänzung der Menge an Metallionen im Bad. Um die Nutzungsdauer zu verlängern, gibt es verschiedene Konzepte. Durch den Einsatz von Nickelacetat lässt sich die Anreicherung von Anionen verlangsamen, da die sich bildende Essigsäure verdampft [4]. Eine andere Methode zur Verlängerung des Badalters ist der Einsatz einer Elektrodialyse. Die Apparatur enthält ionensensitive Membranen, sodass mit Hilfe eines elektrischen Feldes die Natriumionen in Richtung Kathode und die Sulfat- und Orthophosphit-Ionen in Richtung Anode aus dem Elektrolyten entfernt werden. Dadurch lässt sich das Badalter verlängern, allerdings ist der apparative Aufwand relativ hoch [47; 48].

Eine einfachere Möglichkeit, möglichst stationäre Bedingungen im Elektrolyten einzustellen, ist die kontinuierliche Verdünnung. Dabei wird gealterter Elektrolyt entnommen und durch frischen Elektrolyten ersetzt. Streng genommen wird damit das Badalter nicht verlängert, aber durch die kontinuierliche Regeneration werden die störenden Abbauprodukte auf einem konstanten Level gehalten. Gesteuert werden kann dies über die Dichte des Elektrolyten. Dieses feed&bleed-Verfahren lässt sich auch automatisieren, wobei die Dichte online bestimmt und ein entsprechendes Badvolumen entnommen wird. In ähnlicher Weise ist es heute schon Standard, die Nickelkonzentration und den pH-Wert des Bades während der Abscheidung online zu messen und die entsprechend Chemikalien zu ergänzen. Insbesondere der pH-Wert sinkt infolge der Reaktion entsprechend Gleichung (2-36) deutlich.

Zusätzlich wird in vielen Chemisch-Nickel-Bädern ein elektrischer Schutz der Wanne angewendet. Dieser soll die Beschichtung der Wanne und Peripherie verhindern, indem an diese ein positives Potential angelegt wird, wodurch die Abscheidung von Nickel gehemmt ist. Weiterhin enthalten alle Chemisch-Nickel-Elektrolyte Stabilisatoren wie Blei, Wismut oder Antimon, die eine Abscheidung an unerwünschten Stellen verhindern sollen. Auch Glanzzusätze wie Cadmium werden häufig eingesetzt. All diese Substanzen haben einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Abscheidung und die Eigenschaften der Schicht. Eine regelmäßige Überwachung der Konzentrationen ist deshalb ratsam, aber aufgrund des apparativen Aufwandes nicht immer möglich oder wirtschaftlich [41; 49].

In jedem Fall ist in der Galvanotechnik eine Qualitätsprüfung der beschichteten Ware unerlässlich. Die Einflussfaktoren auf den Prozess sind vielfältig und unterliegen häufig großen Schwankungen. Parameter wie die Schichtdicke und die Zusammensetzung bei Legierungen lassen sich zerstörungsfrei messen und werden deshalb standardmäßig an Stichproben überprüft. Auch eine optische Kontrolle wird in den meisten Fällen anhand einer Stichprobe durchgeführt. Weitere Schichteigenschaften können entsprechend den Anforderungen mit verschiedensten Verfahren zusätzlich ermittelt oder gemessen werden [11; 35; 50].

## 2.3 Qualitätsmanagement

Das Qualitätsmanagement ist heute ein wichtiger Bestandteil jedes Unternehmens. Qualität ist dabei kein Selbstzweck, sondern dient der Kundenzufriedenheit, Wettbewerbsfähigkeit und Kostenreduktion. Im Laufe der Zeit wurden eine Vielzahl von Konzepten und Methoden entwickelt. Diese sollen dabei unterstützen, die grundlegenden Forderungen nach strukturierter Planung, Umsetzung und Kontrolle von Maßnahmen zur Qualitätssteigerung zu gewährleisten. Welche Methode eingesetzt wird, ist im Grunde sekundär, solange es ein wirkliches Interesse an der Umsetzung von Verbesserungen in Sinne des Qualitätsmanagement im Unternehmen gibt. Qualität muss gelebt und vorgelebt werden, sie beginnt somit beim obersten Management und durchzieht das gesamte Unternehmen. Deshalb wird häufig auch von Managementsystemen gesprochen, die unternehmensweit angewandt werden [51; 52].

### 2.3.1 Six Sigma

Six Sigma ist eine Philosophie zur Prozessverbesserung, welche sich besonders an den Anforderungen des Kunden ausrichtet. Sie vereint verschiedene Methoden und Werkzeuge, mit dem Ziel Prozesse so weit zu optimieren, dass ein Abstand von sechs Streuungsbreiten ( $6\sigma$ ) zu den Fehlergrenzen erreicht wird [2]. Die Umsetzung erfolgt durch den Aufbau einer hierarchischen Struktur und der Einteilung der Mitarbeiter nach verschiedenen Graden je nach Kenntnisstand und erforderlicher Anwendungstiefe der verschiedenen Qualitätsmethoden. Ein wichtiger Bestandteil in der Aufbauphase von Six Sigma ist deshalb die Schulung der Methoden und Werkzeuge. In einer Konsolidierungsphase wird versucht, alle Mitarbeiter für Six Sigma zu gewinnen. Die eigentlichen Verbesserungen erfolgen dann in der Ausbauphase im Rahmen von einzelnen Six-Sigma-Projekten [53].

Die Geschichte von Six-Sigma begann in den 1970er Jahren in Japan im Bereich des Schiffbaus. Ab 1985 wurde die Methode dann von Motorola beginnend bei Produktionsprozessen auf die gesamten Unternehmensprozesse übertragen. Die ersten Erfolge führten dazu, dass General Electrics eine konsequente Implementierung von Six Sigma anstrebte und in den folgenden Jahren große Erfolge propagierte. Weitere amerikanische Unternehmen führten Six Sigma ein, insbesondere da sich die internationale Konkurrenzfähigkeit gegenüber japanischen Unternehmen zunehmend verschlechterte [54]. Der Erfolg von Six Sigma beruht dabei im Wesentlichen auf zwei Prinzipien, das strukturierte Vorgehen unter Einbeziehung verschiedener Qualitätswerkzeuge und die Anwendung statistischer Methoden zur Bewertung und Überwachung von Prozessen. Für bestehende Prozesse kommt der DMAIC-Zyklus zur Anwendung. Er besteht aus den fünf Phasen: Define, Measure, Analyze, Improve und Control. Das Ziel ist ein standardisiertes Vorgehen bei der Verbesserung von Prozessen einzuhalten.

Zunächst gilt es, das Problem eindeutig zu erkennen und zu beschreiben. Dazu müssen geeignete und messbare Messgrößen gefunden und für diese Zielwerte und Grenzen definiert werden. Anschließend erfolgt die Aufnahme des Ist-Zustandes des Prozesses. Die Werte werden dann entsprechend aufbereitet und analysiert. In dieser Phase sind die grundlegenden Zusam-

menhänge im Prozess zu erkennen und die Ursachen des eingangs definierten Problems zu finden. Aus diesen Erkenntnissen lassen sich Maßnahmen zur Verbesserung des Prozess ableiten, die anschließend umgesetzt werden. Die Wirkung der Maßnahmen wird in der letzten Phase kontrolliert. Hier gilt es auch, Schlussfolgerungen zu ziehen und die Erfolge auf weitere Prozesse zu übertragen. Innerhalb der einzelnen Phasen können verschiedene Werkzeuge angewendet werden, die bei der Umsetzung helfen sollen (Abbildung 5). Näheres dazu findet sich in der einschlägigen Literatur [51; 55; 53].

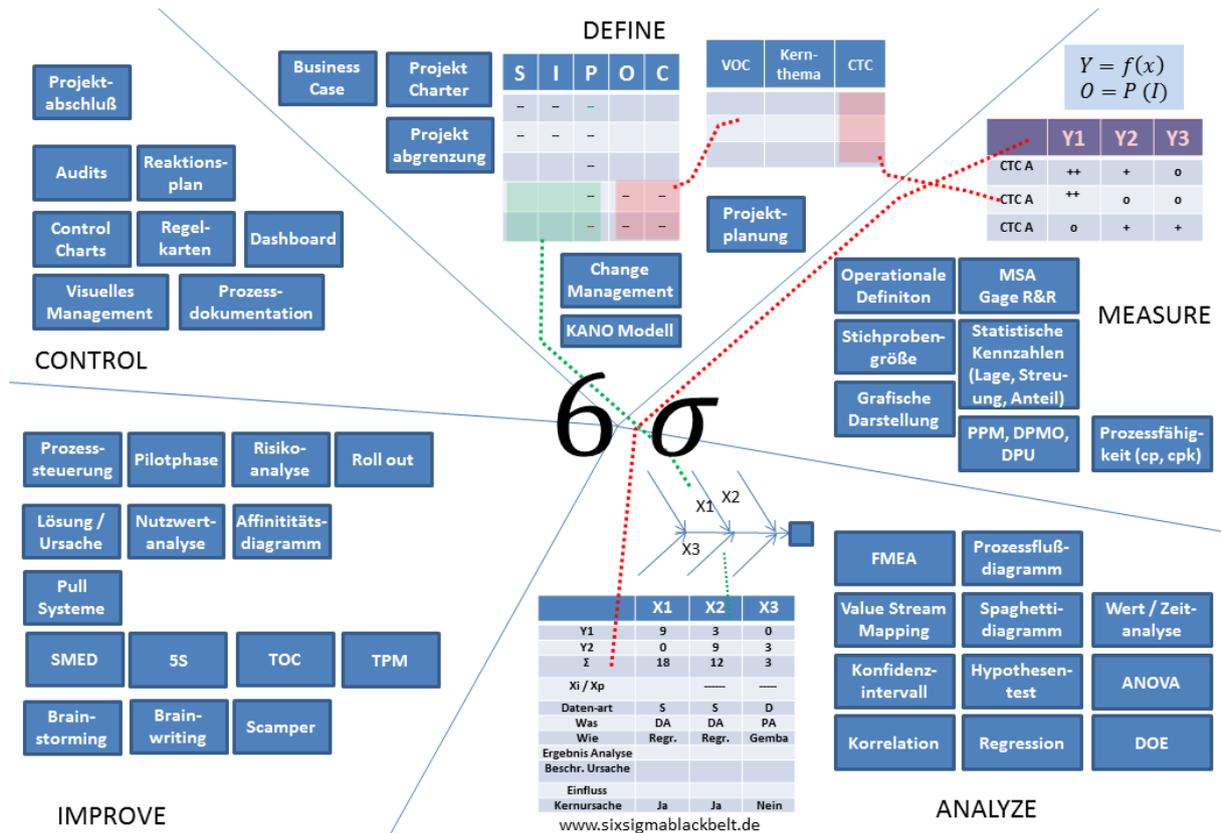


Abbildung 5: Übersicht Six Sigma Phasen und Tools [56]

Statistische Methoden werden insbesondere in den Phasen Measure, Analyze und Control eingesetzt. Die Anwendung basiert auf der Vorstellung, dass die aus Sicht des Kunden wichtigen Kriterien (Y) das Ergebnis verschiedener interner Einflussfaktoren (X) sind. Diese wurden während der Prozessentwicklung oder, falls dies versäumt wurde, im Rahmen von Six Sigma ermittelt und festgelegt. Im laufenden Prozess müssen nun die internen Einflüssen hinreichend konstant gehalten werden, um Abweichungen zu vermeiden und die Kundenbedürfnisse vollständig zu erfüllen. Der Einsatz von statistischen Verfahren ist hierbei unerlässlich, da in der industriellen Fertigung Fehler im ppm-Bereich angestrebt werden. Das Auftreten von Fehlern ist damit so selten, dass nur mit Hilfe von Statistik ausreichende Bewertungskriterien vorliegen. Weiterhin wird durch die Anwendung statistischer Verfahren gewährleistet, dass die Erkenntnisse und Schlussfolgerungen auf Zahlen, Daten, Fakten und nicht auf subjektiven Meinungen oder Erfahrungen basieren.

### 2.3.2 Prozessüberwachung

Ein statistischer Ansatz zur Bewertung der Qualität von Prozessen ist die Berechnung von Prozessfähigkeiten basierend auf der Streuung einzelner Messgrößen des Prozesses. Diese Messgrößen werden über einen bestimmten Zeitraum ermittelt und eine statistische Streuung berechnet. Die Fähigkeit ergibt sich aus dem Verhältnis von vorgegebener Toleranzbreite zu berechneter Streuung. Die Kennzahl ist ein Maß für die Konstanz der Messgröße und erlaubt Rückschlüsse auf die Stabilität des gesamten Prozesses und das Auftreten von Fehlern. Abhängig vom Untersuchungsobjekt und -zeitraum wird zwischen Prozess-, Prüfmittel- oder Maschinenfähigkeiten bzw. lang- oder kurzfristiger Fähigkeit unterschieden. Für alle gilt folgende allgemeine Gleichung:

$$c_p = \frac{T}{\Delta} \quad (2-37)$$

$c_p$  – Fähigkeit (process capability)                       $T$  – Toleranzbreite  
 $\Delta$  – zweiseitige 99,73%-Streubreite

Die Toleranzbreite ergibt sich aus den vorgegebenen Fehlergrenzen, die meist durch Kundenvorgaben, Regeln, Gesetze, eigene Versuche oder Erfahrungen festgelegt sind.

$$T = OFG - UFG \quad (2-38)$$

$OFG$  – obere Fehlergrenze                                       $UFG$  – untere Fehlergrenze

Die Berechnung der Streubreite hängt von der Messgröße und der ihr zugrunde gelegten Wahrscheinlichkeitsverteilung ab. Die Auswahl hat entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Prozessfähigkeiten. Regeln und Hinweise zur Bestimmung finden sich in der DIN ISO 21747 [57] und der ISO 22514 [58].

Für kontinuierliche Messgrößen wird meist die Normalverteilung verwendet, da sich die Kennwerte einfach berechnen lassen. Die Verteilung geht auf Arbeiten von Gauß und Laplace zurück und ist streng genommen nur für Messgrößen, die einer großen Zahl unabhängiger Einflüsse unterliegen, gültig [59].

Nur etwa 5 - 10% aller industriellen Prozess werden ausschließlich durch solche Zufallsvariablen bestimmt. In den meisten Fällen gibt es Effekte die den Prozess systematisch beeinflussen, aber bei der Berechnung vernachlässigt werden [60].

Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Normalverteilung ergibt sich aus der folgenden Formel:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (2-39)$$

$\sigma$  – Standardabweichung                                       $\mu$  – Erwartungswert

Die dazu gehörige Kurve wird als Gaußsche Glockenkurve bezeichnet und ist symmetrisch. Der Erwartungswert ist das Maximum der Kurve, die Standardabweichung der Abstand zwischen den Wendepunkten und dem Maximum (siehe Abbildung 6 schwarze Kurve). Die Verteilungsfunktion (Fläche unter der Dichtefunktion) berechnet sich aus dem uneigentlichen Integral der Dichtefunktion:

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2} dt \quad (2-40)$$

Die einzelnen Funktionswerte entsprechen der Wahrscheinlichkeit bis zum jeweiligen Argument (Quantil). Es besteht auch die Möglichkeit die Verteilung zu standardisieren, indem der Exponent durch eine Standardisierungsvariable  $u$  ersetzt wird [2]:

$$u = \frac{t - \mu}{\sigma} \quad (2-41)$$

Die standardisierte Normalverteilung (STNV) verteilt sich symmetrisch um 0 (Erwartungswert) mit den Wendepunkten bei  $\pm 1$  (Standardabweichung). Infolge der Symmetrie gilt dabei:

$$u_{\Phi(u)} = -u_{1-\Phi(u)} \quad (2-42)$$

$\Phi(u)$  – Verteilungsfunktion der STNV

Meist sind nur die positiven Quantile  $u_{1-\Phi(u)}$  in der Literatur tabelliert [2]. In Tabellenkalkulationsprogrammen sind entsprechende Funktionen zur Berechnung hinterlegt. In jedem Fall ist zu beachten, dass der Erwartungswert und die Standardabweichung nur bei Kenntnis der Grundgesamtheit exakt berechnet werden können. In der Praxis verwendet man den arithmetischen Mittelwert und die Standardabweichung einer Stichprobe als Näherungswerte zur Bestimmung der Verteilungsfunktion. Für eine Stichprobe mit  $n$ -Zufallsvariablen gilt [59]:

$$\mu \approx \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-43)$$

$$\sigma \approx S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2-44)$$

$x_i$  – arithmetischer Mittelwert

$S$  – Standardabweichung der Stichprobe

Für die Prozessfähigkeit ergibt sich eine einfache Gleichung, aufgrund der Tatsache dass 99,73% aller Werte der Normalverteilung im Bereich von  $\pm 3\sigma$  um den Mittelwert liegen.

$$c_p = \frac{T}{6\sigma} \quad (2-45)$$

Die Forderung einer möglichst kleinen Streuung im Vergleich zur Toleranzbreite, ist für Bewertung der Qualität eines Prozess nicht ausreichend. Auch die Lage der Messwerte im Vergleich zu den Fehlergrenzen hat einen Einfluss auf das Ergebnis. Aus diesem Grund wird das Konzept der Prozessfähigkeit erweitert. Die kritische Prozessfähigkeit vergleicht den Abstand zwischen dem Erwartungswert der Verteilung und der nächsten Fehlergrenze mit der Streuung des Prozesses:

$$c_{pk} = \frac{\text{Min}(OFG - \mu; \mu - UFG)}{\Delta} = \frac{\text{Min}(OFG - \mu; \mu - UFG)}{3\sigma} \quad (2-46)$$

$\mu$  – Erwartungswert der Verteilung                       $\Delta$  – einseitige 99,73%-Streubreite  
 $c_{pk}$  – kritische Prozessfähigkeit

Im Grenzfall liegt der Erwartungswert der Verteilung in der Mitte zwischen den Fehlergrenzen, sodass die kritische Prozessfähigkeit der Prozessfähigkeit entspricht ( $c_{pk} = c_p$ ):

$$c_{pk} = \frac{OFG - \mu}{3\sigma} = \frac{\mu - UFG}{3\sigma} = \frac{1}{2} \frac{OFG - UFG}{3\sigma} = \frac{T}{6\sigma} = c_p \quad (2-47)$$

Folglich kann eine Erhöhung der kritischen Prozessfähigkeit sowohl durch Verringerung der Streuung als auch durch Zentrierung der Verteilung erreicht werden. Solche Verbesserungen lassen sich durch die Führung von Qualitätsregelkarten registrieren, die Teil der Statistischen Prozesskontrolle (SPC – statistical process control) sind [2; 61].

Für das Zieleiner Nullfehlerstrategie und die Gegebenheiten in der Galvanotechnik (geringe Anzahl an Messwerten) eignen sich Annahme-Qualitätsregelkarten am besten. Sie sind insbesondere für quantitative Merkmale anwendbar, die einem bekannten Trendverlauf unterliegen, um den Mittelwert schwanken oder Sprünge aufweisen (Kapitel 3.1.3).

Die einzelnen Messungen werden entlang einer Zeitskala (Abszisse) aufgetragen, die Ordinate entspricht den Werten des Merkmals, man spricht deswegen auch von einer Urwertkarte. Zusätzlich sind dort die vorgegebenen Fehlergrenzen des jeweiligen Merkmals und die daraus abgeleiteten Eingriffsgrenzen dargestellt. Somit kann aus der Regelkarte direkt die Zahl der Toleranzüberschreitungen und Fehler abgelesen werden. Die vorzugebene Annahmewahrscheinlichkeit  $Pa$  (Nichteingriffswahrscheinlichkeit) und der Anteil der Toleranzüberschreitungen  $p$  bestimmen, welcher Durchschlupf an Fehlern bei extremen Fertigungslagen noch zulässig ist. Die Zahl der zulässigen Toleranzüberschreitungen liegt je nach Qualitätsanforderung bei  $p = 1\%$  oder weniger. Hat der Prozess diese Schwelle erreicht, definiert die Annahmewahrscheinlichkeit, in wie vielen Fällen die Hypothese (Prozess in Ordnung) angenommen wird und folglich der Prozess nicht korrigiert wird. Üblicherweise liegt die Annahmewahr-

scheinlichkeit bei 1-10%. In Abhängigkeit der betrachteten Stichprobe ergibt dies für die einzelne Messung eine Annahmewahrscheinlichkeit von [62]:

$$pa = \sqrt[n]{Pa} \quad (2-48)$$

$pa$  – Annahmewahrscheinlichkeit einer Messung       $n$  – Anzahl der Messungen (Stichprobe)

$Pa$  – Annahmewahrscheinlichkeit aller  $n$ -Messung

Die Annahmewahrscheinlichkeit  $pa$  einzelner Messwerte entspricht gleichzeitig in der Messwertverteilung mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit an Toleranzüberschreitungen  $p$  dem Punkt der Eingriffsgrenze (siehe Abbildung 6) [63]:

$$pa = P(x < OEG, \text{ wenn } P(x > OFG) = p) = \Phi\left(\frac{OEG - OFG + u_{1-p} \cdot \sigma}{\sigma}\right) \quad (2-49)$$

$u_{1-p}$  –  $(1-p)$ -Quantil der STNV

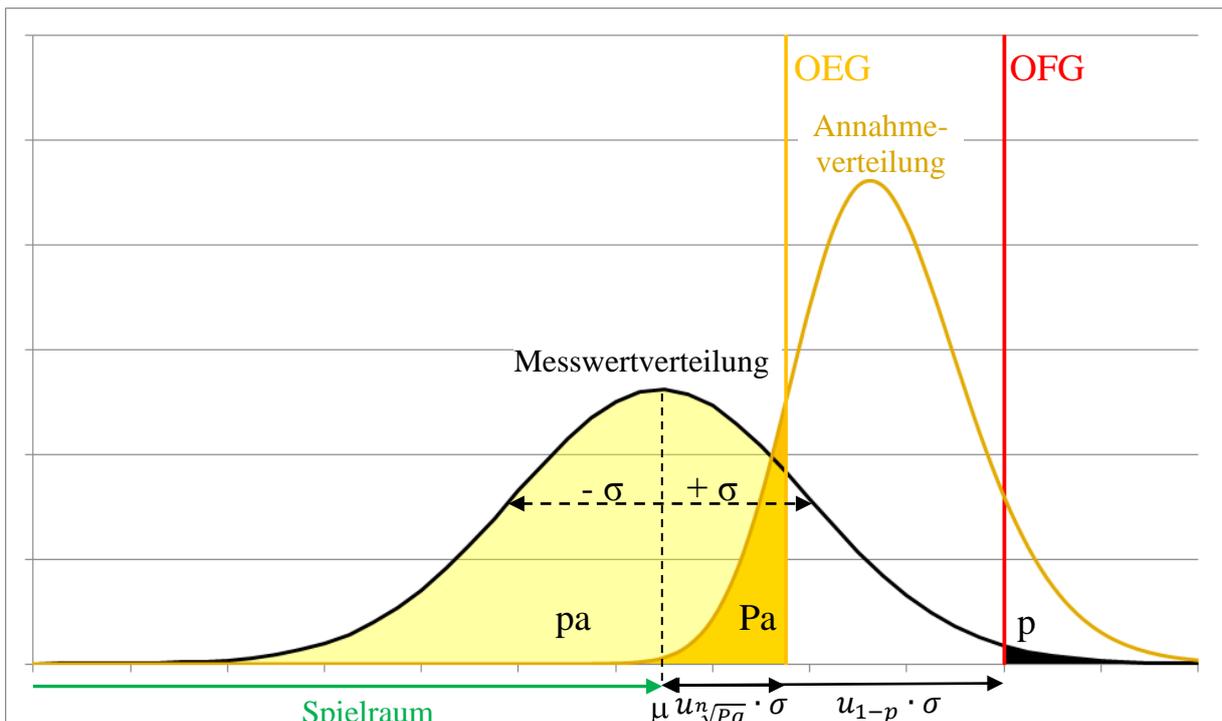


Abbildung 6: Herleitung der oberen Eingriffsgrenze einer Annahme-Qualitätsregelkarte mit Urwerten bei maximaler (oberer) Fertigungslage,  $Pa=10\%$ ,  $n=10$ ,  $p=1\%$ ,

Zur Berechnung der Eingriffsgrenzen muss folglich die Standardabweichung bekannt sein. Diese kann aus der Verteilung von früheren Messwerten, einer durchgeführten Vorstudie oder anhand einer Abschätzung ermittelt werden [2]:

$$OEG = OFG - (u_{1-p} - u_{\sqrt{Pa}}) \cdot \sigma \quad (2-50)$$

$$UEG = UFG + (u_{1-p} - u_{\sqrt{Pa}}) \cdot \sigma \quad (2-51)$$

OEG – obere Eingriffsgrenze

UEG – untere Eingriffsgrenze

$p$  – Toleranzüberschreitungen

$u_{\sqrt{p\bar{a}}}$  –  $\sqrt{p\bar{a}}$ -Quantil der STNV

$n$  – Anzahl der betrachtenden Messungen

Die Strategie der Annahmeregalkarte ist toleranzorientiert und hat den Vorteil, dass die Zahl der Eingriffe reduziert wird insbesondere bei Auftreten von Trends. Es gibt abhängig von der Verteilung und den gewählten Grenzen einen Spielraum, in dem keine Prozesskorrekturen vorgenommen werden. Im Gegensatz zu anderen prozessorientierten Regelkarten hat sie den Nachteil, dass durch eine Prozessverbesserung in Form einer Verringerung der Streuung die Eingriffsgrenzen ausgeweitet werden, wodurch sich die Streuung wieder vergrößern kann.

Neben der Prozessfähigkeit muss ein Prozess auch beherrscht sein, um dauerhaft eine ausreichende Qualität zu gewährleisten, das heißt die Verteilung der Prozessgrößen darf sich nur in bekannter Weise oder innerhalb bekannter Grenzen bewegen. Die Prozessbeherrschung setzt eine zeitliche Konstanz der statistischen Kennwerte voraus und ist deshalb die Vorbedingung der Prozessfähigkeit. Nur für beherrschte Prozesse dürfen Prozessfähigkeiten berechnet werden [64].

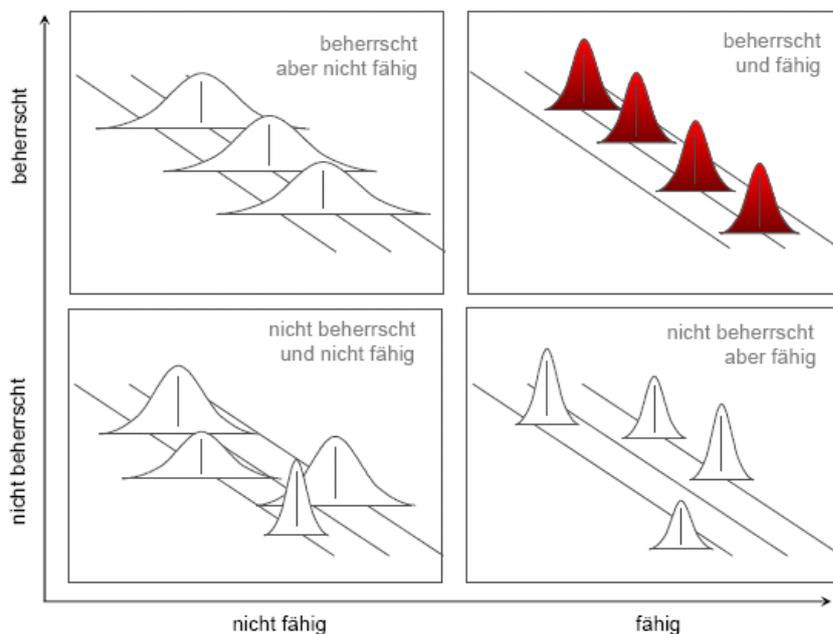


Abbildung 7: Einteilung von Prozessen nach Beherrschung und Fähigkeit [65]

Durch Abbildung 7 soll der Unterschied zwischen Prozessfähigkeit und -beherrschung noch einmal verdeutlicht werden. Als prozessfähig ist nur der Prozess rechts oben anzusehen. Die anderen Beispiele sind infolge zu hoher Streuungen (links oben) oder fehlender zeitlicher Konstanz als nicht fähig bzw. nicht beherrscht einzustufen. Auch das Auftreten von Doppel- oder Mehrfachverteilungen ist ein Indiz dafür, dass sich die Lage des Prozesses während der Stichprobe/Messwertaufnahme signifikant verändert hat und damit nicht beherrscht wurde.

### 2.3.3 Null-Fehler-Strategie

Durch Six Sigma und die statistische Bewertung von Prozessen kann eine Null-Fehler-Strategie umgesetzt werden. Die Notwendigkeit dieser Forderung wird ersichtlich, wenn man sich die Auswirkung von fehlerhaften Einzelteilen auf die Funktion des fertigen Produktes verdeutlicht. Besteht ein Produkt aus 2 Teilkomponenten, von denen jede mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% zuverlässig ist, dann gilt dies nur für 25% der Endprodukte. Die Zuverlässigkeiten der einzelnen Komponenten multiplizieren sich ähnlich einer Reihenschaltung. Dies gilt ebenso für mehrere hintereinander geschaltete Prozesse. Mit zunehmender Komplexität von Bauteilen oder Prozessen sinkt deshalb die Gesamtzuverlässigkeit bzw. Ausbeute rapide, wie aus Abbildung 8 hervorgeht.

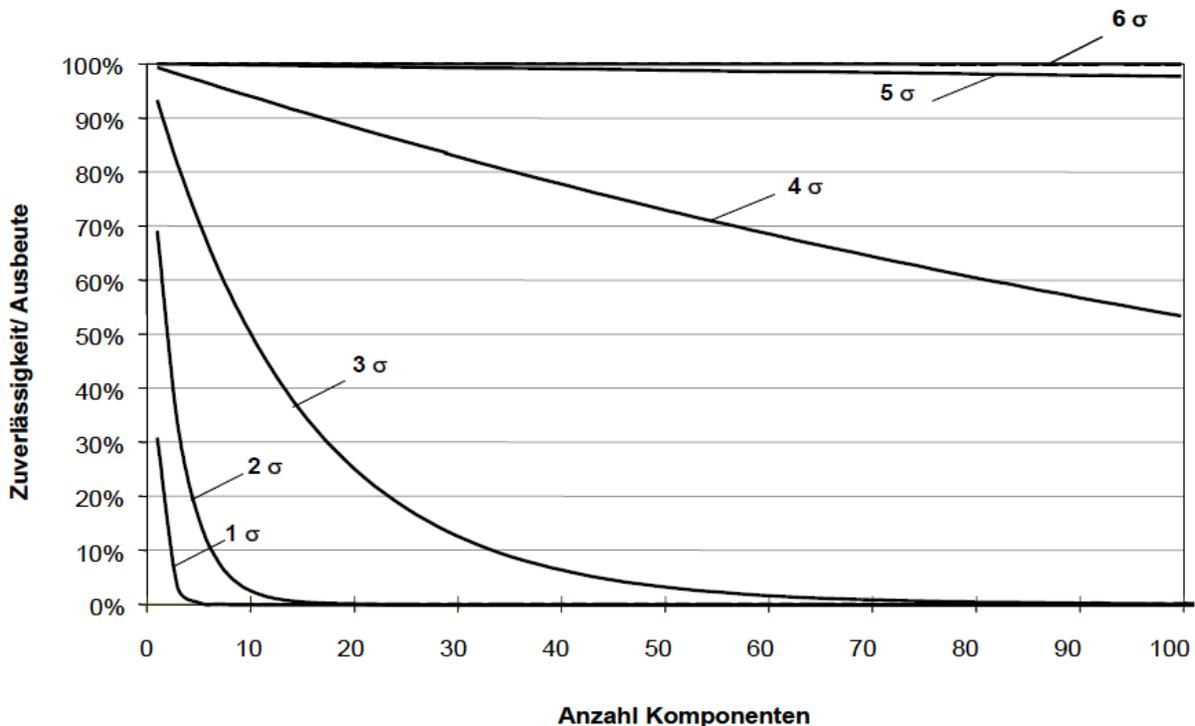


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Komplexität, Qualitätsniveau und Ausbeute eines Produktes/Prozesses [66]

Die Fehlerquoten der einzelnen Komponenten/Prozessschritte sind im Diagramm als Sigma-Level angegeben. Statistisch lässt sich anhand der Fähigkeit eines Prozesses (vgl. Kapitel 2.3.2) die wahrscheinliche Fehlerquote bestimmen. Dazu werden die Quantile der Verteilung außerhalb der Fehlergrenzen berechnet. Für die Normalverteilung ergibt sich nach Gleichung (2-40):

$$\begin{aligned}
 \text{Fehlerquote} &= F(\text{UFG}) + 1 - F(\text{OFG}) \\
 &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\text{UFG}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2} dt + 1 - \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\text{OFG}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2} dt
 \end{aligned} \tag{2-52}$$

$F(x)$  – Normalverteilung

OFG – Obere Fehlergrenze

UFG – untere Fehlergrenze

$\mu$  – Erwartungswert

$\sigma$  – Standardabweichung

Bei der Entwicklung von Six Sigma durch Motorola wurde zusätzlich festgestellt, dass sich die Lage eines Prozesses langfristig verändert. Der Erwartungswert verschob sich um etwa das 1,5-fache der Streubreite, wodurch sich die kritische Prozessfähigkeit verschlechterte. Zur Abgrenzung dieses Effektes während der laufenden Produktion zur Phase der Prozesseinführung werden kurzfristige und langfristige Prozessfähigkeit unterschieden. Die Fehlerquote wird unter Beachtung der Mittelwertverschiebung berechnet, weshalb in Gleichung (2-52) mit einer Streuung von  $1,5\sigma$  gerechnet werden muss [53]. Eine Aufstellung der Sigma-Level, Fehlerquoten und dazugehörigen Prozessfähigkeiten findet sich in Tabelle 1. Da Fehler in einem Prozess auch immer mit Kosten verbunden sind, ist zusätzlich eine Schätzung der Qualitätskosten für das jeweilige Level enthalten.

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Prozessfähigkeit, Fehlerniveau und Qualitätskosten nach [3]

Sigma Level	Fehlerlevel PPM	Anteil fehlerhaft %	Anteil fehlerfrei %	kurzfristiger $C_{pk}$	langfristiger $C_{pk}$	Q-Kosten vom Umsatz
1	691.462	69%	31%	0,33	-0,17	
2	308.538	31%	69%	0,67	0,17	
3	66.807	6,7%	93,3%	1,00	0,50	25-40%
4	6.210	0,62%	99,38%	1,33	0,83	10-20%
5	233	0,023%	99,977%	1,67	1,17	5-10%
<b>6</b>	<b>3,4</b>	<b>0,00034%</b>	<b>99,99966%</b>	<b>2,00</b>	1,50	<1%
7	0,019	0,0000019%	99,9999981%	2,33	1,83	

Bei einem heute durchschnittlichen Qualitätslevel von  $c_{pk} = 1,33$  machen die Kosten für fehlerhafte Produkte etwa 15 bis 25% des Unternehmensumsatz aus. In diesen Kosten sind sowohl offensichtliche Kosten für Nacharbeit oder Minderung wie auch versteckte Aufwendungen durch verringerte Anlagenauslastung oder Unzufriedenheit der Kunden einbezogen.

Bemerkenswert ist, dass durch die Erhöhung des Qualitätslevel um 1% von heute 99% auf annähernde 100% fehlerfreie Produkte die Qualitätskosten um gut 10-20% verringert werden können. Aus dieser Kenntnis heraus entwickelte Philip B. Crosby die Null-Fehler-Strategie, die als Ziel eine Prozessfähigkeit von  $c_{pk} = 2$  verfolgt. Seine These „Quality is free“ [67] besagt dabei, dass die Aufwendungen zum Erreichen dieses Qualitätslevel im Vergleich zu den Kosten von fehlerhaften Produkten zu vernachlässigen sind.

### 2.3.4 Six Sigma in der Galvanotechnik

Trotz schlagender Argumente, die für Six Sigma und die statistische Bewertung von Prozessen sprechen, ist die Zahl der Projekte und Anwendungen in der Praxis noch sehr gering. Hauptsächlich Großunternehmen versuchen ihre Qualität durch Six Sigma zu verbessern. In der Galvanotechnik, die fast ausschließlich aus Klein- und Mittelständischen Unternehmen besteht, gibt es nur wenige Beispiele für eine Implementierung dieser Denkweise [68; 50]. Dadurch werden galvanische Prozesse häufig als nicht fähig bezeichnet. Dabei ist die Galvanotechnik prädestiniert für den Gedanken, Prozesse möglichst konstant zu betreiben und Schwankungen weitestgehend zu minimieren [4; 5].

Das Ziel des Beschichtungsprozesses ist die Trennung der Funktion der Oberfläche von der des Bauteils, was aber gleichzeitig bedingt, dass ein Ausfall der Schicht den Ausfall des gesamten Bauteils zur Folge hat. Folglich müssen die Eigenschaften der Schicht jederzeit gewährleistet und das Auftreten von Fehlern vermieden werden. Ebenso können Kosten und Ressourcen eingespart werden [69]. Der Einsatz galvanischer Schichten erfolgt in der Regel aufgrund der folgenden Funktionen [35]:

- Korrosionsschutz und Chemikalienresistenz
- tribologische Eigenschaften wie Härte, Verschleißbeständigkeit oder Gleiteigenschaften
- Optik und Haptik wie Glanz, Farbe oder dekorative Eigenschaften
- elektrische Eigenschaften wie Leitfähigkeit oder Kontaktwiderstand
- magnetische Eigenschaften
- thermische Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit oder Temperaturwechselbeständigkeit
- mechanische Bearbeitbarkeit
- antibakterielle Wirkung
- Eigenschaften im Bereich der Aufbau und Verbindungstechnik wie Benetzbarkeit, Lötbarkeit, Bondfähigkeit

Die Eigenschaften der Schicht sind die qualitätskritischen Merkmale in der Galvanotechnik. Dabei gibt es sowohl variable Merkmale wie die Schichtdicke, Leitfähigkeit, Zeit im Salzsprühnebeltest [70] als auch attributive Merkmale zum Beispiel das optische Aussehen der Schicht, Magnetismus oder das Bestehen des Salpetersäuretestes. Die Gewährleistung der Anforderungen erfolgt bisher hauptsächlich durch umfangreiche Prüfungen und Qualitätskontrollen. Es gibt nur wenige Ansätze zur Prozessüberwachung und Ermittlung von Fähigkeitskennzahlen, es sei denn es wird von den Kunden gefordert. Das Erreichen üblicher Prozessfähigkeiten wird als extrem schwierig angesehen. Als Ursachen dafür gelten der erhebliche Einfluss von Substrat und Vorprozessen auf die Beschichtung, sowie die ungenügende Kenntnis der eigenen Prozesse [8; 9]. Da die Galvanik als Oberflächenveredlung am Ende der Prozesskette steht, ist es schwierig, Änderungen in den Vorprozessen zu erkennen und darauf richtig zu

reagieren. Es entstehen Schwankungen im Ausgangszustand, die sich auf den Beschichtungsprozess übertragen. Gleichwohl können durch genaue Definition der Lieferbedingungen und ausreichende Wareneingangskontrolle die Schwankungen soweit minimiert werden, dass ein stabiler und fähiger Beschichtungsprozess stets gewährleistet werden kann. Eine allgemeine Aufstellung von Einflüssen auf die Eigenschaften und Qualität galvanischer Schichten ist in Abbildung 9 als Ishikawa-Diagramm gezeigt. Diese Form der Darstellung gehört zu den Six Sigma Werkzeugen und dient der übersichtlichen Auflistung von möglichen Ursachen eines Problems.

Dabei werden 6 Haupteinflüsse die sogenannten 6 M's unterschieden: Methode, Maschine, Material, Mitwelt, Messung und Mensch. Dies dient als Hilfestellung, um möglichst alle Ursachen zu berücksichtigen. Für die Galvanotechnik kann als Methode das Beschichtungsverfahren einschließlich der Elektrolyteigenschaften und Prozessparameter angesehen werden. Als Maschine lässt sich die Anlagen- und Badinfrastruktur identifizieren. Beim Material müssen sowohl die Rohchemie als auch die Rohteile selbst berücksichtigt werden. Zur Mitwelt kann man die Gebäudeinfrastruktur einschließlich Wasser- und Abwasserversorgung zählen. Unter Messung fallen alle Messverfahren zur Prozess- und Qualitätsüberwachung. Und letztlich muss auch der Faktor Mensch berücksichtigt werden. Praktische Beispiele für Prozesse in der Galvanotechnik sind in [68; 50; 45] zu finden.

Aufgrund der Vielzahl der Einflüsse kann ein galvanischer Prozess nur sicher betrieben werden, wenn möglichst viele Parameter konstant oder mit minimalen Schwankungen versehen sind. Es kann nicht auf eine statistische Prozesskontrolle verzichtet werden. Durch die Verknüpfung von Prozess- und Qualitätsdaten muss zunächst eine quantitative Bewertung der Einflüsse erfolgen. Im Mittelpunkt stehen dabei die Fragen nach dem Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Prozess- und Schichtqualität sowie die Größe der Veränderungen der Faktoren im Prozess. Im Sinne des Pareto-Prinzips gilt es sich auf die Haupteinflüsse zu konzentrieren. Dieses statistische Phänomen bei vielen Häufigkeitsverteilung besagt, dass ein Großteil einer Menge (80%) sich auf nur wenige Klassen aufteilt (20%). So sind etwa 80% der Prozessschwankungen auf eine kleine Anzahl von etwa 20% aller möglichen Ursachen zurückzuführen [55].

Da jede galvanische Abscheidung auf einer chemischen Reaktion und einem damit verbundenen Stoffumsatz beruht, verändern sich die Konzentrationen und Zusammensetzung des Bades ständig. Schwankungen im Bereich der Methode sind deshalb nicht zu vermeiden. Insbesondere die in Abbildung 9 rot umrandeten Faktoren werden deshalb als kritisch angesehen. Ihre Bedeutung für den Prozess ergibt sich aus den grundlegenden Zusammenhängen und Abläufen in der Galvanotechnik [68; 71].

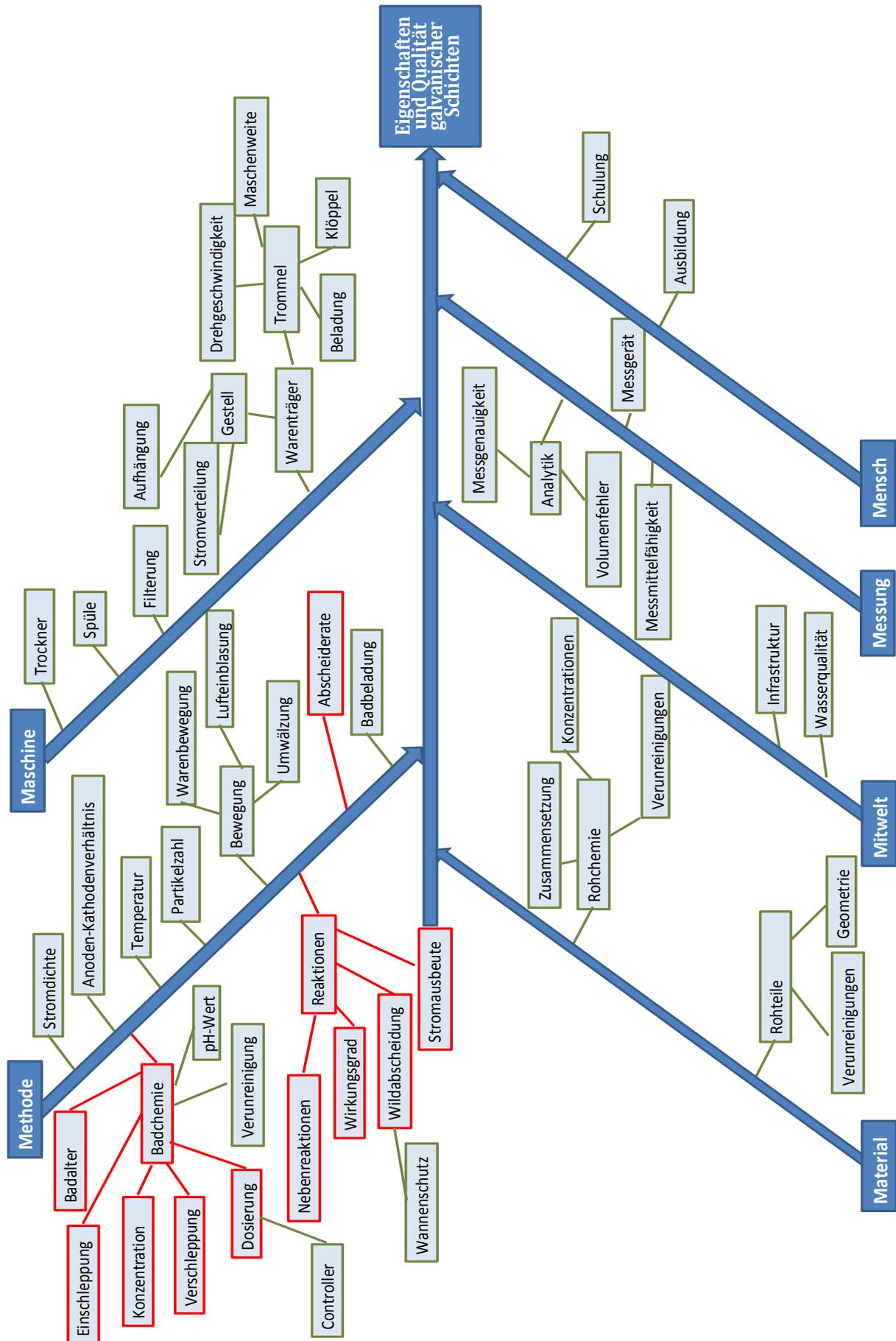


Abbildung 9: Einflüsse auf die Eigenschaften galvanischer Schichten [71]

### 3 Prozessüberwachung in der Galvanotechnik (Measure)

#### 3.1 Instandhaltung galvanischer Bäder

Die Eigenschaften und Qualität der galvanischen Schicht sind die zentralen Anforderungen in der Galvanotechnik. Der Beschichtungsprozess muss die geforderten Spezifikationen vollständig und sicher erfüllen. Aus den Grundlagen der Galvanotechnik (Kapitel 2.1) und der Beschreibung der Verfahren (Kapitel 2.2) geht hervor, dass dabei die Badzusammensetzung und Konzentrationen entscheidende Faktoren sind. Von ihnen hängen die Geschwindigkeit und Stabilität des Prozesses, aber auch die Eigenschaften und Qualität der Schichten ab. Gleichzeitig ist der galvanische Prozess immer mit Stoffumsätzen verbunden, und Teile des Elektrolyten gehen durch Verschleppung verloren. Dadurch ändern sich die Badzusammensetzung und die Abscheidung. Diese prozessimmanenten Schwankungen müssen überwacht und weitgehend ausgeglichen werden, um einen stabilen und sicheren Prozess zu gewährleisten.

##### 3.1.1 Verfahrenstechnik

Die Instandhaltung der galvanischen Bäder obliegt in der Galvanik im Allgemeinen einer eigenen Abteilung, der Verfahrenstechnik. Die übliche Verfahrensweise zur Kontrolle und Korrektur der Zusammensetzung eines galvanischen Bades ist eine regelmäßige Analyse der Hauptbestandteile. Das Vorgehen entspricht dem in Abbildung 10 abgebildeten Schema:

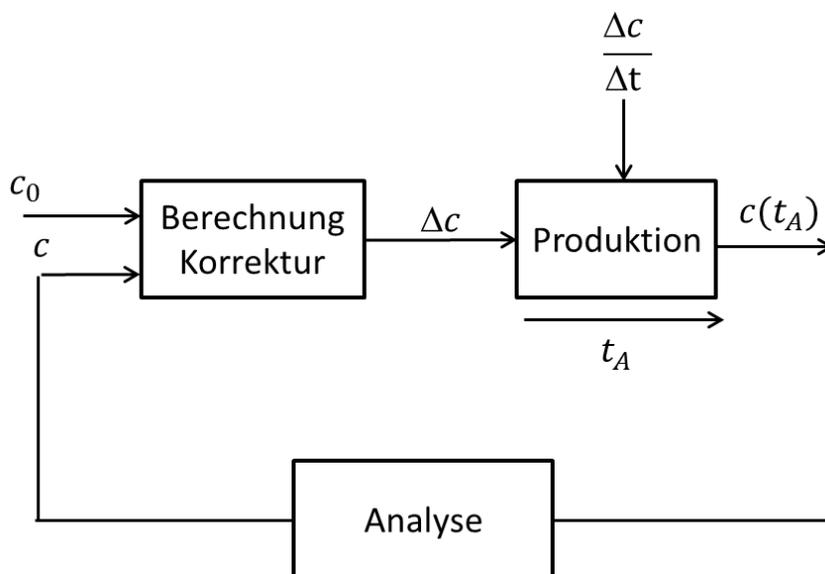


Abbildung 10: Schema der Instandhaltung galvanischer Bäder

Zu einem definierten Zeitpunkt  $t_A$  wird eine Probe des Bades mit der Konzentration  $c(t_A)$  entnommen. Vor der Probenentnahme muss das Bad auf Sollniveau aufgefüllt sein. Die Prozessparameter wie Temperatur, Lufteinblasung, Umwälzung müssen den Prozessvorgaben entsprechen, um zu gewährleisten, dass die Bedingungen zum Zeitpunkt der Analyse vergleichbar mit den späteren Bedingungen während des Prozesses sind.

Die Probe wird analysiert (siehe Kapitel 3.1.2) und das ermittelte Analysenergebnis anhand eines Soll-Ist-Vergleichs mit einem vorgegebenen Korrekturwert  $c_0$  bewertet. Je nach Abweichung wird entschieden, ob und welche Korrekturmaßnahmen  $\Delta c$  durchgeführt werden müssen. Ziel ist die Wiederherstellung des Ausgangszustandes, da sich die Konzentration im Laufe des Produktionsprozesses verändert. Je länger der Prozess läuft, umso größer sind die Konzentrationsänderungen. Die Häufigkeit der Kontrollen ist deshalb ein Kompromiss zwischen ausreichender Sicherheit, dass die vorgegebenen Grenzen eingehalten werden, dem Aufwand der Analysen und der Gewährleistung eines möglichst geregelten Ablaufs.

In den meisten Fällen nehmen die Konzentrationen der Badbestandteile ab, und es müssen entsprechende Mengen an Chemikalien zugegeben werden. Dabei sind teilweise zusätzliche Berechnungen nötig. So können zum Beispiel Metallionen nur als Metallsalz zugegeben werden, um den pH-Wert des Bades nicht zu verändern. Das Metallsalz enthält zusätzlich Anionen, sodass sich deren Konzentration bei der Zugabe erhöht.

In ähnlicher Weise ist es üblich, Ergänzungslösungen zu verwenden, die neben einen oder mehreren Hauptbestandteil des Bades noch Zusätze enthalten. Die Zusammensetzung der Gemische basiert auf experimentellen Daten, Erfahrung und Annahmen durchschnittlicher Verbräuche. Durch die einfache Analyse einer Hauptkomponente und entsprechende Zugabe der Ergänzungslösung kann auch die Konzentration schwer zu analysierender Zusätze in einem bestimmten Bereich konstant gehalten werden. Im Falle einer kontinuierlichen Zugabe von Chemikalien über Dosierpumpen kann die Korrekturmaßnahme auch durch Anpassung der Dosiermengen erfolgen.

Eine weitere Möglichkeit der Instandhaltung bildet die Nutzung von Online-Konzentrationsmessungen. Dabei wird das Bad kontinuierlich durch einen Bypass geleitet und analysiert. Entsprechend der Analyse wird dann ebenfalls durch einen Soll-Ist-Abgleich automatisch eine Korrektur ausgelöst. Dieses Vorgehen ist bei Chemisch-Nickel-Bädern üblich. Die Nickelkonzentration und der pH-Wert werden kontinuierlich überwacht und bei Bedarf durch die Dosierung von entsprechenden Ergänzungslösungen korrigiert. Bei korrekter Auslegung der Regelung kann der chemische Nickel-Phosphor-Prozess stabil und beherrscht betrieben werden. Dies ist nötig da schon kleine Veränderungen insbesondere beim pH-Wert einen großen Einfluss auf die Schichtqualität haben (vgl. Kapitel 2.2.3). Trotzdem erfolgt auch hier in regelmäßigen Abständen eine Analyse zur Kontrolle und Justierung des Messgerätes  $\Delta c_0$  entsprechend dem Schema in Abbildung 11.

Der große Vorteil dieser Betriebsweise ergibt sich durch die zeitnahe Regelung des Prozesses, in nahezu infinitesimal kleinen Zeiteinheiten  $\delta t$  in denen korrigiert wird im Vergleich zu einem Analyseintervall von Tagen oder Wochen. Die regelmäßige Analyse entsprechend dem Analysenintervall  $t_A$  ist eine zusätzliche Kontrolle und erhöht noch einmal die Prozesssicherheit. Neben den Bestandteilen des Elektrolyten die verbraucht werden, gibt es auch Stoffe, die sich anreichern. Dies können Reaktionsprodukte, Nebenprodukten oder Verunreinigungen sein.

Diese Stoffe wirken sich meist negativ auf die Abscheidung und die Schichteigenschaften aus, weshalb es Obergrenzen für die Konzentration gibt. Bei Erreichen dieser Grenzen muss das Bad gereinigt, verdünnt oder verworfen werden. Häufig wird auch die Dichte als Summenparameter für die Bestimmung der Anreicherung verwendet. Für die Badsteuerung werden anhand von Erfahrungswerten oder durch Versuche Korrekturwerte und Grenzen für die Dichte des Elektrolyten festgelegt.

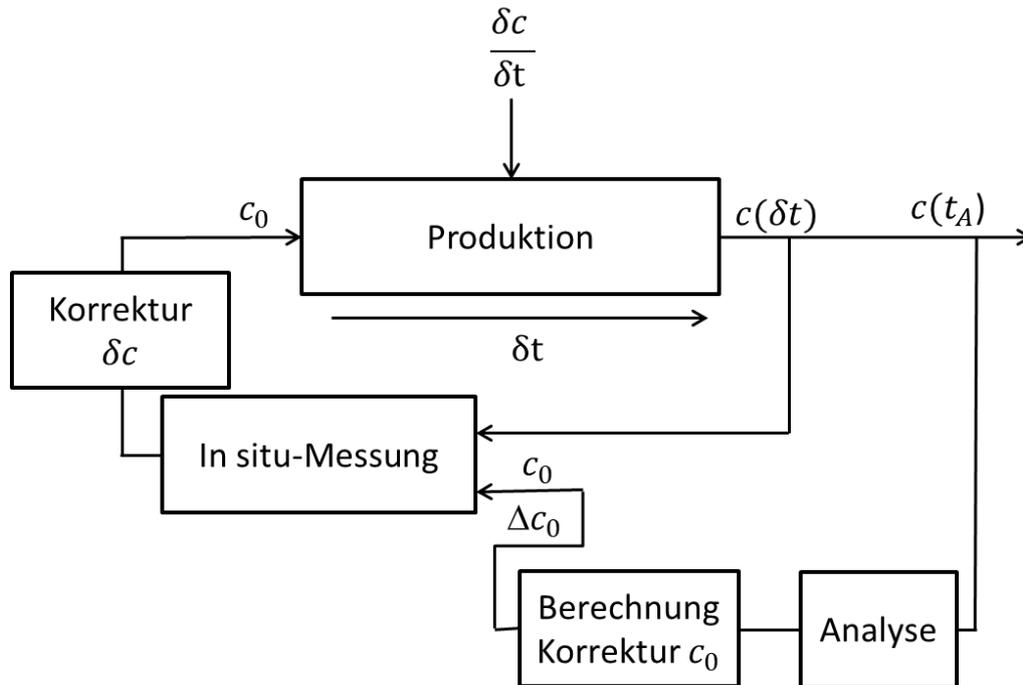


Abbildung 11: Schema der Instandhaltung galvanischer Bäder mit Online-Messung

### 3.1.2 Analyse des Elektrolyten

Die Zusammensetzung der Elektrolyte kann sehr komplex sein. Es gibt Hauptbestandteile wie das Metallsalz, welches das abzuscheidende Metall enthält. Legierungselektrolyte können dementsprechend verschiedene Metallsalze enthalten. Daneben gibt es Bestandteile zur Steuerung der Elektrolyteigenschaften und Zusätze zur Steuerung der Schichteigenschaften (vgl. Kapitel 2.2). Durch Reaktionen und die Verschleppung des Prozessbades ändern sich die Konzentrationen der Bestandteile. Neben den Schichteigenschaften und weiteren Kriterien sollten diese Veränderungen schon bei der Formulierung der Badzusammensetzung berücksichtigt werden, um stabile Prozesse zu ermöglichen. Die Elektrolytentwicklung ist sehr komplex und erfolgt in der Regel nicht durch die Galvanikfirma selbst, sondern durch die Formulierer bzw. Chemielieferanten. Die Prozesse und Chemikalien werden bei diesen eingekauft. In der Regel geschieht aber keine produktspezifische Entwicklung oder Anpassung der Elektrolyte, sondern es wird versucht, ein möglichst breites Spektrum an Anforderungen und Produkten abzudecken [72]. Dadurch sind Anpassungen der Elektrolyte in den einzelnen Galvaniken durchaus üblich und zum Teil auch notwendig.

Die Überwachung der Elektrolyte basiert auf Verfahren der analytischen Chemie und physikalische Verfahren wie Spektroskopie und Photometrie. Hauptsächlich können damit die Konzentrationen von Metallen, Komplexbildnern, Reduktionsmittel und einigen Anionen bestimmt werden. Weiterhin werden in der Regel der pH-Wert und die Dichte bestimmt.

Eine weitere Möglichkeit der Elektrolytkontrolle ist die Abscheidung auf definierten Substraten unter Laborbedingungen, wodurch eine ausreichende Vergleichbarkeit gewährleistet werden soll. Bei solchen Probebeschichtungen wird das Aussehen der Schicht beurteilt. Dies ist notwendig für die Einstellung von Zusätzen wie Glanzbildnern und Einebnern, deren Konzentration einen direkten Einfluss auf den Glanz und die Schichtverteilung haben. Da sich die Wirkung der Zusätze durch Änderungen in der Stromdichte-Potential-Charakteristik erklären lässt (Kapitel 2.1.2), stellt auch die Aufnahme von Strom-Potential-Kurven eine Möglichkeit der Analyse da. Hierbei wird aus der Abweichung zu einer Referenzmessung die Konzentration der Zusätze berechnet.

Daneben erfolgt die Messung bestimmter Badbestandteile bei dem Chemielieferanten zum Schutz seines Knowhows oder aufgrund der benötigten Messapparaturen. In solchen Fällen ist es auch möglich, dass nicht die Konzentration der Substanz angegeben wird, sondern das prozentuale Verhältnis im Vergleich zu einem Sollwert oder dem Neuanatz des Bades.

Unabhängig vom Verfahren und dem Ort der Messung hat jede Analyseverfahren eine gewisse Unsicherheit. Zur Bewertung der Genauigkeit der Messung muss die Analysenfähigkeit untersucht werden. Als praktikable Lösung hat sich eine fünfmalige Messung einer im Labor angesetzten Referenzprobe etabliert. Diese Referenz sollte möglichst der realen Probenzusammensetzung entsprechen, da neben der eigentlichen Substanz auch die weiteren Probenbestandteile einen Einfluss auf die Messung haben können (Matrixeffekte). Zusätzlich ist zu beachten, dass die Messwertermittlung den gesamten Analysenprozess umfassen muss, angefangen von der Proben- und Gerätevorbereitung bis hin zur Berechnung der Konzentration bzw. des Messwertes. Zwischenergebnisse wie Umschlagspunkte, Titrationsvolumina usw. sollten nicht separat ausgewertet werden [73].

Als Ergebnis der Untersuchung werden die Richtigkeit der Analyseverfahren und die Standardabweichung berechnet (vgl. Gleichungen (2-43) und (2-44)). Die Richtigkeit ist ein Maß für eine systematische Abweichung der Messung, sie ist aber auch von der Güte der Referenzprobe abhängig. So führen Abweichungen beim Einmaß oder Verunreinigungen der Chemikalien zu Abweichungen vom gewünschten Sollwert. In einigen Fällen kann auch die Selektivität der Analyseverfahren nicht ausreichend sein, sodass neben der zu untersuchten Substanz andere Verbindungen in das Messergebnis einfließen (z.B. Carbonat bei der Bestimmung von Natronlauge). Infolge dieser Einflüsse traten bei der Überprüfung der Analyseverfahren systematische Abweichungen bis zu 10% auf (siehe Tabelle 2). Die Standardabweichung ist unabhängig von der Probe und aus diesem Grund ein besseres Maß für die Güte der Messung. Aber auch hier liegen die ermittelten Werte zwischen 0,4% und 5%.

Ausgehend von der Goldenen Regel der Messtechnik sollte die Messunsicherheit etwa 0,1 der Toleranz betragen. Dieser Tatsache wird Rechnung getragen, indem bei der Berechnung der Analysenfähigkeit im Vergleich zur Prozessfähigkeit (Gleichung (2-45)) ein zusätzlicher Faktor  $k_g$  eingeführt. Dieser Faktor liegt je nach Industrienorm zwischen 0,15 und 0,35 [2]. Auch für Messgrößen ohne vorgegebene Toleranz kann eine Messmittelfähigkeit abgeschätzt werden, indem die Standardabweichung der Analyse ins Verhältnis zu der bestimmten Abweichung des Prozesses gesetzt wird:

$$c_g = \frac{k_g T}{6\sigma(c_0)} \sim \frac{k_g 6\sigma(c)}{6\sigma(c_0)} \quad (3-1)$$

$c_g$  – Messmittelfähigkeit

$T$  – Toleranz

$\sigma(c_0)$  – Standardabweichung

$\sigma(c)$  – Standardabweichung des Prozesses

$k_g$  – Faktor

Tabelle 2: Fähigkeit ausgewählter Analysemethoden

Messwert	Analysemethode	Sollwert g/L	Mittelwert g/L	Richtigkeit 1	Standardabweichung 1	Analysenfähigkeit $k_g = 0,2$
Kupfer	photometrisch	2,50	2,54	1,60%	0,80%	0,8
Nickel	Komplexometrische Titration	60,00	62,68	4,47%	0,40%	4,6
		6,00	5,92	-1,33%	1,35%	1,4
Gold	Atom-Absorptions-Spektroskopie	3,55	3,61	1,69%	0,80%	1,4
Borsäure	Rücktitration	15,00	15,39	2,60%	2,80%	0,6
Chlorid	Fällungstitration	16,00	16,89	5,56%	4,75%	0,2
Natronlauge	Titration	7,50	8,3	10,67%	0,5%	3,6

### 3.1.3 Regelkarten und Prozesssteuerung

Die bei der Analyse des Elektrolyten ermittelten Konzentrationen oder Kennwerte lassen sich in Regelkarten führen. Dies hat den Vorteil einer einfachen Visualisierung der Messwerte, sodass Auffälligkeiten und Trends besser zu erkennen sind. Aufgrund der einmaligen Messung handelt es sich um Urwertkarten bei dem jeder Wert genau eine Messung repräsentiert (Kapitel 2.3.2, [2]).

Im Sinne von Six Sigma sollten die in Annahme-Regelkarten festen Fehlergrenzen in einem direkten Zusammenhang mit den Spezifikationen des Kunden stehen. Durch die Einhaltung der Prozessgrenzen als innere Faktoren sollten auch die Kundenanforderungen zu jeder Zeit sichergestellt sein. Dies erfordert eine ausführliche statistische Versuchsplanung, um ein Pro-

zessmodel zur Beschreibung der quantitativen Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und Schichteigenschaften herzustellen. In der Praxis ist eine Festlegung von Grenzbedingungen auch durch die Auswertung von vergangenen Prozess- und Qualitätsdaten möglich. Häufig werden bei Auftreten eines Fehlers die Prozessparameter untersucht und eventuelle Auffälligkeiten zu einer Neubewertung der Grenzen genutzt. Bei langjährigen Prozessen sind deshalb die Grenzen eher zu eng gesetzt, denn bei der Festlegung der Grenzen muss auch die Messmittelfähigkeit berücksichtigt werden. Beim aktuellen Stand der Analysengenauigkeit von 1-2% (siehe Kapitel 3.1.2) sollten nach der Golden Regel der Messtechnik die Toleranzgrenzen größer als  $\pm 10\text{-}20\%$  des Sollwertes sein um den Einfluss der Messschwankungen vernachlässigen zu können.

Neben den Fehlergrenzen werden noch mindestens die Eingriffsgrenzen spezifiziert. Diese werden genutzt, um eine Überreaktion (over-controlling) zu verhindern, sodass nicht zu oft in den Prozess eingegriffen werden muss. Liegt der Messwert innerhalb der Eingriffsgrenzen (Nichteingriffsbereich), erfolgt in der Regel keine Korrekturmaßnahme. Aufgrund des Verbrauchs oder der Anreicherung der meisten Stoffe im Elektrolyten hat diese Arbeitsweise einen Trend im Messwertverlauf zur Folge. Häufig entsteht ein Sägezahnverlauf. Die Messwerte bewegen sich in Richtung einer definierten Eingriffsgrenze und sobald diese erreicht ist, erfolgt eine Korrekturmaßnahme. Der Verlauf ist abhängig von dem Verbrauch oder der Anreicherung, den definierten Grenzen und dem Analysenintervall.

Als Beispiel soll der Konzentrationsverlauf von Nickelionen in einem Nickelstrike-Elektrolyten dienen (vgl. Kapitel 2.2.1). Die Messwerte eines realen Prozessbades sind in Abbildung 12 in Form einer Urwertkarte dargestellt. Die einzelnen Punkte entsprechen jeweils einer Analyse an dem entsprechenden Datum (Anhang 12.1).

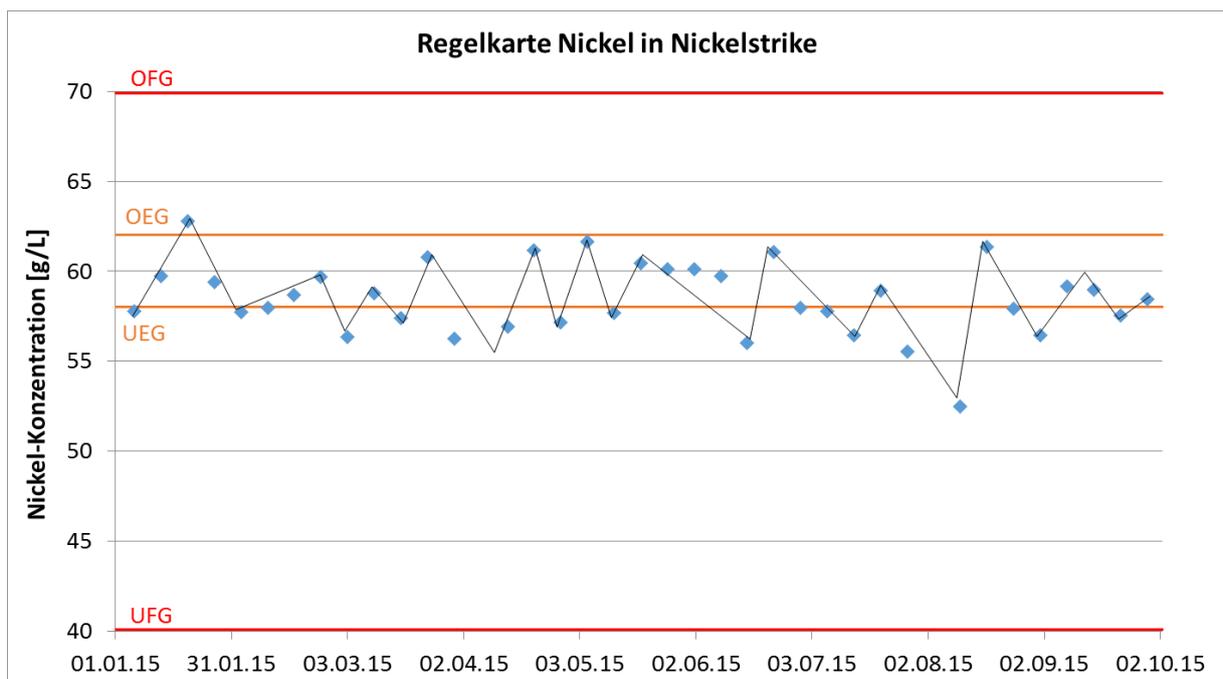


Abbildung 12: Messwertverlauf Nickel in Nickelstrike

Die roten Linien stellen die Fehlergrenzen des Prozesses dar. Sollten diese überschritten werden, besteht die Gefahr von Prozessfehlern (z.B. Haftfestigkeit). Zur Kontrolle des Bades wird einmal wöchentlich die Konzentration der Nickelionen mit einer komplexometrischen Titration bestimmt. Die Messwerte spiegeln den beschriebenen Sägezahnverlauf wider, der durch die Freihandlinie angedeutet ist. Die Konzentration an Nickel nimmt während des Prozesses aufgrund der Verschleppung und Reaktionsverlusten ab, gleichzeitig wird durch die Auflösung der Nickelionen ein Teil dieses Verlustes kompensiert. Sinkt die Konzentration unter die untere Eingriffsgrenze UEG (orange Linie) erfolgt eine Zugabe von Nickelsalzen als Korrekturmaßnahme. Die obere Eingriffsgrenze OEG wird dabei als Korrekturwert verwendet, sodass sich dort die oberen Punkte des Sägezahns befinden.

Als Beispiel für die Anreicherung eines Reaktanten eignen sich die Nickelionen in einem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Annahmeregellekarte in Abbildung 13 zeigt den Messwertverlauf in einem Prozessbad seit dem Jahr 2013. Die Konzentration der Nickelionen steigt infolge der höheren Nickelauflösung im Vergleich zum Nickelverbrauch während der Legierungsabscheidung kontinuierlich an. Sobald die obere Eingriffsgrenze erreicht ist, wird der Elektrolyt verdünnt, sodass ein Sägezahnverlauf entsteht.

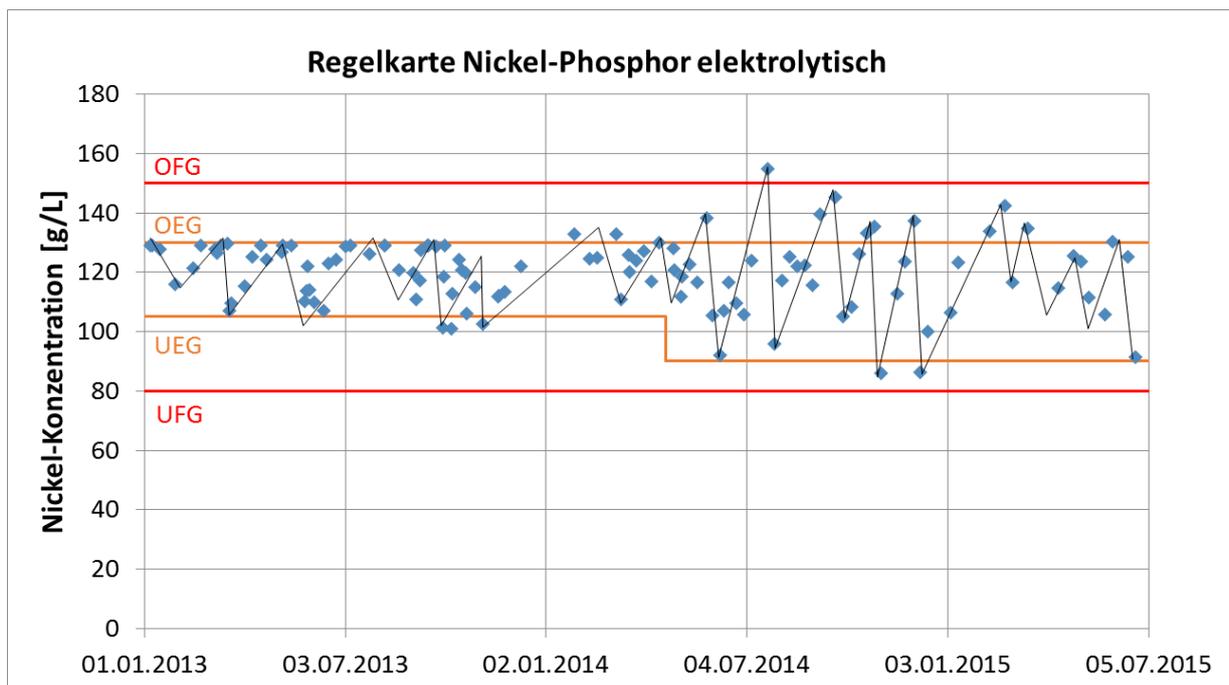


Abbildung 13: Messwertverlauf Nickel in Nickel-Phosphor elektrolytisch

Ab Mitte 2014 ist jedoch eine Änderung des Messwerteverlaufs erkennbar. Die Zeitspanne zwischen den Verdünnungen hat sich deutlich verkürzt und die Spannweite der Messwerte vergrößert. Die Ursache dafür ist die gestiegene Produktionsmenge in diesem Zeitraum, was zu einer schnelleren Anreicherung von Nickel im Bad führte. Als Reaktion wurde der Korrekturwert zu niedrigeren Konzentrationen verlagert, um die Zahl der Verdünnungen nur mäßig erhöhen zu müssen. Gleichzeitig wird infolge der gestiegenen Produktionsmenge die obere

Eingriffsgrenze häufig deutlich überschritten. Insgesamt verbreitert sich die Spanne der Messwerte. Im März 2015 wurden diese Maßnahmen zurückgestellt, wodurch sich die Spannweite wieder verkleinert, aber häufiger verdünnt werden muss.

Die Schwankungen der Messwerte sind somit auch von äußeren Einflüssen wie der Produktionsmenge abhängig. Ebenso kommt es in Abhängigkeit des Produktmix zu Veränderungen im Verbrauch der Chemikalien infolge unterschiedlicher Produkt- und Prozessparametern. Zum Beispiel verursachen schöpfende Teile oder das Beschichten in Trommeln einen Anstieg der Verschleppung im Vergleich zu herkömmlicher Gestellware. Unterschiedliche Stromdichten führen zu Veränderungen in der Stromausbeute und damit zu anderen Reaktionsverbräuchen (vgl. Kapitel 2.1.1). Besonders in einer Lohngalvanik können diese Effekte einen großen Einfluss haben, da hier verschiedenste Teile, Geometrien und geforderten Schichtdicken vorkommen. Trotzdem erfolgt keine regelmäßige Überprüfung der spezifischen Verschleppung, Stromausbeute oder Effizienz des Chemikalieneinsatzes, aufgrund des hohen Aufwandes. Eine regelmäßige Ermittlung dieser charakteristischen Kennwerte würde Veränderungen im Prozess aufzeigen und die Berechnung von Konzentrationsänderungen und damit zukünftiger Badzusammensetzungen ermöglichen.

## **3.2 Prozessfähigkeit in der Galvanik**

Zur Durchführung eines Six Sigma Projektes müssen die Verbesserungen bzw. Änderungen des Prozesses durch regelmäßige Auswertung der Daten ermittelt werden um die getroffenen Maßnahmen quantitativ bewerten zu können. Eine Möglichkeit dazu bietet die Prozessfähigkeit als Kennzahl für die Stabilität einer Messgröße und Einhaltung der Toleranzen (Kapitel 2.3.2). Aufgrund der üblichen Analysenintervalle von ein oder mehreren Tagen ist es sinnvoll für die Berechnung der kurzfristigen Prozessfähigkeit die Daten eines Monats oder Quartals auszuwerten um annähernd eine ausreichende Anzahl an Messwerten zu bekommen. Die langfristige Betrachtung sollte ein ganzes Jahr einschließen. Bewegt sich der Messwert über ein ganzes Jahr ausschließlich in den vorgegebenen Grenzen und sind Schwankungen im Vergleich zu den Toleranzgrenzen klein (entsprechend dem Ziel-cpk-Wert) ist der Prozess hinsichtlich dieses Parameters stabil und fähig.

### **3.2.1 Bewertung einzelner Merkmale**

Die Berechnung der Prozessfähigkeit einer Konzentration oder eines anderen Kennwertes erfolgt analog den Gleichungen (2-45) und (2-46) anhand der, im Rahmen der üblichen Instandhaltung aufgenommen, Messwerte. Als Toleranz bzw. Fehlergrenzen gelten die gleichen Werte wie bei den Annahme-Qualitätsregelkarten. Als Prozessschwankung kann entweder der 99,73%-Streubereich oder die Standardabweichung verwendet werden. Letzteres setzt voraus, dass die Messwerte normalverteilt sind. Dies ist für die meisten Messwerte in Galvanotechnik

insbesondere für Konzentrationen nicht gegeben. Ursache ist der im Kapitel 3.1.3 beschriebene gewollte Trendverlauf in den Messwerten, der einer zufälligen Verteilung, wie sie die Normalverteilung darstellt, widerspricht. Die Verteilung wird aufgrund der Badführung deshalb eher einer Rechteckverteilung innerhalb der Eingriffsgrenzen gleichen. Zunächst erfolgt die Korrektur auf eine Eingriffsgrenze. Ausgehend von dieser wird sich die Konzentration entsprechend dem Trend (Anreicherung oder Verbrauch) bewegen, solange bis die andere Eingriffsgrenze überschritten wird. Dann erfolgt wieder eine Korrektur. Über eine signifikante Anzahl an Messungen hinweg verteilen sich damit die Konzentrationen statistisch gleichmäßig zwischen den beiden Eingriffsgrenzen.

Bei einer Anreicherung treten Werte unterhalb der unteren Eingriffsgrenze äußerst selten auf, denn dies kann nur durch einen Fehler bei Instandhaltung des Bades geschehen. Um die obere Eingriffsgrenze gibt es dagegen eine Häufung, da sich der Trend in diese Richtung bewegt und teilweise verzögert auf das Erreichen der oberen Eingriffsgrenze reagiert wird. Als Beispiel ist in Abbildung 14 ein Histogramm der Nickelkonzentrationen im elektrolytischen Nickel-Phosphorbad über den gesamten Zeitraum gezeigt. Zusätzlich ist die vom Statistikprogramm Minitab® berechnete Normalverteilung als rote Kurve eingezeichnet. Die Abweichungen beider Verteilungen sind deutlich erkennbar. Ein entsprechender Test nach Ryan-Joiner [74] ergab einen Wahrscheinlichkeitswert von 1,2% für die Nullhypothese (Daten sind normalverteilt), weshalb diese abgelehnt werden muss. Die Daten sind also mit annähernd 99%-iger Sicherheit nicht normalverteilt.

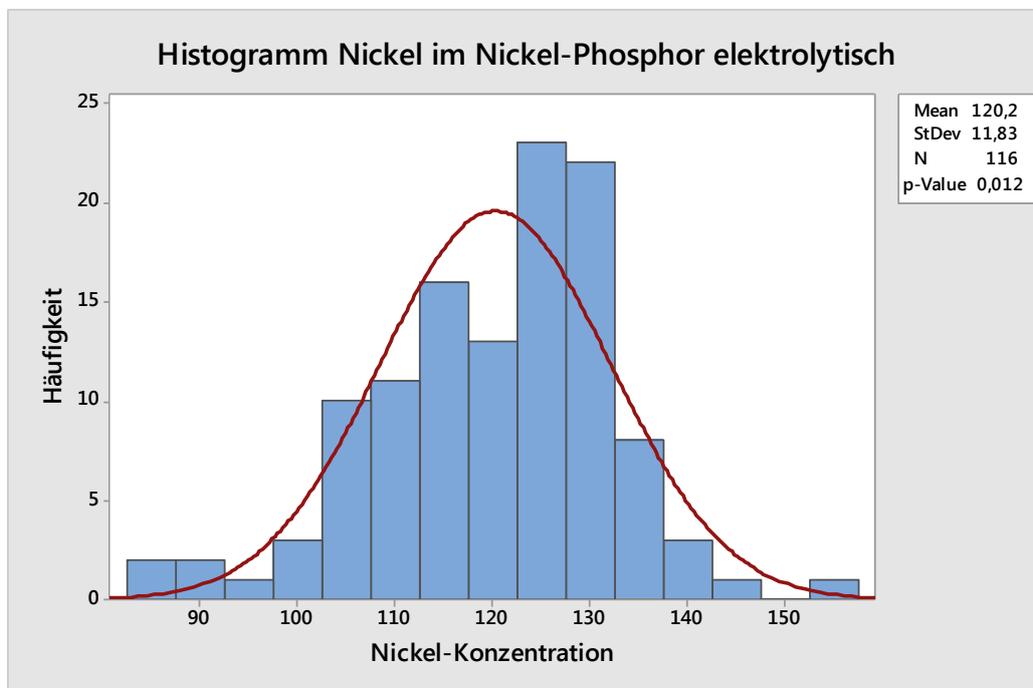


Abbildung 14: Histogramm Nickel-Konzentrationen aus Abbildung 13

Die Verwendung der Standardabweichung zur Berechnung des cpk-Wertes ohne das Vorliegen einer Normalverteilung der Messwerte (vgl. Kapitel 2.3.2) kann zu einer falschen Pro-

zessbewertung führen. Die Schwankungen sind nicht das Resultat der Überlagerung zufälliger Effekte, sondern unterliegen einem systematischen Einfluss. Die durchgeführten Analysen sind folglich nicht repräsentativ für die gesamte Prozessdauer, sondern stellen in vielen Fällen einen Extremwert dar (Messwert vor Korrektur). Dies hat zur Folge, dass die Fähigkeit des Prozesses deutlich unterschätzt wird. Die unter diesen Umständen ausgewiesenen Werte sind deshalb nur eingeschränkt verwendbar.

Trotzdem soll im Weiteren mit den Gleichungen für die Prozessfähigkeiten bei Normalverteilung gearbeitet werden. Die Gründe dafür sind:

- Einfache mathematische Handhabung
- Hohe Akzeptanz bei den Anwendern und Kunden [75]
- Historisch schon sporadisch angewendet
- Verknüpfung zu Produkteigenschaften (normalverteilt)
- Geringe Zahl der Daten erschwert Berechnung der richtigen Verteilung
- Normalverteilung wird als Ziel der Verbesserungen angestrebt (Kapitel 5.1)

Zur Darstellung des aktuellen Standes der Prozessfähigkeit wurden für die Regelkarten aus Kapitel 3.1.3 die cpk-Werte berechnet (Abbildung 15). Obwohl es sich um das gleiche Analyseverfahren handelt und der Toleranzbereich in beiden Fällen etwa 50% des Sollwertes beträgt, unterscheiden sich die Fähigkeit bzw. Stabilität der Prozesse deutlich. Das Nickelstrike-Bad erreicht bis auf eine Ausnahme eine kritische Prozessfähigkeit über 1,33. Dies entspricht den heutigen industriellen Forderungen.

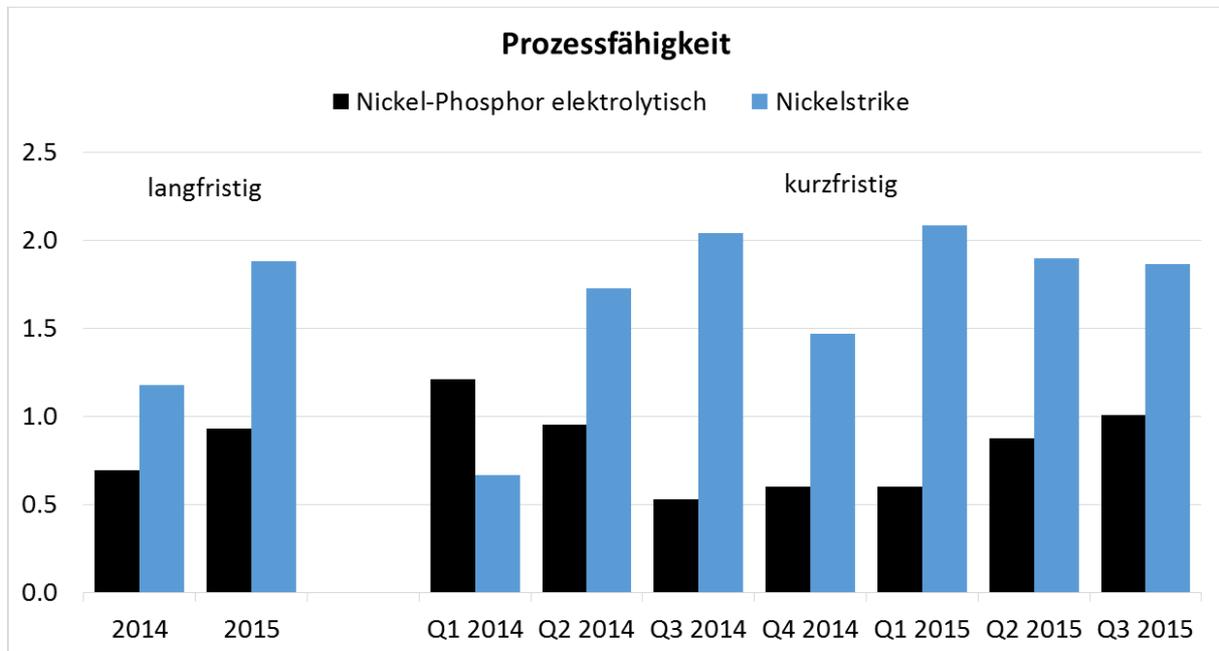


Abbildung 15: Prozessfähigkeit Nickelkonzentration im Nickel-Phosphor elektrolytisch und Nickelstrike aus Abbildung 13 bzw. Abbildung 12

Demgegenüber schneidet das elektrolytische Nickel-Phosphor-Bad mit cpk-Werten von 0,5 bis 1 deutlich schlechter ab. Die Unterschiede liegen hauptsächlich in der Badführung (Analyseintervall, Eingriffsgrenzen, Korrekturen), die bisher nicht nach statistischen Kriterien ausgelegt wurde. Es genügte die Fehlergrenzen einzuhalten, was bis auf einen Analysewert immer gewährleistet wurde.

### 3.2.2 Bewertung des Gesamtprozesses

Ein Prozess ist immer von mehreren Einflüssen abhängig, die alle stabil und fähig geführt werden müssen, um die geforderte Qualität zu erreichen. Jeder Einfluss sollte möglichst durch einen Messwert ermittelt werden können, für den entsprechend auch ein cpk-Wert berechnet werden kann. Für die Arbeit in einem Projekt oder als Management-Kennzahl ist ein solcher Satz an Prozessfähigkeiten wenig prägnant und schlecht mit anderen Prozessen vergleichbar. Deshalb soll basierend auf den Kennwerten der einzelnen Messgrößen eine Auswertung der Fähigkeit des Gesamtprozess erfolgen. Dazu werden der Mittelwert und die Standardabweichung jeder Messgröße standardisiert, sodass sich die Toleranzgrenzen bei  $\pm 1$  befinden:

$$\hat{\mu} = \frac{\mu - (OFG + UFG)/2}{(OFG - UFG)/2} \quad \text{bzw.} \quad \hat{\sigma} = \frac{\sigma}{(OFG - UFG)/2} \quad (3-2)$$

$\hat{\mu}$  – standardisierter Mittelwert  
 $\mu$  – Mittelwert  
 OFG – obere Eingriffsgrenze

$\hat{\sigma}$  – standardisierter Standardabweichung  
 $\sigma$  – Standardabweichung  
 UFG – untere Eingriffsgrenze

Als Kennzahl für den Gesamtprozess wird der Durchschnitt aus allen cpk-Werten gebildet, wobei eine Wichtung nach der Anzahl der Messwerte im betrachteten Zeitraum sinnvoll ist. Messwerte, die häufig analysiert werden, sollten auch einen größeren Einfluss auf die Gesamtfähigkeit haben. Mathematisch ist die Berechnung eine Linearkombination, die nach Regeln der Statistik erfolgen muss [76]. Dabei muss beachtet werden, dass sich die Abweichung von Messwerten, deren Mittelwert sich näher an der unteren Fehlergrenze befindet und Messwerte mit Mittelpunkt näher an der oberen Fehlergrenze, kompensieren. Dadurch würde für den Gesamtprozess eine höhere Fähigkeit ermittelt werden, da der Mittelwert näher an der Toleranzmitte läge. Um dies zu verhindern, muss bei der Berechnung des Gesamtmittelwertes der Betrag der einzelnen Mittelwerte verwendet werden. Es ergeben sich die beiden Gleichungen:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^m n_i |\hat{\mu}_i|}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad \text{bzw.} \quad \sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \hat{\sigma}_i^2}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (3-3)$$

$\mu$  – Mittelwert aller standardisierten Messgrößen  
 $n$  – Anzahl der Messwerte einer Messgröße

$\sigma$  – Standardabweichung aller Messgrößen  
 $m$  – Anzahl der Messgrößen

Als praktisches Beispiel soll für den bereits erläuterten, elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess die Gesamtfähigkeit im Jahr 2014 berechnet werden. Die chemischen Parameter dieses Bades beinhalten die Konzentration an Nickel, Chlorid, Borsäure und phosphoriger Säure sowie den pH-Wert.

Die Analyse des Bades im Labor erfolgt wöchentlich und nur bei Benutzung des Bades, sodass pro Messgröße etwa 40 Werte vorliegen. Der Prozess wurde im Jahr 2014 noch nicht nach statistischen Kriterien geführt, weswegen die Fähigkeiten der einzelnen Messgrößen gering sind. Zunächst wurde zum Vergleich der Mittelwert der einzelnen cpk-Werte gewichtet nach Zahl der Analysen berechnet (Tabelle 3). Demgegenüber wurden entsprechend dem oben beschriebenen Vorgehen die Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Messgrößen standardisiert und nach den Gleichungen (3-3) die Kennwerte für den Gesamtprozess berechnet. Der sich ergebende cpk-Wert von 0,54 unterscheidet sich signifikant vom gewichteten Mittelwert (0,64), der den Prozess überbewertet.

Tabelle 3: Daten Nickel-Phosphor elektrolytisch im Jahr 2014 vgl. Kapitel 3.2.1

Messgröße	Anzahl Messungen	standardisierter Mittelwert	standardisierte Standardabweichung	Prozessfähigkeit
	n	$\mu$	$\sigma$	cpk
Nickel	45	0,13	0,42	0,69
Chlorid	43	0,45	0,28	0,65
Borsäure	42	-0,03	0,45	0,71
Phosphorige Säure	40	0,03	0,79	0,41
pH	32	-0,03	0,48	0,67
gewichteter Mittelwert				0,63
Modell	202	0,14	0,53	0,54
Gesamtverteilung	202	0,14	0,51	0,56

Zusätzlich wurde eine Normalverteilung über alle normierten Einzelwerte berechnet, unter der Annahme dass sie alle zu einem Parameter gehören. Diese ist in Tabelle 3 als Gesamtverteilung eingetragen und unterscheidet sich nur geringfügig von der mit den Gleichungen (3-3) berechneten Prozessfähigkeit (0,56 zu 0,54). Der Aufwand zur Berechnung der Gesamtverteilung ist aber erheblich größer, da jeder Messwert der verschiedenen Messgrößen hinsichtlich des Toleranzbereiches normiert werden muss, um anschließend über alle Messwerte den Mittelwert und die Standardabweichung zu bestimmen. Im Modell ist es ausreichend die Mittelwerte und Standardabweichungen entsprechend den obigen Gleichungen (3-2) und (3-3) zu berechnen. Das sich aus allen Messwerten ergebende Histogramm und die entsprechende Normalverteilung (rote Kurve), sowie das Modell (blaue Kurve) sind in Abbildung 16 dargestellt. Zusätzlich sind die Verteilungen der einzelnen Konzentrationen enthalten. Mit diesem Vorgehen lassen sich Prozessfähigkeiten nicht nur für einzelne Messgrößen sondern auch für

den Gesamtprozess berechnen. Entsprechend können die nachfolgend durchgeführten Verbesserungen einfach quantitativ bewertet werden.

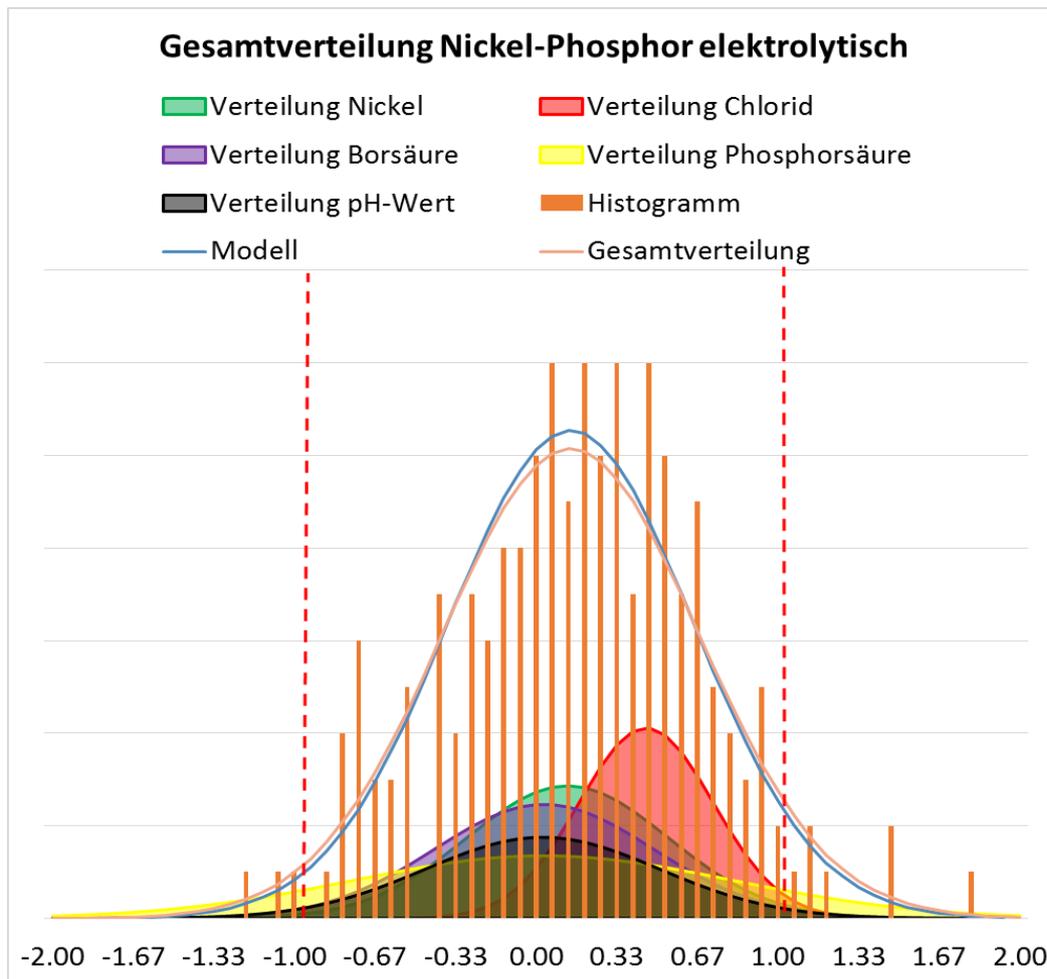


Abbildung 16: Verteilung der Messgrößen und Gesamtverteilung des Nickel-Phosphor-Prozesses im Jahr 2014 mit den berechneten Gaußkurven entsprechend Tabelle 3

## **4 Konzentrationsschwankungen und deren Auswirkung (Analyse)**

### **4.1 Ursache niedriger Prozessfähigkeiten**

Die Auswertung der Prozessfähigkeiten in der Galvanotechnik ergibt, dass diese häufig niedriger als die industriellen Forderungen sind ([4; 5], Kapitel 3). Um die richtigen Maßnahmen zur Verbesserung der Ist-Situation zu ergreifen, müssen die Ursachen der hohen Schwankungen in der Galvanotechnik verstanden werden. Dazu werden die aufgenommen Messwertreihen und Daten aus Kapitel 3.1.3 eingehender untersucht, mit dem Ziel, ein Modell zur Beschreibung der Konzentrationsschwankungen zu finden.

#### **4.1.1 Mess- und Prozessschwankungen**

Die schon benannte Veränderung der Messwerte infolge eines Trends bildet nur einen Teil der Konzentrationsschwankungen. Die eigentliche Streuung der Messwerte wird durch die Messung und den Prozess selbst hervorgerufen. Dabei setzen sich die Unsicherheiten bei der Messung aus den Analysenschwankungen und Schwankungen bei der Probenentnahme zusammen. Wie im Kapitel 3.1.1 beschrieben, gilt es, bei der Probenentnahme darauf zu achten, dass die Bedingungen immer gleich sind und das vorliegende Volumen dem Sollvolumen entspricht. Ist dies nicht der Fall und die Korrekturmaßnahmen (Zugaben, Verdünnungen) erfolgen bei einem abweichende Volumen, weicht auch die resultierende Konzentration vom gewünschten Korrekturwert ab. Daneben ist die Messung selbst mit einer Unsicherheit versehen, wie die Überprüfung der Analysenfähigkeit während der Datenaufnahme gezeigt hat (Kapitel 3.1.2). Infolge der prozessbedingten Veränderung der Konzentrationen hat auch der Prozess einen erheblichen Einfluss auf die Konzentrationsschwankungen. In Phasen erhöhter Produktion sind auch Konzentrationsänderungen proportional höher. Die Analysenintervalle werden in der Regel aber nicht angepasst, sodass die Konzentrationen stärker vom Sollwert abweichen als in Zeiten mit normaler oder geringer Produktion sind. Ebenso steigen mit zunehmender Konzentrationsänderung auch die prozessbedingten Schwankungen. Um dies zu verdeutlichen, wurden die Werte der Regelkarte für die Nickelkonzentration im elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess in Abhängigkeit der vergangenen Zeit nach der Korrekturmaßnahme (Verdünnung) gruppiert. Es zeigt sich eine Verbreiterung der Verteilung, je mehr Zeit seit dem Neuansatz vergangen ist. Die Werte innerhalb der ersten Woche nach der Verdünnung liegen noch nahe der unteren Eingriffsgrenze von 120 g/L. Zwei Wochen nach der Korrektur des Elektrolyten streuen die Werte schon im Bereich von 120 bis 140 g/L, abhängig von der Produktion und der damit verbundenen Anreicherung der Nickelionen im Bad. In der dritten Woche umfasst die Spannweite der Messwerte schon das gesamte Toleranzfeld (120 - 150 g/L). Zum Vergleich sind die sich ergebenden Normalverteilungen rechts in Abbildung 17 dargestellt.

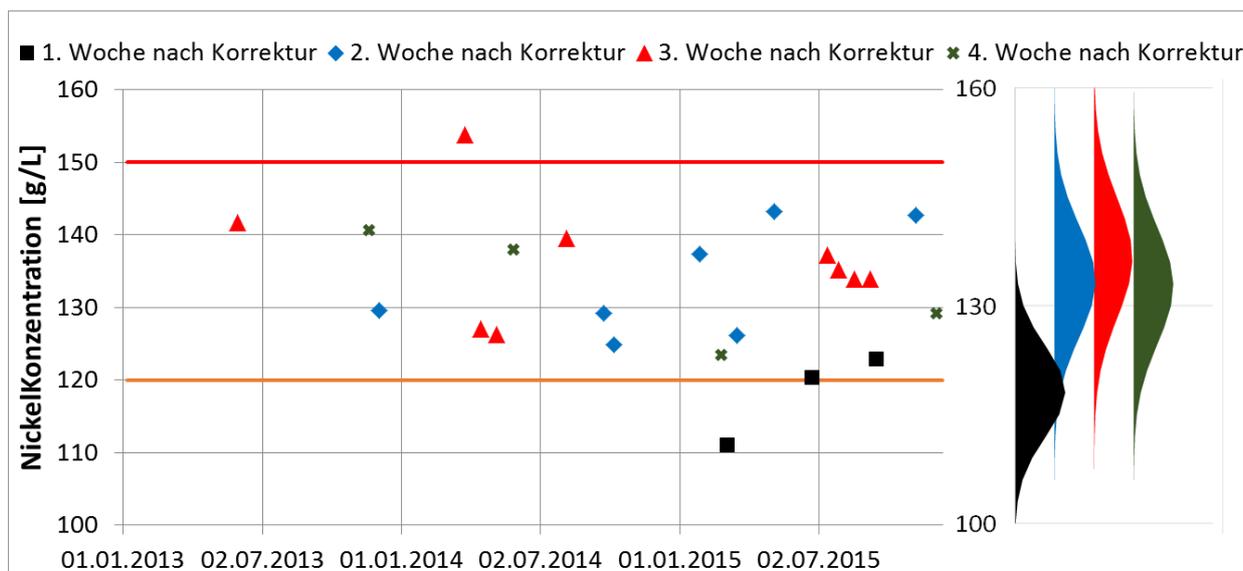


Abbildung 17: Messwerte Nickel im Nickel-Phosphor elektrolytisch mit dazugehörigen Normalverteilungen abhängig von der vergangenen Zeit nach der Verdünnung

Für das Modell zur Beschreibung der Konzentrationsschwankungen soll die gemessene Konzentration als zusammengesetzte Größe entsprechend Gleichung (4-1) betrachtet werden. Der Messwert setzt sich somit aus der Ausgangskonzentration korrigiert um die Veränderung des Volumens und der erfolgten Konzentrationsänderung im Laufe des Prozesses zusammen. Diese wird bestimmt durch den Trend der Messwerte (Anreicherung oder Verbrauch) und die Dauer der Produktion. Ausgangspunkt kann ein Neuansatz oder der Zustand des Bades nach einer Korrektur sein.

$$c = \frac{V_0}{V} c_0 + \frac{\Delta c}{\Delta t} t \quad (4-1)$$

$c$  – Konzentration

$V$  – Badvolumen zur Probenentnahme

$c_0$  – Ausgangskonzentration

$V_0$  – Ausgangsbadvolumen

$\frac{\Delta c}{\Delta t}$  – Konzentrationsänderung pro Zeit

$t$  – Zeit seit letzten Neuansatz/Korrektur

Nach dem GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) kann die Varianz einer zusammengesetzten Messgröße nach folgender Gleichung berechnet werden [77]:

$$(\sigma(f(x_i)))^2 = \sum_i \left( \frac{\delta f(x_i)}{\delta x_i} \sigma(x_i) \right)^2 \quad (4-2)$$

$f(x_i)$  – Messgröße

$\sigma(x_i)$  – Unsicherheit/Schwankung von  $x$

$x_i$  – Eingangsgrößen

$\frac{\delta f(x_i)}{\delta x_i}$  – partielle Ableitung der Messgröße nach den Eingangsgröße

Für die Abschätzung der maximalen Unsicherheit (worst-case) lässt sich diese Gleichung vereinfachen, indem nur die Beträge der einzelnen Standardabweichungen addiert werden:

$$\sigma(f(x_i)) = \sum_i \left| \frac{\delta f(x_i)}{\delta x_i} \sigma(x_i) \right| \quad (4-3)$$

Diese worst-case-Betrachtung entspringt der Überlegung, dass im ungünstigsten Fall mehrere Einflüsse auftreten, deren negative Wirkungen sich addieren. Für Konzentrationsschwankung lässt sich entsprechend den oben beschriebenen Einflüssen (Kapitel 3 bzw. Gleichung (4-1)) die folgende Gleichung aufstellen:

$$\sigma(c) = \left| \frac{V_0}{V} \sigma(c_0) \right| + \left| \frac{c_0}{V} \sigma(V_0) \right| + \left| -\frac{V_0 \cdot c_0}{V^2} \sigma(V) \right| + \left| t \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) \right| + \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \sigma(t) \right| \quad (4-4)$$

$\sigma(c)$  – Konzentrationsschwankung

$\sigma(c_0)$  – Analyseschwankungen

$\sigma(V)$  – Volumenschwankungen

$\sigma(t)$  – Schwankungen der Probenentnahmezeit

$\sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)$  – Schwankungen der Anreicherung/Verbrauch der Substanzen = Prozessschwankungen

Für diese Abschätzung ist die Annahme  $V_0 \approx V$  ohne weiteres möglich, wodurch sich die Gleichung vereinfacht:

$$\sigma(c) = \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) + t \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) + \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| \sigma(t) \quad (4-5)$$

Jeder Term der Gleichung kann einer realen Schwankung zugeordnet werden, die entsprechend der praktischen Erfahrung eine Relevanz für die Analyse und Steuerung galvanischer Bäder hat. Die Fehler bei der Bestimmung des Ausgangszustandes sind durch Messschwankungen  $\sigma(c_0)$  bedingt. Zu diesem Fehler kommen die Abweichungen bei der Probenentnahme, insbesondere Unterschiede im Volumen zur vorherigen Probenentnahme  $\sigma(V)$  und eine unterschiedliche Entnahmezeit  $\sigma(t)$  hinzu.

Neben diesen zeitlich konstanten Abweichungen gibt es prozessbedingte Schwankungen, die im Laufe der Zeit zunehmen (vgl. Abbildung 17). Ursache dafür können die Beschichtung unterschiedlicher Produkte (Produktmix), wechselnde Produktionsauslastung, Produktionsstillstände, Veränderungen in der Dosierung und Schwankungen in den Verhältnissen der Reaktionen sein. Schon eine Erhöhung der Badtemperatur um wenige Grad kann Zersetzungs- oder andere Nebenreaktionen beschleunigen und den Verbrauch bzw. die Anreicherung der Substanzen beeinflussen, wodurch sich der Trendverlauf verändert.

#### 4.1.2 Trendverlauf von Konzentrationen

Die Konzentration in einem galvanischen Bad ist vom Produktionsprozess und den durchgeführten Korrekturen abhängig (Kapitel 3.1.1). Bei der heute üblichen Badführung werden Nichteingriffsbereiche verwendet. Aus diesem Grund dient ein Teil der Messwerte nur zur Überprüfung des Badzustandes, während die restlichen Werte zur Berechnung einer Korrektur genutzt werden.

Für das Beispiel der Nickelkonzentration im Nickelstrike (vgl. Abbildung 12) ergibt sich die in Abbildung 18 verdeutlichte Situation. In dem betrachteten Zeitraum resultierte nur aus der Hälfte der Messwerte eine Badkorrektur. Diese Messwerte sind blau dargestellt. Dagegen befinden sich die schwarzen Punkte zwischen der oberen (OEG) und der unteren Eingriffsgrenze (UEG) und repräsentieren Messwerte ohne anschließende Korrektur.

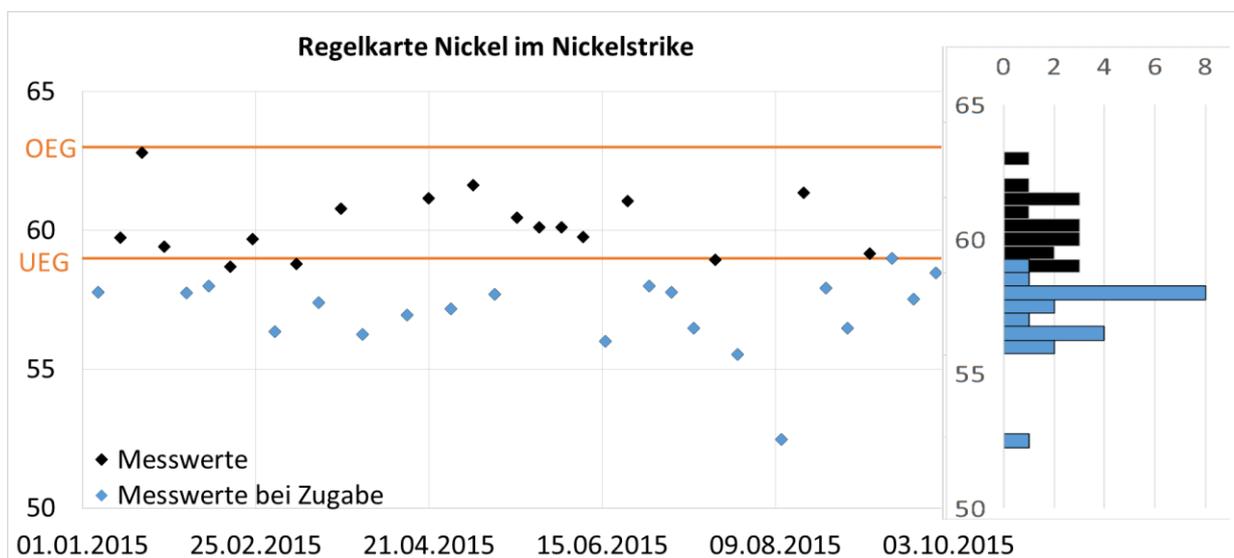


Abbildung 18: Regelkarte aus Abbildung 12 gefiltert nach Zugabe mit dazugehörigen Histogramm

Auf der rechten Seite befindet sich ein Histogramm mit den entsprechenden Häufigkeiten in einer Teilung von 0,5g/L. Zwischen den Eingriffsgrenzen sind die Messpunkte in Folge des kontinuierlichen Verbrauchs an Nickelionen annähernd gleichmäßig verteilt. Dies ist dadurch begründet, dass bei einer Zugabe die obere Eingriffsgrenze als Korrekturwert verwendet wird und die Konzentration im Laufe der Produktion kontinuierlich bis zur Unterschreitung der unteren Eingriffsgrenze abfällt. Unterhalb der Eingriffsgrenze ergibt sich eher eine halbseitige Normalverteilung.

Bei Anwendung der Normalverteilung (vgl. Kapitel 3.2.1) beträgt die Standardabweichung (Gleichung (2-44)) über alle gemessenen Konzentrationen im Zeitraum vom Januar bis Oktober  $\sigma_{ges}(c) = 2 \text{ g/L}$ . Demgegenüber besitzen die Messwerte mit Korrektur (blaue Punkte) eine deutlich schmalere Verteilung mit einer Standardabweichung von  $\sigma(c) = 1,4 \text{ g/L}$ .

Wiederum unter der Annahme des worst-case-Szenarios, nachdem sich die Standardabweichungen einzelner Parameter zu einer kombinierten Standardunsicherheit addieren lassen, vergrößert sich diese infolge des Trends in den Messwerten und der Verwendung eines Nichteingriffsbereiches um 0,6 g/L gemäß der Formel [77]:

$$Trend(c) = \sigma_{ges}(c) - \sigma_{Korrektur}(c) \quad (4-6)$$

Zur Modellierung der Schwankung infolge des Trendverlaufs wird angenommen, dass jede Messung eine Unschärfe hat, die durch die Fehlerbalken und die dazugehörige Gaußkurve repräsentiert wird (Abbildung 19). Die Summe der einzelnen Kurven im Trend ergibt die in der Praxis gefundene Rechteckverteilung (Abbildung 19 rechte Seite). Die Breite der Verteilung ist abhängig von der Anzahl der Analysen ohne Korrekturmaßnahme. Je länger der Trend verfolgt und nicht in den Prozess eingegriffen wird, umso breiter wird die Verteilung. Sie ist deshalb annähernd so breit wie der Nichteingriffsbereich (Bereich zwischen den Eingriffsgrenzen), vorausgesetzt eine dieser Grenzen dient gleichzeitig als Korrekturwert. Im Beispiel wurde erst bei der siebten Analyse eine Korrektur ausgelöst (Analysen im Trend = 6).

Die Standardabweichung der Rechteckverteilung ist abhängig von der Breite der Verteilung, sodass sich die folgende Gleichung ergibt:

$$Trend(c) = \frac{n \cdot \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| \cdot t_A}{\sqrt{12}} \approx \frac{OEG - UEG}{\sqrt{12}} \quad (4-7)$$

$n$  – Anzahl Analysen im Trend

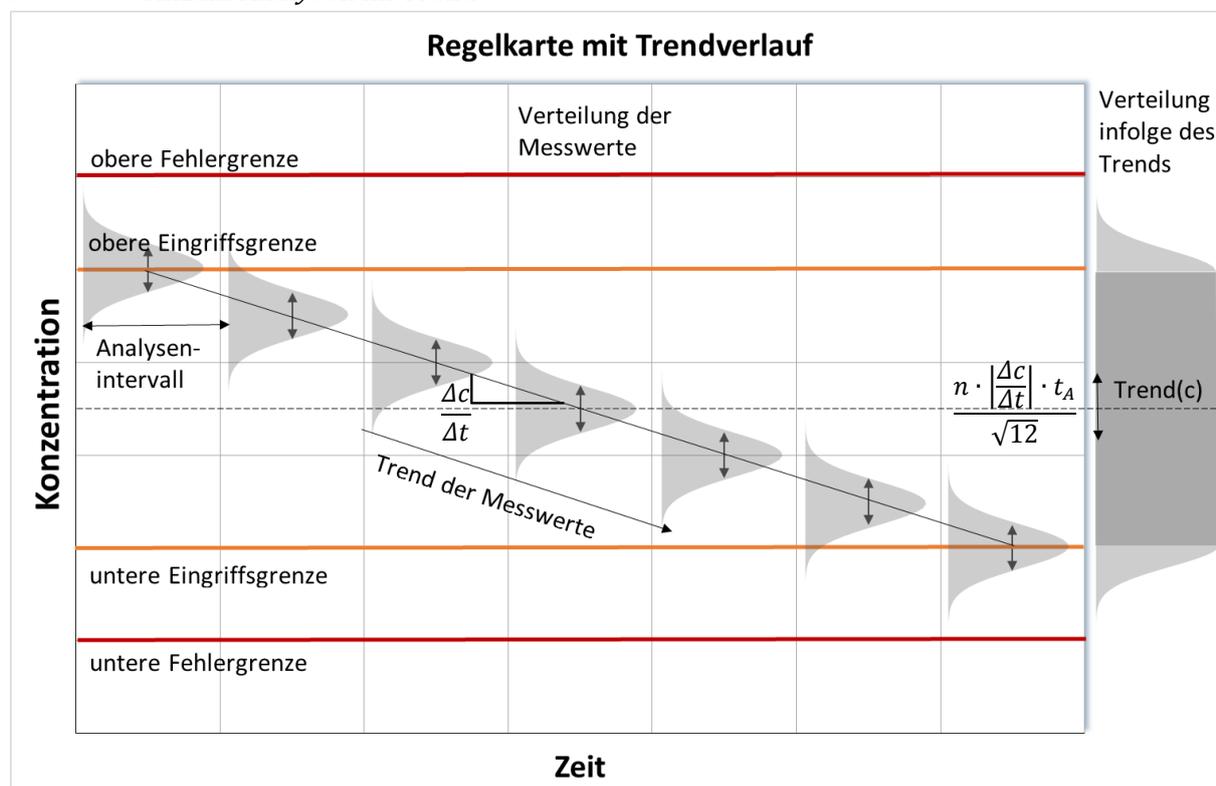


Abbildung 19: Modellierung der Schwankung eines Trendverlaufs



Zur Beschreibung der gesamten Verteilungen addieren sich die Unsicherheiten der einzelnen Messwerte, wie in Abbildung 20 rechts schematisch dargestellt. Die Kurve ist nicht symmetrisch, da sich infolge des Trendverlaufs und der zeitlich zunehmenden Produktionsstreuung die Wahrscheinlichkeit von Messwerten an der unteren Eingriffsgrenze erhöht. Somit lässt sich erklären, warum die Messwerte in Realität nicht normalverteilt sind. Vergleicht man die theoretischen Überlegung mit einer realen Verteilung (Abbildung 14) stimmen diese schematisch überein.

Im Modell wird der Einfluss infolge des Trends durch die Addition der Standardabweichung einer Rechteckverteilung berücksichtigt (Gleichung (4-8)). Die in der Realität schiefe Verteilung wird insgesamt durch eine symmetrische Normalverteilung angenähert (gestichelte Kurve Abbildung 20 rechts), sowie es bei der Berechnung der Prozessfähigkeiten der Fall ist. Der Anteil der einzelnen Schwankungen an der gesamten Standardabweichung ist abhängig vom Prozess, der Badsteuerung, der Analysenmethode und der Badinfrastruktur, wie Niveauüberwachung und Umwälzung des Bades.

Die Praxis zeigt, dass insbesondere Volumenschwankungen bei der Probenentnahme einen signifikanten Einfluss haben. Bei einer Niveauschwankung von nur  $\pm 1\text{cm}$  auf eine bei den Untersuchungen typischen Badhöhe von  $70\text{cm}$  beträgt die Standardabweichung schon  $2,9\%$ . Auch die Unsicherheiten bei der Analyse dürfen nicht vernachlässigt werden. Beide Einflüsse bleiben während des Prozesses konstant und lassen sich zur Messschwankung zusammenfassen:

$$\sigma(c_m) = \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) \quad (4-9)$$

Dagegen ist der exakte Zeitpunkt der Probenentnahme in der Regel unbedeutend. Das Gesamtmodell vereinfacht sich somit zu:

$$\sigma_{\text{ges}}(c) = \sigma(c_m) + t \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) + \frac{n \cdot \left|\frac{\Delta c}{\Delta t}\right| \cdot t_A}{\sqrt{12}} \quad (4-10)$$

Die hohen Standardabweichungen bei der Berechnung des cpk-Wertes sind folglich durch Fehler in der Messung (Analyse und Niveau), prozessbedingte Konzentrationsschwankungen und die Badführung (Analysenintervall und zulässiger Trendverlauf) begründet. Einen entscheidenden Einfluss hat dabei die Änderung der Konzentration zwischen den einzelnen Analysen, da sie den Trendverlauf und die prozessbedingten Schwankungen bestimmt. Die Konzentrationsänderung ist das Resultat von Wandlung und Transport der Chemikalien während des Prozesses (Kapitel 2.1.4), wobei das Gesetz der Massenerhaltung gilt.

Das vorliegende Modell entsprechend Gleichung (4-10) kann dazu genutzt werden, Toleranzgrenzen und Analysenintervalle für die Badführung festzulegen um eine möglichst hohe Prozesssicherheit zu gewährleisten.

## 4.2 Badführung nach statistischen Kriterien

Der erste Schritt hin zu einem fähigen Prozess ist die Überprüfung und Verbesserung der Badführung. Die heute übliche Verfahrensweise zur Steuerung galvanischer Bäder richtet sich nicht nach statistischen Kriterien sondern nach der Optimierung von Abläufen und Einsparung von Ressourcen (Kapitel 3.1.1). Die Umsetzung einer Null-Fehler-Strategie erfordert aber die Steuerung galvanischer Bäder nach statistischen Überlegungen. Das Modell der Konzentrationsschwankungen (Kapitel 4.1.3) kann genutzt werden, um Grenzen und Analysenintervalle entsprechend festzulegen. Es lassen sich dazu zwei Zielrichtungen unterscheiden.

Einerseits muss die Prozessstabilität sichergestellt werden, d.h. die gewählten Eingriffsgrenzen und das Analysenintervall lassen statistisch nur noch eine festgelte Anzahl von Fehlern zu (meist im ppm-Bereich). Andererseits lässt sich das Modell auch dazu nutzen, Grenzen zu bestimmen, in denen die Konzentration maximal schwanken darf, damit eine vorgegebene Prozessfähigkeit gerade noch erreicht wird.

### 4.2.1 Regeln für die Prozesssicherheit

Im Laufe des Prozesses kann die Konzentration eines Stoffes nur mit einer gewissen Unsicherheit vorherbestimmt werden. Diese ist abhängig von der Produktionsmenge, Probenentnahme, Analysenfähigkeit und den durchgeführten Korrekturmaßnahmen. Aufgrund der geringen Analysenfrequenz kommt dem einzelnen Messwert in der Galvanotechnik eine große Bedeutung zu. Überschreitet die Konzentration unbemerkt die Fehlergrenzen kann dies zu Fehlern bei der Beschichtung führen, die erst nach einigen Tagen bemerkt werden.

Aus diesem Grund ist es nötig, die bestimmten Schwankungen mit einem ausreichenden Sicherheitsfaktor zu versehen. Entsprechend der Berechnung für die Eingriffsgrenzen bei der Annahme-Qualitätsregelkarte (Kapitel 2.3.2) ist dieser Faktor bestimmt durch die zulässige Fehlerquote  $p$ , die Annahmewahrscheinlichkeit  $Pa$  und die Anzahl der betrachteten Messungen  $n$ . Der zulässige Fehleranteil wird durch den gesetzten Ziel-cpk-Wert vorgegeben (vgl. Kapitel 2.3.2) nach der Formel:

$$p = \Phi(-3 \cdot c_{pk}^0) \quad (4-11)$$

$p$  – Fehlerquote

$\Phi$  – Verteilungsfunktion der Standard-Normverteilung

$c_{pk}^0$  – Ziel-cpk-Wert

Aufgrund der großen Bedeutung des einzelnen Messwertes soll auch nur dieser betrachtet werden und in 50% der Fälle eingegriffen werden. Zusammen mit Gleichung (2-50) und (4-11) erhält man mit diesen Vorgaben einen Sicherheitsfaktor von:

$$u_{1-p} - u_{\sqrt{Pa}} = u_{1-\Phi(-3 \cdot c_{pk}^0)} - u_{1/\sqrt{0,5}} = 3 \cdot c_{pk}^0 \quad (4-12)$$



Der Raum in dem sich die Konzentration bewegen darf, reduziert sich aufgrund der Messchwankungen (Fehler bei der Probenentnahme, Analysefehler) an der oberen und unteren Fehlergrenze um den konstanten Betrag  $3c_{pk}^0\sigma(c_m)$ :

$$T' = OFG - 3c_{pk}^0\sigma(c_m) - UFG + 3c_{pk}^0\sigma(c_m) \quad (4-16)$$

Das Analysenintervall ist damit nur noch von Anreicherung bzw. Verbrauch der Substanz und den prozessbedingten Schwankungen abhängig, da diese mit der Produktionsdauer zunehmen. Abhängig von dem Verhältnis zwischen Trend und den prozessbedingten Schwankungen lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

**a) Trend überwiegt**

Im ersten Fall ist die Anreicherung oder der Verbrauch der Substanz signifikant, das heißt größer als die prozessbedingten Schwankungen ( $\left|\frac{\Delta c}{\Delta t}\right| > 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)$ ). Somit liegt ein eindeutiger Trend vor, der das Analysenintervall im Wesentlichen bestimmt. Das um die Messchwankungen reduzierte Toleranzfeld  $T'$  kann für ein maximales Analysenintervall bestenfalls durch den Trend und die einseitige Prozessschwankung ausgefüllt werden. Diese ist nur einseitig zu betrachten, da die Prozessschwankungen entgegen dem Trend durch selbigen überlagert werden.

In Abbildung 22 sind die Bedingungen für einen signifikanten Konzentrationsverbrauch ( $\left(\frac{\Delta c}{\Delta t} > 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)\right)$  als Konzentrations-Zeit-Diagramm dargestellt. Die roten Linien sind die Fehlergrenzen die um die Messwertschwankungen reduziert werden, wodurch sich das Toleranzfeld  $T'$  ergibt, welches für ein maximales Analysenintervall ausgenutzt werden kann. Die Unsicherheit bei der Bestimmung des Messwertes ist weiterhin durch die Breite der grauen Balken verdeutlicht werden.

Die Konzentration startet an der oberen Eingriffsgrenze, die infolge des signifikanten Trends auch gleichzeitig die Korrekturgrenze  $c_0$  sein sollte und nimmt mit zunehmender Produktionsdauer entsprechend dem Trend kontinuierlich ab. Der Verlauf kann nicht exakt vorherbestimmt werden und ist abhängig vom Prozess, dem Produktmix, chemischen Reaktionen usw., was durch das Auseinanderlaufen der grauen Balken verdeutlicht werden soll.

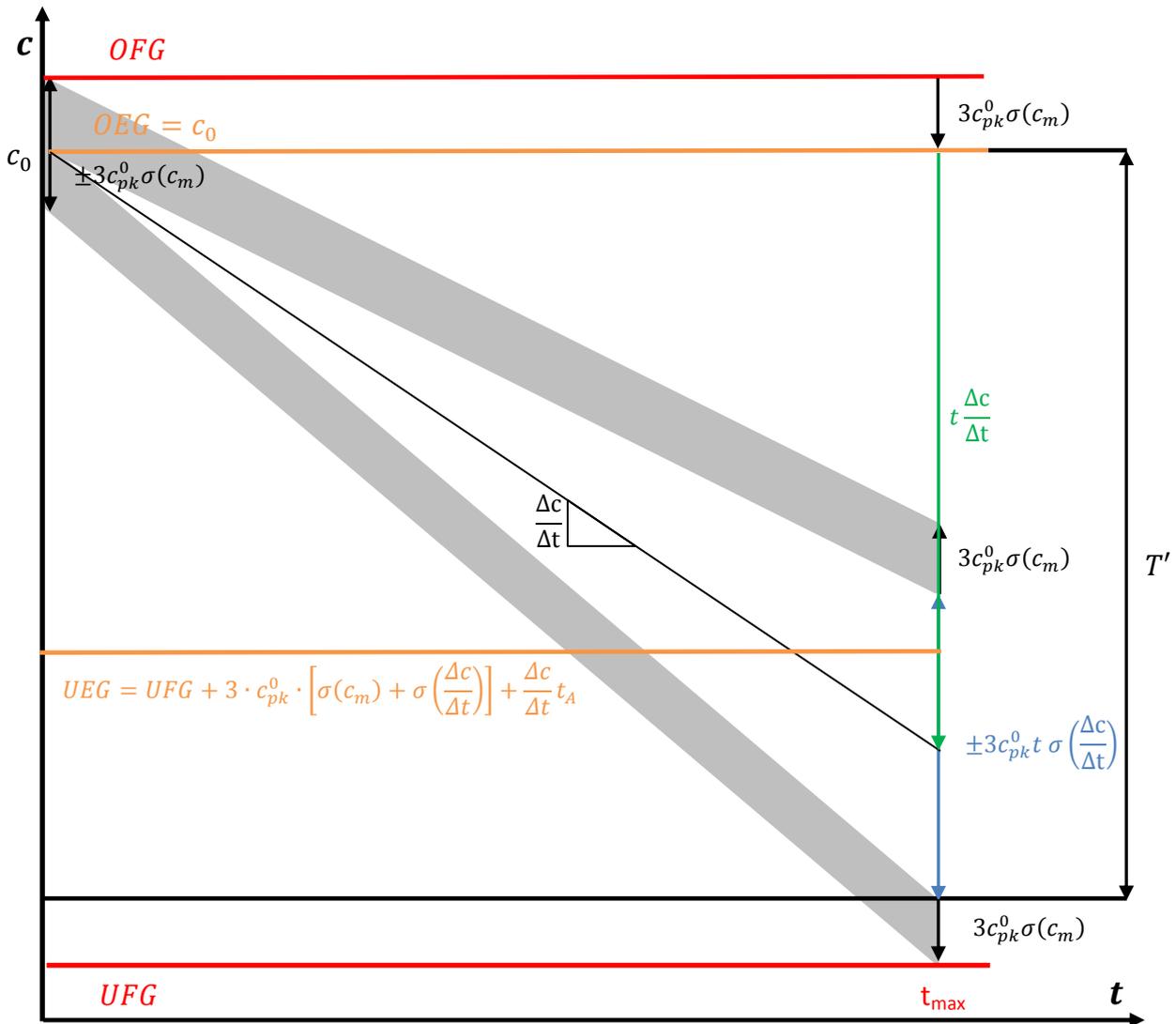


Abbildung 22: vereinfachte Darstellung des Schemas zur Steuerung galvanischer Bäder bei fallendem Trendverlauf

Die Prozessschwankungen entsprechen folglich dem Abstand zwischen den grauen Balken und nehmen kontinuierlich zu. Insgesamt stellt der Trichter, den die grauen Balken bilden, die gesamten Unsicherheiten im Prozess dar. Zum Zeitpunkt des maximalen Analysenintervalls füllen der Trend und die diesen verstärkende, einseitige Prozessschwankung das reduzierte Analysenintervall komplett aus:

$$T' = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| t + 3c_{pk}^0 t \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \quad (4-17)$$

Durch Umstellung nach  $t$  ergibt sich für das maximale Analysenintervall die folgende Bedingung:

$$t_{max} = \frac{T'}{\left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| + 3c_{pk}^0 \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right)} \quad (4-18)$$

Bei der Ermittlung der unteren Eingriffsgrenze müssen dahingegen sowohl die Prozessschwankungen als auch der Trend berücksichtigt werden. Eine Korrektur sollte ausgelöst werden, sobald die Möglichkeit besteht, dass bei der nächsten Analyse ( $t = (n + 1) \cdot t_A$ ) die untere Fehlergrenze unterschritten wird:

$$UFG = c_0 + \frac{\Delta c}{\Delta t}(n + 1)t_A - 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma(c) \quad (4-19)$$

$n$  – Anzahl Analysen ohne Korrektur (Trend)                       $t_A$  – Analysenintervall

Damit ergibt sich für die untere Eingriffsgrenze die folgende Beziehung:

$$UEG = c_0 + \frac{\Delta c}{\Delta t}nt_A = UFG + 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \left[ \sigma(c_m) + t_A \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \right] + \frac{\Delta c}{\Delta t}t_A \quad (4-20)$$

Entsprechend dem signifikanten Verbrauch einer Chemikalie gelten auch für eine signifikante Anreicherung  $\left( \frac{\Delta c}{\Delta t} > -3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \right)$  die gleichen Überlegungen. Die Gleichungen für die signifikanten Trends sind in Tabelle 4 gelistet.

*Tabelle 4: Formeln zur Bestimmung der Kennwerte der Badführung nach Six Sigma*

	<b>Anreicherung</b>	<b>Verbrauch</b>
maximales Analysenintervall	$t_{max} = \frac{T'}{\left  \frac{\Delta c}{\Delta t} \right  + 3c_{pk}^0 \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right)}$	
Korrekturwert	$c_0 = UEG = UFG - 3 \cdot c_{pk}^0 \sigma(c_m)$	$c_0 = OFG - 3 \cdot c_{pk}^0 \sigma(c_m)$
obere Eingriffsgrenze	$OEG = UFG - 3c_{pk}^0 \left[ \sigma(c_m) + \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \right] + \frac{\Delta c}{\Delta t}t_A$	$OEG = c_0$
untere Eingriffsgrenze	$UEG = c_0$	$UEG = UFG + 3c_{pk}^0 \left[ \sigma(c_m) + \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \right] + \frac{\Delta c}{\Delta t}t_A$

**b) Prozessschwankungen überwiegen**

In diesem Fall ist der Trend im Verlauf der Messwerte nicht signifikant, das heißt es kann aufgrund von Schwankungen im Prozess sowohl zu einer Zunahme als auch Abnahme der Konzentration kommen  $\left( \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| \leq 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \right)$ . Beispiel dafür sind Metallkonzentrationen in Prozessen mit löslichen Anoden, bei denen je nach Produkten oder Prozessparameter die Stromausbeute schwankt, sodass die Metallauflösung die Abscheidung und Verschleppung in einigen Fällen überkompensiert und die Konzentration ansteigt. Auch bei der Verwendung von regelmäßigen Korrekturen oder einer automatischen Dosierung werden die Prozessschwankungen den Trend überwiegen. Das maximale Analyseintervall ist unter obiger Vorbedingung nicht mehr vom Trend abhängig, sondern wird nur noch durch die Mess- und Prozessschwankungen bestimmt.

Diese sollten das Toleranzfeld möglichst komplett ausfüllen. Damit ergibt sich ein maximales Analysenintervall entsprechend dieser Bilanz:

$$t_{max} = \frac{T - 6c_{pk}^0 \sigma(c_m)}{6c_{pk}^0 \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)} = \frac{T'}{6c_{pk}^0 \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)} \quad (4-21)$$

Der Trendverlauf bestimmt die Lage des Korrekturwertes für eine optimale Ausnutzung der Fehlergrenzen:

$$c_0 = \frac{OFG - UFG}{2} - t_{max} \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (4-22)$$

Die Eingriffsgrenzen sind wie im obigen Fall abhängig vom Analysenintervall und sollten so gewählt werden, dass mit der entsprechenden Sicherheit der Prozess korrigiert wird, sodass die nächste Analyse  $(n + 1)t_A$  nicht außerhalb der Toleranzgrenzen liegt:

$$UFG + 3c_{pk}^0 \sigma(c_m) \leq c_0 + (n + 1)t_A \frac{\Delta c}{\Delta t} \pm 3c_{pk}^0 (n + 1)t_A \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) \leq OFG - 3c_{pk}^0 \sigma(c_m) \quad (4-23)$$

Damit ergibt sich für die obere Eingriffsgrenze der folgende Abstand von der oberen Toleranzgrenze:

$$OEG = c_0 + nt_A \frac{\Delta c}{\Delta t} = OFG - 3c_{pk}^0 \sigma(c_m) - \frac{\Delta c}{\Delta t} - 3c_{pk}^0 t \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) \quad (4-24)$$

Für die untere Eingriffsgrenze gilt:

$$UEG = c_0 + nt_A \frac{\Delta c}{\Delta t} = UFG + 3c_{pk}^0 \sigma(c_m) - \frac{\Delta c}{\Delta t} + 3c_{pk}^0 t \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) \quad (4-25)$$

Abhängig von der Richtung des Trends liegen die Eingriffsgrenzen unsymmetrisch im Toleranzfeld, schneiden aber zum gleichen Zeitpunkt  $nt_A$  die den Trichter, der die maximalen Schwankungen unter Berücksichtigung der Sicherheit darstellt.



Für die praktische Anwendung lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten. Bei einem signifikanten Trend kann durch Abschwächung des Trends das Analysenintervall verlängert werden, bis das maximale Analysenintervall erreicht ist und der Trend nicht mehr signifikant ist. Ab diesem Punkt kann eine Verlängerung des Analysenintervalls nur noch durch eine Verringerung der Prozessschwankung erreicht werden. Dadurch vergrößert sich das maximale Analysenintervall. In der Praxis sollte folglich immer versucht werden, der Anreicherung und dem Verbrauch der Chemikalien entgegenzuwirken, da sich dadurch der Trend abschwächt und das maximal mögliche Analysenintervall verlängert. Dies kann dazu genutzt werden, effizienter zu arbeiten indem weniger überwacht wird oder das Analysenintervall beizubehalten und durch die höhere Zahl der Analysen ohne Korrektur eine größere Sicherheit zu gewinnen.

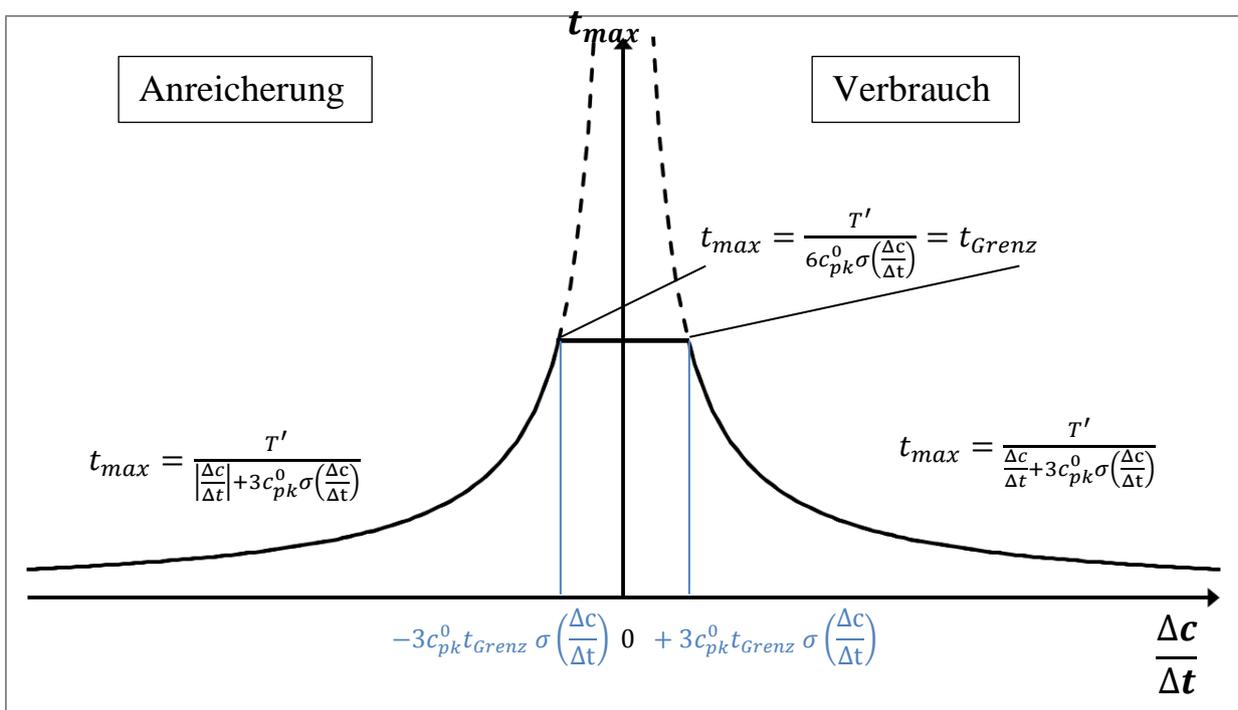


Abbildung 24: maximal mögliches Analysenintervall in Abhängigkeit des Trends in den Messwerte

#### 4.2.2 Regeln für die Prozessfähigkeit

Die bisherige Betrachtung zielte darauf ab, sicherzustellen, dass sich die Konzentrationswerte zu jeder Zeit mit der gewählten Wahrscheinlichkeit (Ziel-cpk-Wert) innerhalb der vorgegebenen Toleranz befinden. Bei der Bewertung der Schwankungen ist aber nicht der einzelne Wert von Bedeutung, sondern die gesamte Stichprobe eines ausgewählten Intervalls. Dabei muss auch der Trend der Messwerte berücksichtigt werden.

Ein Ausschluss von Messwerten ist nur bei eindeutigen Ausreißern sinnvoll, ansonsten ist die berechnete Prozessfähigkeit nicht repräsentativ für die Verteilung der Messwerte. Auch in der entsprechenden Literatur ist eine Auswahl der Messwerte nicht vorgesehen. Zusätzlich würde

die Zahl der Messwerte weiter verringern, wodurch sich die Aussagekraft der berechneten Kennzahl mindert [2; 75].

Entsprechend Gleichung (4-8) vergrößert sich die Streuung der Messwerte um die Standardabweichung der Rechteckverteilung. Somit wäre trotz Einhaltung der Regeln der Zielcpk-Wert nicht erreichbar. Aus diesem Grund sollte ein Paar zusätzlicher Grenzen eingeführt werden, die den Bereich, in dem sich der Trend bewegen darf, definieren. Bei einer Überschreitung sollte in den Prozess eingegriffen werden, um die Streuung der Messwerte gering zu halten. In Anlehnung an die schon in der Praxis vorhandenen Grenzen werden diese als Warn Grenzen bezeichnet. Sie warnen vor einer Verschlechterung der Prozessfähigkeit (Prozessstreuung), stehen aber in keinem direkten Zusammenhang mit der Qualität der Beschichtung (entgegen den Fehlergrenzen). Die Herleitung der Grenzen erfolgt anhand der Definition des cpk-Wertes (vgl. Gleichung (2-46)):

$$\mu(c) - UFG \geq 3c_{pk}^0 \cdot \sigma_{ges}(c) \leq OFG - \mu(c) \quad (4-27)$$

Die Verteilung der Messwerte sollte unter diesen Vorgaben möglichst in der Mitte der Toleranz liegen (vgl. Kapitel 2.3.2). Daneben ist aber auch vorstellbar, dass der Prozess nicht um die Toleranzmitte gefahren werden soll, zum Beispiel um die Verschleppungsverluste zu minimieren (Verschleppung proportional zur Konzentration). In einem solchen Fall kann ein Korrekturwert vorgegeben werden, und der Warnbereich liegt entsprechend des Trends oberhalb oder unterhalb des Korrekturwertes. Der Warnbereich würde sich aber aufgrund des geringen Abstand zu einer der Fehlergrenzen entsprechen verkleinern.

Die Berechnung der Breite des Warnbereichs erfolgt durch Einsetzen der Gleichung für die Gesamtstreuung (4-8) in Gleichung (4-27):

$$\sigma_{ges}(c) = \sigma(c_m) + t \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) + \frac{n \cdot \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| \cdot t_A}{\sqrt{12}} \leq \frac{\text{Min}(OFG - \mu, \mu - UFG)}{3c_{pk}^0} \quad (4-28)$$

Der Mittelwert für die Verteilung der Messwerte im Trend liegt unter Annahme einer Rechteckverteilung bei:

$$\mu = c_0 + \frac{n \cdot \frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot t_A}{2} + \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A \quad (4-29)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (4-28) ergibt sich die maximale Anzahl an Analysen ohne Korrektur, sodass die Gesamtstreuung kleiner gleich der maximalen Streuung bei dem geforderten cpk-Wert bleibt. Die Zahl der zulässigen Analysen im Trend ist folglich abhängig vom gewählten Korrekturwert  $c_0$  und dem daraus resultierenden minimalen Abstand zu einer der Fehlergrenzen. Der Bereich in der sich der Trend neu bewegen darf, ist nicht mehr als Bereich zwischen den Eingriffs- sondern innerhalb der Warn Grenzen definiert (Tabelle 5). Um den

Toleranzbereich optimal auszunutzen, sollte der Korrekturwert so definiert sein, dass der Mittelwert der Verteilung sich in der Mitte des Toleranzbereiches befindet.

Weiterhin sollte der Korrekturwert je nach Trend (Anreicherung oder Verbrauch) der oberen oder unteren Warngrenze entsprechen (analog zu Abbildung 19). Insgesamt ergeben sich damit die folgenden Vorgaben, abhängig davon ob sich der Reaktant anreichert oder verbraucht wird.

Tabelle 5: Formeln zur Bestimmung der Kennwerte der Badführung nach Six Sigma

	<b>Anreicherung</b>	<b>Verbrauch</b>
Anzahl Analysen ohne Korrektur	$n \leq \frac{OFG - UFG - 6c_{pk}^0 \cdot \left( \sigma(c_m) + t_A \cdot \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) \right)}{6c_{pk}^0 t_A \left( \frac{\left  \frac{\Delta c}{\Delta t} \right }{\sqrt{12}} + \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) \right)}$	
Korrekturwert mit Trendverlauf	$c_0 = \frac{OFG + UFG}{2} - \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A - \frac{n \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A}{2}$	
Obere Warngrenze	$c_0 + \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A + \frac{n \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A}{2}$	$c_0$
Untere Warngrenze	$c_0$	$c_0 + \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A + \frac{n \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A}{2}$

#### 4.2.1 Regeln für eine einseitige Toleranzgrenze

Das bisherige Vorgehen ist für den allgemeinen Fall einer Messgröße mit beidseitigen Toleranzen bestimmt. In der Praxis gibt es aber auch Messgrößen, bei denen nur eine Toleranz vorgegeben ist oder die Messwerte physikalisch begrenzt sind. Häufig ist dies bei Verunreinigungen oder Fremdmetallen der Fall, deren Konzentration nur nach oben begrenzt wird. In diesem Fall ändert sich die Definition des  $c_{pk}$ -Wertes in der Art, dass nur der Abstand zur vorgegebenen Grenze berücksichtigt werden muss [78]. Damit gibt es auch nur einseitige Vorgaben für die Eingriffs- und Warngrenzen.

Für einen steigenden Trend ist somit nur die Unsicherheit an der oberen Fehlergrenze zu berücksichtigen:

$$c_0 + \frac{\Delta c}{\Delta t} t \pm 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma(c) \leq OFG \quad \forall t \quad (4-30)$$

Je weiter der Korrekturwert von der oberen Grenze entfernt liegt, umso größer ist das mögliche Analysenintervall:

$$t_A \leq \frac{OEG - UEG}{\frac{\Delta c}{\Delta t}} = \frac{OFG - c_0 - 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma(c_m)}{(n + 1) \cdot 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)} \quad (4-31)$$

Für die Eingriffsgrenze gelten die gleichen Betrachtungen wie im Kapitel 4.2.2 für einen signifikanten Trendverlauf  $\left(\frac{\Delta c}{\Delta t} < -3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)\right)$ :

$$OEG = \frac{c_0}{n + 1} + \frac{n(OFG + 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma(c))}{n + 1} \quad (4-32)$$

Aufgrund der Vereinfachung bei der Berechnung des cpk-Wertes verkürzt sich auch die Vorgabe für die Warngrenze zur Einhaltung des vorgegebenen Ziel-cpk-Wertes:

$$OWG = (n - 1)t_A \leq \frac{OFG - c_0 - \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A - 3c_{pk}^0 \cdot \sigma(c_m)}{3c_{pk}^0 \left( \frac{\frac{\Delta c}{\Delta t}}{\sqrt{12}} + \frac{\frac{\Delta c}{\Delta t}}{6c_{pk}^0} + \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) \right)} \quad (4-33)$$

## 5 Realisierung fähiger Prozesse (Improve)

### 5.1 Neukonzipierung der Badführung

Neben der Definition von Vorgaben für eine Badführung im Sinne der Null-Fehler-Strategie muss auch die Organisation der Instandhaltung der Bäder und Anlagen dem Ziel angepasst werden. Dies betrifft sowohl den Prozess und die Infrastruktur als auch die Messwertermittlung und Durchführung der Korrekturmaßnahmen. Ziele sind die Reduzierung der Fehleranfälligkeit und die Minimierung der Konzentrationsschwankungen. Trotz richtiger Vorgaben und hoher Sicherheitsfaktoren besteht das Risiko infolge der einmaligen Analyse, dass Fehler bei der Korrektur des Bades erst bei der nächsten Analyse auffällig werden. Dies kann je nach Analyseintervall einen Tag oder bis zu mehreren Wochen dauern, wodurch ein erheblicher Schaden entstehen kann.

#### 5.1.1 Verringerung der Konzentrationsschwankungen und Fehleranfälligkeit

Durch die Abschätzung der Konzentrationsschwankungen mit Hilfe des Modells (Kapitel 4.1.3) lassen sich allgemeine Maßnahmen zur Erhöhung der Prozessfähigkeit ableiten:

$$\sigma_{\text{ges}}(c) = \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) + t \sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) + \left|\frac{\Delta c}{\Delta t}\right| \sigma(t) + \text{Trend}(c) \quad (4-8)$$

- höhere Analysengenauigkeit -> verringert  $\sigma(c_0)$
- verbesserte Niveaueinstellung der Bäder -> verringert  $\sigma(V)$
- gleichmäßiger Verbrauch/Produktionsmenge -> verringert  $\sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)$
- gleichbleibende Prozessparameter -> verringert  $\sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)$
- Erhöhung des Badvolumens -> verringert  $\frac{2c_0}{V}$
- Verringerung der Badbelastung -> verringert  $\left|\frac{\Delta c}{\Delta t}\right|$
- regelmäßige Probenentnahme -> verringert  $\sigma(t)$
- Verringerung des Analysenintervalls -> verringert  $t$
- Verkleinerung des Nichteingriffsbereich -> verringert  $\text{Trend}(c)$
- häufigere Korrektur des Bades -> verringert  $\text{Trend}(c)$

Nicht alle Maßnahmen sind gleich effektiv bzw. umsetzbar. In der Praxis zeigt sich, dass häufig Abweichungen bei der Messwertermittlung infolge eines falschen Badniveaus entstehen. Vergessenes Auffüllen der Bäder bei der Probenentnahme oder ein bewusstes Überfüllen, um dem Trockenlaufen der Pumpen durch Verdunstung entgegenzuwirken, führen zu falschen Messergebnissen. Auch die Umwälzung des Bades zur Gewährleistung einer ausreichenden Durchmischung des Elektrolyten ist von großer Bedeutung.

Nichtaufgelöste Rückstände von Chemikalien können die Analyse stark verfälschen. Eine weitere Fehlerquelle sind ungenaue Zugaben oder das häufig übliche Runden auf Verpackungsgrößen. Soll ein Prozess fähig betrieben werden, dann muss auch bei Zugaben eine Genauigkeit von  $\pm 1\%$  des Sollwertes eingehalten werden (vgl. Kapitel 3.1.2).

Die praktischen Maßnahmen und Angriffspunkte zur Minimierung von Konzentrationsschwankungen sind vielfältig. Eine Aufstellung zeigt das Ishikawa-Diagramm in Abbildung 25, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Zu den übergeordneten Maßnahmen gehören bewährte Qualitätsmanagementkonzepte und -methoden wie KVP (kontinuierliche Verbesserung), 5S (Ordnung und Sauberkeit), Poka Yoke (Vorkehrung zur sofortigen Vermeidung von Fehlern) und Standardisierung. Diese sind in der Literatur unter anderem in [79; 80] eingehend beschrieben. Besonders beim Ablauf der Analysen ist eine Standardisierung unerlässlich, um Schwankungen zu minimieren und die Effizienz zu steigern.

Zusätzlich ist die Einführung von Plausibilitätskontrollen zur Entdeckung von Fehlern sinnvoll. So hat sich in der Praxis eine regelmäßige Messung der Dichte bewährt. Diese Messung ist wenig fehleranfällig und mit einer einfachen Standardabweichung von  $\pm 0,1\%$  ausreichend genau. Abweichungen im Dichteverlauf sind Hinweise auf Auffälligkeiten bei den Zugaben, der Niveaueinstellung oder der Probeentnahme. Auch bei Neuansätzen, die häufig vor dem Einsatz nicht analysiert werden, wird die Dichtemessung als Überwachungsgröße genutzt.

Durch regelmäßiges Aufzeichnen der geflossenen elektrischen Ladung kann abgeschätzt werden, wie stark ein Bad belastet wurde und ob die Analysenergebnisse schlüssig sind. Dazu reicht eine augenscheinliche Bewertung der Zahlen. Für komplexere Verfahren kann die in Kapitel 5.2 beschriebene Simulation von Konzentrationsverläufen genutzt werden. Der große Vorteil dieser Systematik ist die gesamtheitliche Betrachtung, bei der alle gemessenen Konzentrationen anhand der Stoff- und Reaktionsbilanz überprüft werden können.

Neben den Fehlern bei der Ausführung von Maßnahmen besteht auch die Möglichkeit falscher Korrekturberechnungen. In der Regel werden heute Korrekturen mit Hilfe von vorgegebenen Berechnungen oder Algorithmen in einer Software (Excel, SAP, etc.) berechnet. Dabei müssen Analysenwerte, Badvolumina und die Zusammensetzung der Ergänzungschemikalien berücksichtigt werden. Je nach Güte des Algorithmus und der eingegebenen Werte kann es zu Fehlern bei der Berechnung von Korrekturen kommen (vgl. Kapitel 3.1.1). Um die Fehleranfälligkeit zu verringern, ist eine Berechnung von Zugaben über eine inverse Konzentrationsmatrix möglich, entgegengesetzt zur Umrechnung von Zugaben in Reaktanten im Kapitel 5.2.3:

$$\begin{pmatrix} Z_A \\ Z_B \\ Z_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{1,B} & c_{1,C} \\ c_{2,A} & c_{2,B} & c_{2,C} \\ c_{3,A} & c_{3,B} & c_{3,C} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \Delta c_A \\ \Delta c_B \\ \Delta c_C \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{V_{Bad}} \quad (4-8)$$

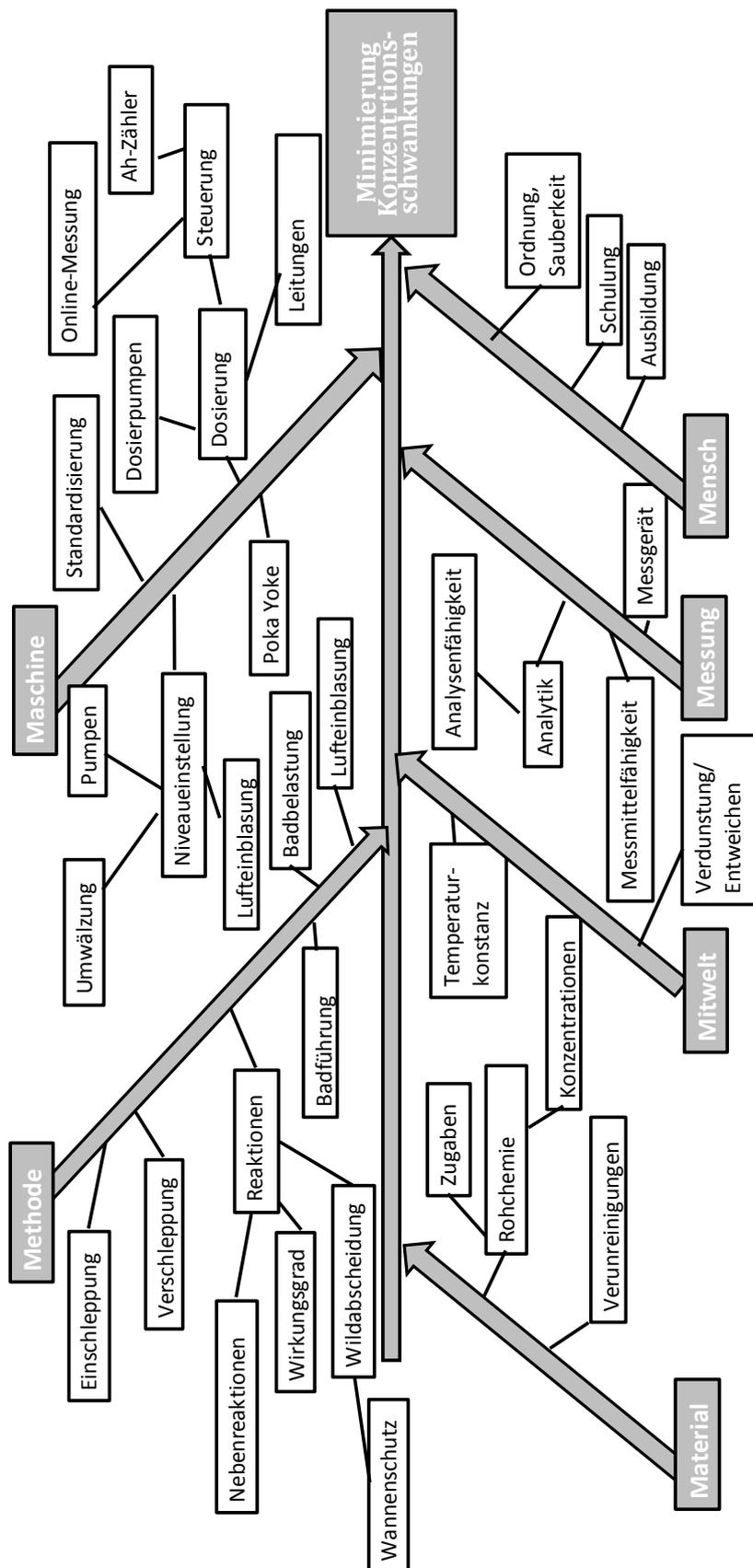


Abbildung 25: Ishikawa-Diagramm für Maßnahmen zur Verhinderung von Konzentrationschwankungen

Diese hat den Vorteil, dass die chemische Zusammensetzung der Ergänzungchemikalien direkt verwendet werden kann, ohne den Umweg über Faktoren und Verknüpfungen zu gehen. Weiterhin ist sofort ersichtlich, welche Reaktanten bei der Zugabe ebenfalls erhöht werden. Ein Nachteil ist allerdings, dass die Berechnung von Zugaben anhand gewünschter Konzentrationsänderungen iterativ geschehen muss, da keine negativen Zugaben ausgeführt werden können, diese aber mathematisch möglich sind.

Als Beispiel für die Berechnung soll eine fiktive Zugabe in einem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess dienen. Die Konzentrationsmatrix ist in Tabelle 6 enthalten. Im Tabellenkopf befinden sich die möglichen Ergänzungchemikalien und auf der linken Seite die Reaktanten. Die Zusammensetzung der Chemikalien ist aus der Tabelle ablesbar und kann über die Restmasse überprüft werden. Diese gibt für Feststoffe genau die Differenz zu einem Kilogramm bzw. für Flüssigkeiten die Differenz zur Masse eines Liters der Lösung entsprechend der Dichte an.

Auf der rechten Seite befinden sich die berechneten Konzentrationsänderungen aus den unten vorgegeben Zugaben (grün hinterlegten Zeile) und dahinter die gewünschten Konzentrationsänderungen (grün hinterlegt), aus denen die dazu nötigen Zugaben in der letzten Zeile berechnet werden. Grün hinterlegt sind also immer die Vorgabewerte, während die weiß hinterlegten Werte berechnet werden.

Die Konzentration der Nickelionen soll um 5 g/L, die der Chloridionen um 10 g/L und die der phosphorigen Säure um 2,5 g/L erhöht werden. Gleichzeitig soll der pH-Wert leicht gesenkt werden. Aus der Berechnung geht hervor, dass die dafür erforderliche Zugabe gleichzeitig eine Erhöhung der Natriumkonzentration um 2,57 g/L und der Sulfationen von 4,78 g/L im Bad bewirkt. Es ist zu bewerten, ob dies einen Einfluss auf die Abscheidung hat und der Elektrolyt ggf. verdünnt werden muss.

Tabelle 6: Berechnung von Zugaben in einem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess mittels Konzentrationsmatrix

Badvolumen		Konzentrationsmatrix									
Reaktanten	Formel	Nickelchlorid	Nickelsulfat	Natriumchlorid	Borsäure Griesform	Phosphorige Säure	Natriumphosphit	Schwefelsäure 50%	Salzsäure 32%	Konzentrationsänderung	
		g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/L	g/L	g/L	g/L
Nickel	Ni <sup>2+</sup>	247.05	223.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00
Chlorid	Cl <sup>-</sup>	298.40	0.00	606.50	0.00	0.00	0.00	0.00	361.02	10.00	10.00
Borsäure	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	1000.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Phosphorige Säure	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	1000.00	379.60	0.00	0.00	2.50	2.50
Natrium	Na <sup>+</sup>	0.00	0.00	393.50	0.00	0.00	212.96	0.00	0.00	2.57	2.57
Protonen	H <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-9.26	14.24	10.18	0.10	0.10
Sulfat	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.00	365.44	0.00	0.00	0.00	0.00	683.31	0.00	4.78	4.78
Wasser	H <sub>2</sub> O	454.55	411.12	0.00	0.00	0.00	416.7	697.55	788.8	14.09	14.09
Restmasse		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Masse	kg	20.25	0.00	6.52	0.00	2.50	0.00	7.00	0.00		
	kg	20.25	0.00	6.52	0.00	2.50	0.00	7.00	0.00		

### 5.1.2 Bestimmung der Analysenintervalle und Prozessgrenzen

Die in Kapitel 4.2 beschriebenen Vorgaben bestimmen, wie oft das Bad analysiert werden sollte und wann Korrekturen erfolgen. Die vorgestellten Regeln zur Ermittlung von Grenzen, Korrekturwerten und Analyseintervallen lassen sich in einem Schema zusammenfassen, das für alle Bäder verwendet werden kann. Dieses weist auf Fehler in der Badführung hin und zeigt das Verbesserungspotential auf. Zur Berechnung der einzelnen Unsicherheiten sind schon vorliegende Prozessdaten oder Daten einer Vorstudie nötig. Aus den ermittelten Werten lassen sich dann die Kennwerte für Badführung nach statistischen Gesichtspunkten berechnen. Das Vorgehen der Umsetzung entspricht dem im Anhang 12.8 dargestellten Schema.

Ausgehend von den aktuellen Vorgaben und der vorliegenden Datenreihe werden die Mittelwerte und Schwankungen des Prozesses berechnet. Ausgangspunkt sind die Fehlergrenzen, der aktuelle Korrekturwert, das aktuelle Analysenintervall und der geforderte Ziel-cpk-Wert. Zusätzlich müssen die Analysenfähigkeit und die mittleren Niveauschwankungen ermittelt werden, damit die Unsicherheit der Messung entsprechend Gleichung (4-9) berechnet werden kann. Aus dem Unterschied der Standardabweichung, der gesamten Messwertverteilung und den Messwerten bei Korrektur des Bades wird die Variation infolge des Trends ermittelt (Gleichung (4-6)). Die Differenz der Gesamtstandardabweichung abzüglich der Variation infolge des Trends und der Messwertschwankung ergibt schließlich die Prozessschwankungen (Gleichung (4-10)).

Bei Kenntnis der Schwankungen lässt sich nun zunächst das maximale Analysenintervall bestimmen. Die Wahl des Analysenintervalls sollte, aber nicht nur nach Gesichtspunkten der Prozessfähigkeit sondern auch nach Kriterien wie Standardisierung und Regelmäßigkeit gewählt werden (Kapitel 4.2.1). Abhängig vom gewählten Analysenintervall entscheidet sich, ob ein Trendverlauf in den Messwerten zulässig ist oder ob infolge der hohen Schwankungen bzw. engen Toleranz jede Analyse eine Korrektur bedingen muss. Zum Schluss können nach den Regeln für Prozesssicherheit (Kapitel 4.2.1) und Prozessfähigkeit (Kapitel 4.2.2) die Eingriffs- und Warngrenzen bestimmt werden. Letztere sind nur nötig, wenn ein Trendverlauf zugelassen werden soll. Die praktische Bedeutung der Grenzen für den Produktionsprozess und die Qualitätskontrollen stellt das Schema in Abbildung 26 dar.

Für die praktische Umsetzung der Berechnungen lässt sich ein Tabellenkalkulationsprogramm verwenden, um die Grenzen und maximalen Analyseintervalle für verschiedene Bäder, Elektrolyte oder Verfahren einfach ermitteln zu können. Als Beispiel soll die während der Datenerhebung aufgenommene Messreihe der Nickelkonzentrationen in den Nickelstrike-Prozess dienen (Kapitel 3.1.3). Die vorgegebenen und berechneten Werte befinden sich in Tabelle 7, wobei erstere grün hinterlegt sind. Ziel ist es, eine Langzeitprozessfähigkeit von 2 über den Zeitraum eines Jahres zu erreichen, ausgehend von einem cpk-Wert von 1,75 im Jahr 2015 mit der aktuellen Badführung.

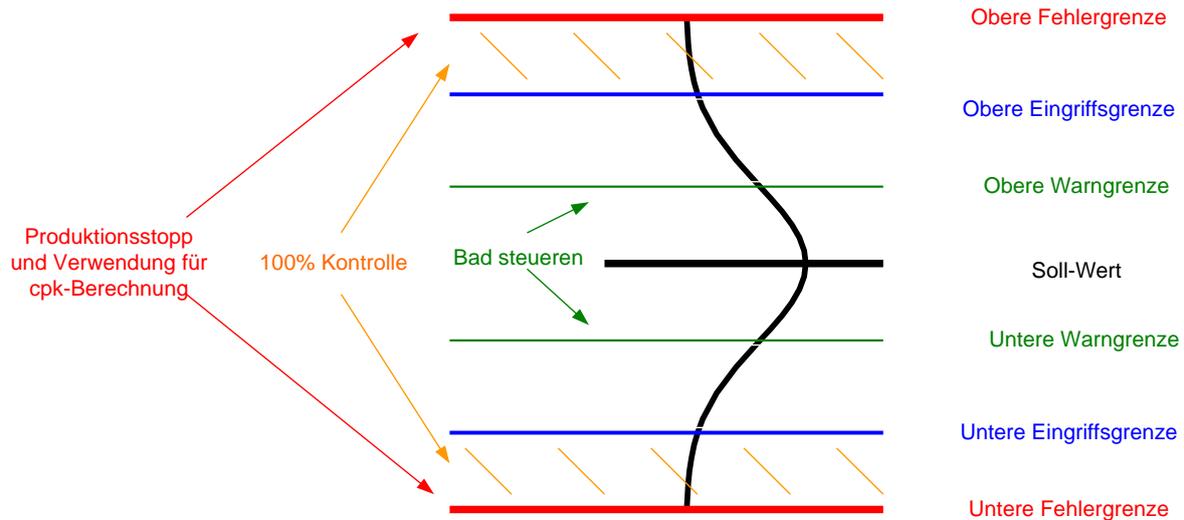


Abbildung 26: Bedeutung der Grenzen in der Regelkarte zur Badführung entsprechend Arbeitsanweisung [81]

Die Schwankungen in diesem Prozess sind zu etwa 50% der Unsicherheit der Messung geschuldet, während den Prozessschwankungen bei wöchentlicher Analyse und dem Trendverlauf ein Anteil von jeweils 25% der Gesamtstandardabweichung zukommt. Ohne die Akzeptanz eines Trendverlaufes wäre ein Analysenintervall von bis zu 23,7 Tage möglich, ohne die Fehlergrenzen zu überschreiten (Kapitel 4.2.1). Beim aktuellen Analysenintervall von 7 Tagen ist eine Verfolgung des Trendverlaufes möglich. Mit den neuen Grenzen bewirkt im Mittel jede zweite Analyse die Auslösung einer Korrekturmaßnahme. Im Vergleich dazu wurde im betrachteten Zeitraum bei nur 36 % aller Analysen eine Zugabe durchgeführt.

Die Verkleinerung des Nichteingriffsbereichs ist eine Maßnahme, um die Konzentrationsschwankungen zu verringern. Zusätzlich wird durch die Festlegung des neuen Korrekturwertes bei einer etwas niedrigeren Konzentration die Verteilung besser innerhalb der Fehlergrenzen zentriert.

Die Korrektur der Vorgaben in der Badführung sollte zu einer Verbesserung der Prozessfähigkeit führen. Abhängig von den Anforderungen (Toleranzvorgaben), der Belastung der Bäder, der Infrastruktur und der Instandhaltung kann dies ausreichend für die Erreichung des Zielcpk-Wertes sein. In jedem Fall wird es aber immer kritische Prozesse geben, bei denen weitere Maßnahmen getroffen werden müssen. Zusätzlich zu diesen Vorgaben muss bei der Badführung überlegt werden, welche Korrekturen bei Erreichen der Grenzen durchzuführen sind. Es gilt qualitäts-, verfahrens-, prozesstechnische und wirtschaftliche Kriterien zu berücksichtigen. Ziel ist es, die Zusammensetzung des Bades zurück in einen Sollzustand zu bringen, ohne einen längeren Produktionsstopp zu verursachen.

Tabelle 7: Vorlage zur Berechnung der Kennwerte der Badführung nach Six Sigma

<b>Eingaben</b>	<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>
obere Fehlergrenze	OFG	g/L	70
untere Fehlergrenze	UFG	g/L	40
Korrekturwert	$c_0$	g/L	60
Analysenintervall	$t_A$	Tage	7
Ziel-cpk	$cpk^0$		2
Analysenschwankung	$\sigma(c_0)$	g/L	0.25
Niveauschwankung	$\sigma(v)$	1	0.71%
<b>Kennwerte</b>	<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>
Mittelwert	$\mu_{ges}$	g/L	58.42
Messwertschwankung	$\sigma_{ges}(c)$	g/L	2.20
aktuelle Prozessfähigkeit	cpk		1.75
Mittelwert bei Korrektur	$\mu$	g/L	56.88
Messwertschwankung bei Korrektur	$\sigma(c)$	g/L	1.52
Mittlere Konzentrationsänderung	$\Delta c/\Delta t$	g/L/Tag	-0.25
Prozessschwankungen	$\sigma(\Delta c/\Delta t)$	g/L/Tag	0.06
Messschwankungen	$\sigma(c_m)$	g/L	1.11
Variation infolge Trend	Trend(c)	g/L	0.68
<b>Ausgaben</b>	<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Rechenwert</b>
maximales Analysenintervall	$T_{max}$	Tage	23.74
Analysenintervall	$T_A$	Tage	7.00
Anzahl Analysen ohne Korrektur	n		1.0
neuer Korrekturwert	$c_0$	g/L	57.5
obere Eingriffsgrenze	OEG	g/L	62.6
untere Eingriffsgrenze	UEG	g/L	50.8
obere Warngrenze	OWG	g/L	57.5
untere Warngrenze	UWG	g/L	54.0

Bei der Badkorrektur ist zu beachten, dass Ionen immer nur zusammen mit einem Gegenion ergänzt werden können (vgl. Kapitel 5.1.1). Auch Ergänzungslösungen für organische Zusätze enthalten häufig weitere Chemikalien um die Löslichkeit der Substanzen im Elektrolyten zu ermöglichen bzw. zu verbessern. Somit führt die Korrektur einer Komponente meistens auch zur Erhöhung einer anderen. In ähnlicher Weise werden bei der Entfernung oder Konzentrationsverringern von störenden Substanzen häufig auch andere Badkomponenten verringert. Eine Verdünnung reduziert alle Konzentrationen um das Verhältnis des verdünnten Volumens zum Badvolumen. Bei einer Behandlung mit Aktivkohle werden organische Verunreinigungen

aber auch Zusätze adsorbiert und aus dem Bad entfernt. Weiterhin kann durch eine Korrektur der pH-Wert des Bades beeinflusst werden, sodass eine pH-Anpassung notwendig sein kann. Die Komplexität der Badführung lässt sich an einem chemischen Nickel-Phosphor-Prozess verdeutlichen. Aufgrund des möglichen Auftretens von Instabilitäten (spontane chemische Zersetzung des Bades) muss bei diesem Prozess ein hoher Aufwand in der Verfahrens-, Analysen- und Anlagentechnik betrieben werden (Kapitel 2.2.3). Das Verfahren muss den Start der Reaktion auf einer aktiven Flächen gewährleisten, eine möglichst hohe Abscheiderate bieten und gleichzeitig ausreichend stabil sein, um Wildabscheidung (Beschichtung von passiven Flächen) zu verhindern. Der Elektrolyt besteht dementsprechend aus einer größeren Anzahl an Komponenten, die nur in einem bestimmten Bereich variieren dürfen. In Tabelle 8 sind die Badbestandteile eines Hoch-Phosphor-Chemisch-Nickel, ihre Aufgabe und Herkunft sowie die Parameter der Analyse gelistet.

Tabelle 8: Badzusammensetzung Hoch-Phosphor-Chemisch-Nickel-Elektrolyt

Reaktant	Aufgabe	Herkunft	Konzentration	Messwert	Analyse	Analysenintervall
Nickel	Nickelquelle	Ansatz- und Ergänzungslösung Nickel	5 g/L	g/L	intern	1 Woche
Natriumhypophosphit	Reduktionsmittel, Phosphorquelle	Ansatz- und Ergänzungslösung Hypophosphit	30 g/L	g/L	intern	1 Woche
Protonen		Nebenprodukt Reaktion	$3 \cdot 10^{-4}$ g/L	pH-Wert	intern	1 Woche
Komplexbildner 1	Komplexierung	Ansatz- und Ergänzungslösung	~ g/L	% vom Neuansatz	extern	1 Monat
Komplexbildner 2	Komplexierung	Ansatz- und Ergänzungslösung	~ g/L	% vom Neuansatz	extern	1 Monat
Komplexbildner 3	Komplexierung	Ansatz- und Ergänzungslösung	~ g/L	% vom Neuansatz	extern	1 Monat
Stabilisator	Stabilisierung	Ansatz- und Ergänzungslösung	~ mg/L	ml/L	extern	1 Monat
Sulfat	Anion des Nickel	Ansatz- und Ergänzungslösung	9-70 g/L	g/L	extern	1 Monat
Orthophosphit		Nebenprodukt Reaktion	0 -120g/L	g/L	extern	1 Monat
Natrium	Kation des Hypophosphit	Ansatz- und Ergänzungslösung	~ g/L	-		
Ammonium	pH-Regulierung	Ergänzungslösung pH	~ g/L	-		

Eisen		Fremdmetall gelöst aus zu beschichtender Ware	< 100 mg/L	~ g/L	extern	1 Monat
-------	--	---	------------	-------	--------	---------

Aufgrund des Messaufwandes erfolgt ein Teil der Messungen beim Chemikalienlieferanten. Die Analyse dient in der Regel nur zur Überwachung des Elektrolyten und der Infrastruktur. Die Korrektur der Badbestandteile erfolgt anhand der online-Messung und Dosierung von Ergänzungslösungen, welche die verschiedenen Badbestandteile entsprechend ihres Verbrauchsverhältnisses enthalten. Dies vereinfacht die Badführung für den Anwender, birgt aber die Gefahr, dass sich die realen Verbräuche von den geschätzten Werten unterscheiden und so die Elektrolytzusammensetzung während des Betriebes verändert wird.

Bei der Überwachung des Elektrolyten muss zusätzlich auf die Abbauprodukte geachtet werden, da diese die Schichteigenschaften negativ beeinflussen können (Kapitel 2.2.3). Deshalb müssen die Orthophosphit-, Sulfat-, Ammonium- und Natriumionen bei Badführung berücksichtigt werden, da sich diese im Bad anreichern (Tabelle 8). Die Abbauprodukte bewirken weiterhin eine Stabilisierung des Elektrolyten. Um die dadurch entstehende Verringerung der Abscheiderate zu kompensieren, wird ein Teil der Komplexbildner im Laufe des Badalters sukzessive reduziert.

### 5.1.3 Stationäre Badführung

Um die Bedeutung der Badführung für die Schichtqualität zu verdeutlichen, soll nochmals das Beispiel des elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozesses herangezogen werden. Bei der bisherigen Badführung wurde regelmäßig Schwefelsäure dosiert. Dadurch wurde der Verlust an Protonen durch die auftretende Wasserstoffentwicklung kompensiert und der pH-Wert konstant gehalten. Die Anreicherung der Nickelionen infolge der unterschiedlichen Stromausbeuten wurde durch regelmäßige Verdünnungen kompensiert (vgl. Kapitel 2.2.2). Zur Korrektur des Bades wurden Natriumchlorid, Borsäure, Phosphorige Säure und Natriumphosphit verwendet, um den pH-Wert bei der Korrektur nicht zu verändern (Tabelle 6).

Eine Bilanzierung der Zugaben und Reaktionen ergab, dass bei dieser Art der Badführung Natriumsulfat im Bad angereichert wird. Infolge der Verschleppung gehen während des Prozesses unter anderem Protonen, Phosphit- und Chloridionen aus dem Bad verloren. Diese werden durch Schwefelsäure im laufenden Betrieb ersetzt, um den pH-Wert konstant zu halten. Aus der Analyse des Bades resultierte regelmäßig eine Zugabe an Chlorid- und Phosphit-Ionen, die aber nur als Salz zugegeben wurden, um den pH-Wert nicht zu verändern. In Abbildung 27 ist die Badführung des elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozesses nochmals schematisch dargestellt.

In den meisten Fällen würde die Anreicherung von Natrium- und Sulfat-Ionen im Bad unberücksichtigt bleiben. Im konkreten Beispiel des elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozesses wurde aber vermutet, dass sich die Erhöhung der Ionenstärke negativ auf die Legierungszusammensetzung in der Schicht auswirkt. Diese Annahme resultierte aus der Tatsache, dass der

Phosphor-Gehalt in der Schicht mit zunehmendem zeitlichem Abstand von der Verdünnung des Bades abnimmt. Abbildung 28 zeigt den Zusammenhang zwischen den mittels EDX-Analyse im Querschliff bestimmten Phosphor-Gehalt und der Anzahl der Tage seit Verdünnung des Bades. Für die Röntgenspektroskopie ist mit einem Fehler von 10% auszugehen.

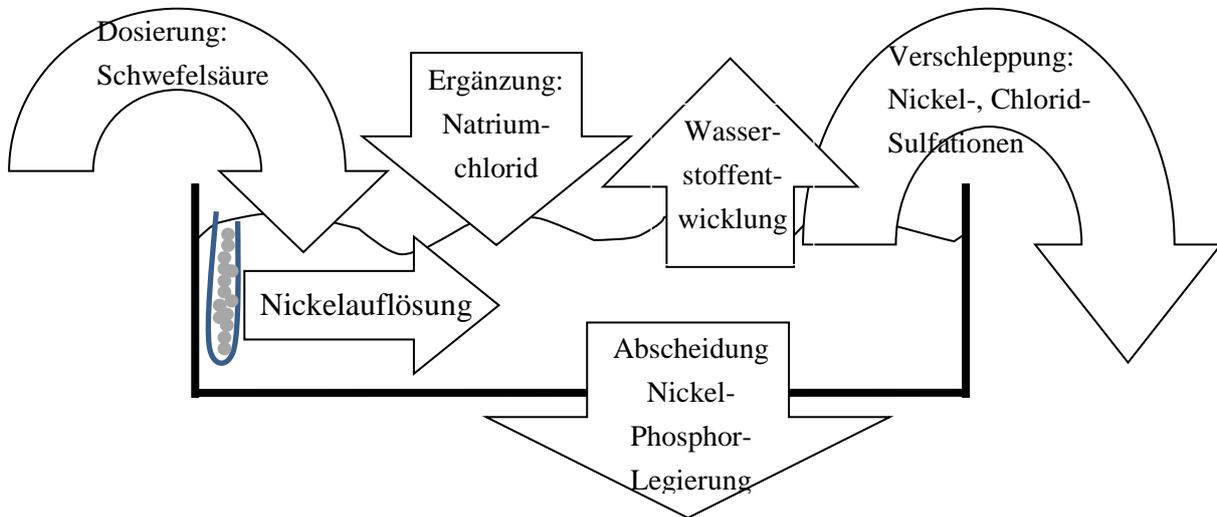


Abbildung 27: Schema der Badführung in einem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess

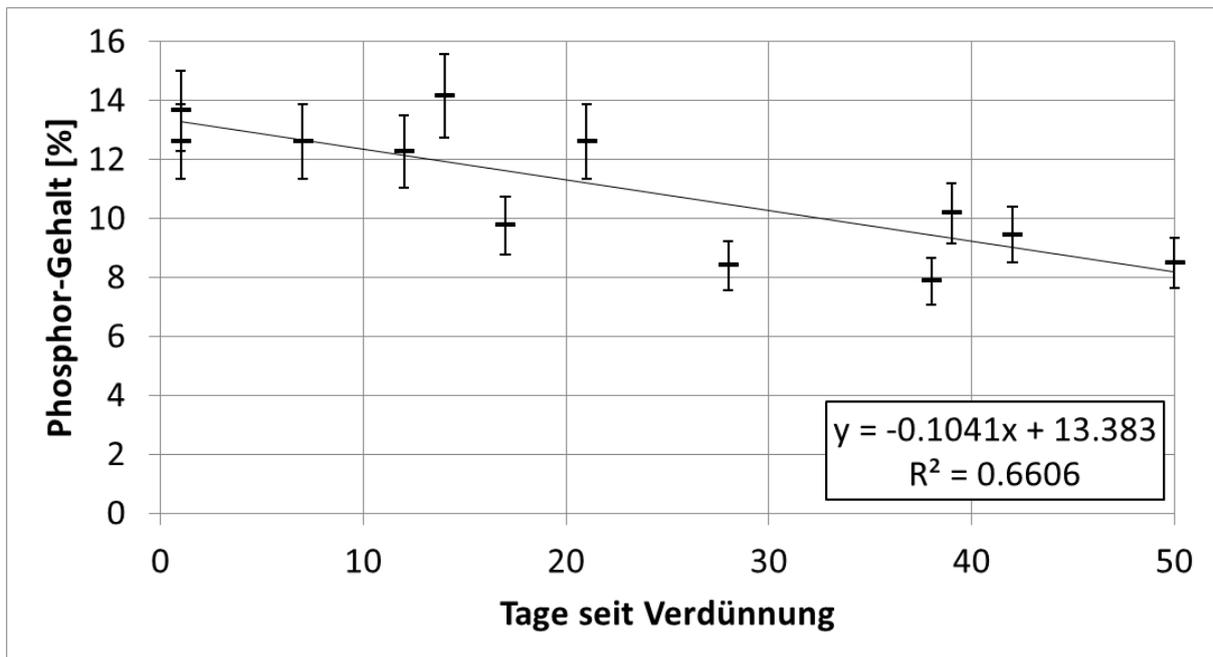


Abbildung 28: Phosphorgehalt in der Schicht in Abhängigkeit der Anzahl seit der Verdünnung in einem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess

Um die Anreicherung der Natrium- und Sulfat-Ionen zu verhindern wurden anhand der Stoff- und Reaktionsbilanz (Kapitel 5.2) die mittleren Verbräuche an Protonen, Chloridionen und Phosphoriger Säure pro geflossener Ladungsmenge ermittelt und eine auf den Prozess eigens abgestimmte Dosierlösung erstellt. Dadurch wird eine Anreicherung von Natriumsulfat ver-

hindert und ein annähernd stationärer Betrieb des Bades ermöglicht. Die Sollzusammensetzung des Bades wird während der gesamten Produktionsdauer beibehalten.

Der Einsatz von Dosierpumpen in der Galvanotechnik ist immer dort sinnvoll, wenn hohe oder stark schwankende Konzentrationsänderungen auftreten. Es erfolgt eine kontinuierliche Zugabe von Ergänzungslösung anhand einer Steuergröße  $x$ , wie zum Beispiel den Amperestunden oder Zeit. Dabei ist eine regelmäßige Analyse des Bades und Korrektur der Dosiervorgaben  $\frac{\Delta c}{\Delta x_0}$  nötig, um eine korrekte Regelung zu gewährleisten. Dieses Vorgehen entspricht in Summe einem geschlossenen Wirkungsring.

In ähnlicher Weise kann durch die Verwendung von Regelkorrekturen eine Verbesserung der Badführung erreicht werden (Abbildung 29). Gegenüber der herkömmlichen Steuerung galvanischer Bäder ergibt sich der Vorteil einer stabileren Badführung und Minimierung von Messwerttrends. Der Sägezahnverlauf in den Konzentrationen wird deutlich verkleinert, und die Verteilung der Messwerte gleicht sich einer Normalverteilung an. Der Prozess erreicht dadurch eine höhere Sicherheit und Prozessfähigkeit bei vertretbarem Aufwand.

Die Regelkorrektur muss die während des Prozesses auftretenden Konzentrationsänderungen möglichst exakt ausgleichen. Diese sind abhängig von den reaktionsbedingten Stoffumsätzen und den Elektrolytverlusten. Zur Berechnung der Konzentrationsverläufe ist deshalb die Kenntnis von charakteristischen Kenngrößen wie Verschleppung, Stromausbeute, abgeschiedene Masse, Anreicherungs- und Verbrauchswerte nötig (Kapitel 5.2.3). Durch den geschlossenen Wirkungsring erfolgt nach Regelkorrektur eine Analyse zur Überprüfung und fehlerhafte Korrekturmaßnahmen werden sofort bemerkt. Weiterhin sind die Messwerte deutlich stabiler als bei einer offenen Steuerung, vorausgesetzt die Dosierlösung und Regelung sind korrekt auf den Verbrauch abgestimmt [82].

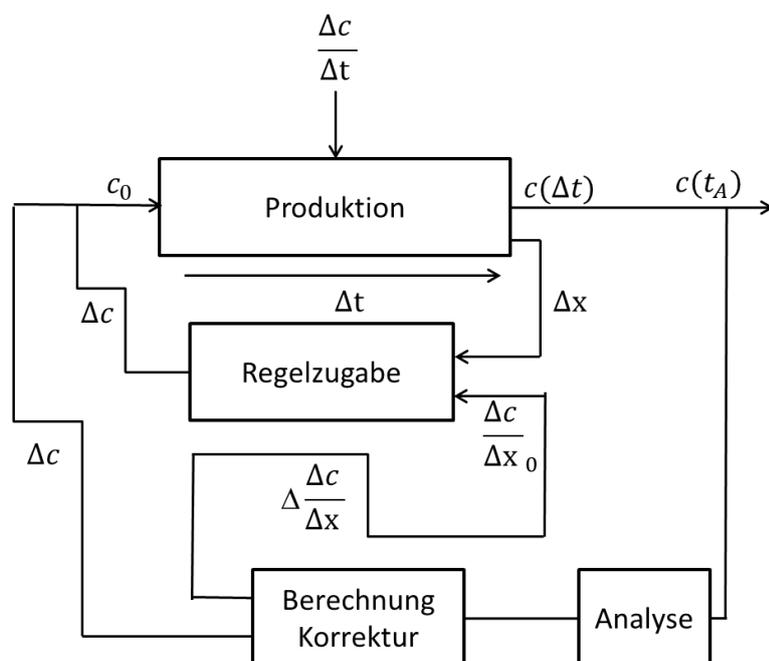


Abbildung 29: Schema der Badführung mit Regelchemie

## 5.2 Berechnung von Konzentrationsverläufen und Prozesskennwerten

Die prozessbedingten Veränderungen in der Badzusammensetzung sind neben den Unsicherheiten bei der Messung verantwortlich für die hohen Schwankungen und niedrigen cpk-Werte in der Galvanotechnik. Durch einen Ausgleich der auftretenden Konzentrationsänderungen während des Prozesses können die Prozesssicherheit und -fähigkeit erhöht werden. Ebenso ist die Vorhersage von Konzentrationsverläufen essentiell für die Bestimmung von Korrekturmaßnahmen, Regelzugaben und die Umsetzung einer stationären Badführung. Um einen Konzentrationsverlauf möglichst exakt vorherzubestimmen, müssen charakteristische Kenngrößen des Prozesses wie die Verschleppung oder das Verhältnis der ablaufenden Reaktionen bekannt sein oder ermittelt werden.

### 5.2.1 Modell einer Stoff- und Reaktionsbilanz

Die Bilanzierung galvanischer Prozesse dient zum Verständnis und Berechnung der langfristigen Veränderungen in den Prozessbädern. Ziel ist eine möglichst exakte Beschreibung zukünftiger Zustände ausgehend von einem Startzustand unter Betrachtung sämtlicher Ein-, Ausgänge und Wandlung der Bilanzgröße. Für die Änderung der Konzentrationen während des Prozesses sind die Einflüsse entsprechend dem Schema in Abbildung 30 von Bedeutung. Eingang in den Prozess finden diskrete Zugaben von Chemikalien, die kontinuierliche Dosierung von Ergänzungslösungen und Einschleppung von an den Teilen haftenden Lösungsresten. Im Prozessbad kommt es zur Wandlung der Substanzen infolge chemischer oder elektrochemischer Reaktionen.

Die Stoffmengen der Reaktionen können bei Kenntnis der molaren Massen fehlerfrei in Massen überführt werden. Die Umrechnung der Massen in Konzentrationen erfordert die Kenntnis des Badvolumens. Ausgang aus dem Prozess finden die Schicht und ein Teil des Elektrolyten der verschleppt wird. Infolge der Reaktionen können zusätzlich gasförmige Nebenprodukte entstehen, die ggf. aus dem Prozessbad entweichen. Andere Nebenprodukte und Verunreinigungen bleiben zurück und reichern sich an, weshalb der Elektrolyt gegebenenfalls verdünnt oder gereinigt werden muss.

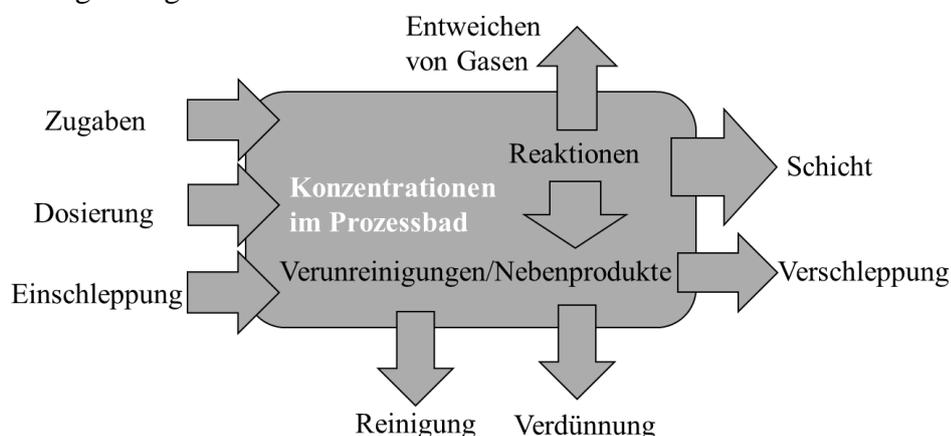


Abbildung 30: Schema der Konzentrationsbilanzierung eines galvanischen Prozessbades

Die Bilanzierungsgleichung für das, in Abbildung 30 gezeigt, Schema lautet:

$$\Delta c_{Bad} = \frac{m_{Zugaben} + m_{Dosierung} + m_{Einschleppung} + m_{Reaktion}}{V_{Bad}} - \frac{m_{Ausschleppung} + m_{Verdünnung} + m_{Reinigung}}{V_{Bad}} \quad (5-1)$$

$\Delta c_{Bad}$  – Konzentrationsänderung im Bad  
 $m_x$  – Masse der untersuchten Substanz im Einfluss  $x$   
 $V_{Bad}$  – Volumen des Bades

Nicht alle Summanden der Gleichung können direkt durch die Aufnahme von Prozessdaten bestimmt werden. Die Einschleppung zum Beispiel hängt von der Konzentration der Lösung vor dem Prozessbad, der Teilegeometrie, der Handhabung der Teile, den Abtropfzeiten oder eventuellen Rückhaltesystemen ab. Ihre Bestimmung kann durch zusätzliche Messungen von Konzentrationen oder annähernd proportionalen Größen wie der Leitfähigkeit oder dem pH-Wert der Lösung erfolgen [33; 15; 83]. In den meisten Fällen wird die Einschleppung vernachlässigt, was bei ausreichender Spülung vor dem Prozessbad gerechtfertigt ist. Der Verlust oder Abbau von Badbestandteilen durch eine Reinigung kann nur durch zusätzliche Messungen bestimmt werden. Weiterhin wird die Annahme einer vollständigen Durchmischung des Prozessbades zu jeden Zeitpunkt des Prozess vorausgesetzt. Damit lässt sich folgende Gleichung entwickeln:

$$\Delta c_{Bad} = \frac{c_{Zu} \cdot V_{Zu} + c_{Erg} \cdot V_{Dos} + v \cdot M \cdot \xi}{V_{Bad}} - \frac{V_V + V_{Verd}}{V_{Bad}} c_{Bad} \quad (5-2)$$

$V_{Zu}$  – Volumen der Zugaben  
 $M$  – Molare Masse  
 $V_V$  – Verschleppungsvolumen  
 $c_{Zu}$  – Konzentration diskontinuierlicher Zugaben  
 $v$  – stöchiometrische Faktor der Substanz bei der Reaktion  
 $V_{Dos}$  – Volumen der Dosiermenge  
 $\xi$  – Formelumsatz der Reaktion  
 $V_{Verd}$  – Verdünnungsvolumen  
 $c_{Erg}$  – Konzentration Ergänzungslösung

Die Massen können durch übliche Mess- und Kenngrößen ersetzt werden. Die Gleichung lässt sich trotzdem nicht explizit lösen, da die Verluste durch Verschleppung und Verdünnung von der Konzentration selbst abhängen. Diese ändert sich im Laufe des Prozesses. Um den Konzentrationsverlauf modellieren zu können, wird eine unabhängige Prozessgröße benötigt, welche als Ursache für Konzentrationsänderungen verwendet werden kann.

In Galvanotechnik ist dies die abgeschiedene Schichtmasse, da sie das Ergebnis des Prozesses darstellt und die Konzentrationsänderungen bestimmt. Unter der Annahme, dass über längere Zeiträume betrachtet alle veränderlichen Größen in Gleichung (5-2) proportional zur abgeschiedenen Masse sind, lässt sich eine Differentialgleichung aufstellen (Anhang 12.3):

$$\frac{dc_{Bad}}{dm} \cdot V_{Bad} = c_{Zu} \cdot \dot{V}_{Zu} + c_{Erg} \cdot \dot{V}_{Dos} + v \cdot M \cdot \dot{\xi} - (\dot{V}_{Verd} + \dot{V}_V) \cdot c_{Bad} \quad (5-3)$$

$m$  – abgeschiedene Masse                       $\dot{V}_{Zu}$  – Volumen an Zugaben pro abgeschiedene Masse  
 $\dot{V}_{Dos}$  – Dosierungsvolumen pro Masse       $\dot{V}_V$  – Verschleppungsvolumen pro Masse  
 $\dot{V}_{Verd}$  – Verdünnungsvolumen pro Masse

Für die Lösung der Differentialgleichung wird zunächst nur der homogene Teil der Differentialgleichung betrachtet, dessen Lösung der folgenden Gleichung entspricht:

$$c_{Bad}(m) = c_0 \cdot e^{-\frac{(\dot{V}_{Verd} + \dot{V}_V)m}{V_{Bad}}} \quad (5-4)$$

Wird ausschließlich die Verschleppung und Verdünnung als kontinuierlicher Verlust einer Ausgangskonzentration modelliert, entsteht ein exponentieller Abfall der Konzentration in Abhängigkeit der abgeschiedenen Masse. Im frühen Stadium des Prozesses wird pro abgeschiedener Masse sehr viel verschleppt, da eine hohe Konzentration vorliegt. Mit zunehmender Abnahme der Konzentration sinkt auch der Verlust infolge von Verschleppung oder Verdünnung des Bades (blaue Linie in Abbildung 31).

Bei der Lösung der inhomogenen Differentialgleichung kommen die weiteren Einflüsse hinzu, die ebenfalls einer exponentiellen Abhängigkeit unterliegen (Abbildung 31):

$$c_{Bad} = \left( \frac{c_{Zu} \dot{V}_{Zu} + c_{Erg} \dot{V}_{Dos} + v M \dot{\xi}}{V_V + \dot{V}_{Verd}} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\frac{V_V + \dot{V}_{Verd}}{V_{Bad}} m} \right) + c_0 \cdot e^{-\frac{V_V + \dot{V}_{Verd}}{V_{Bad}} m} \quad (5-5)$$

Der anhand des Modells resultierende Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 31 als schwarze Linie dargestellt und zeigt einen kontinuierlichen Verlauf.

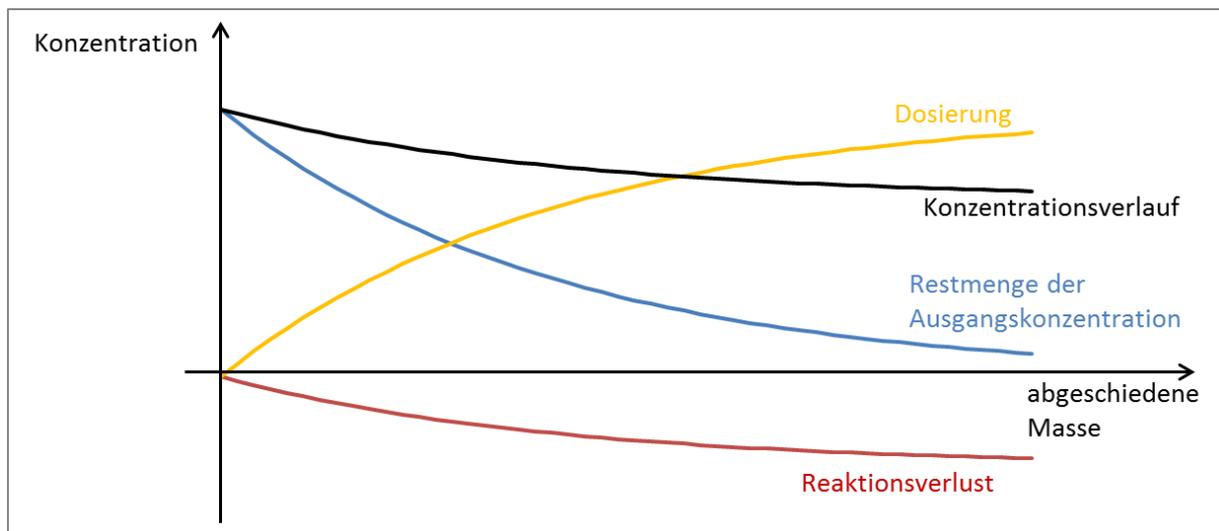


Abbildung 31: Modell des Konzentrationsverlaufs mit kontinuierlicher Verschleppung und Verdünnung



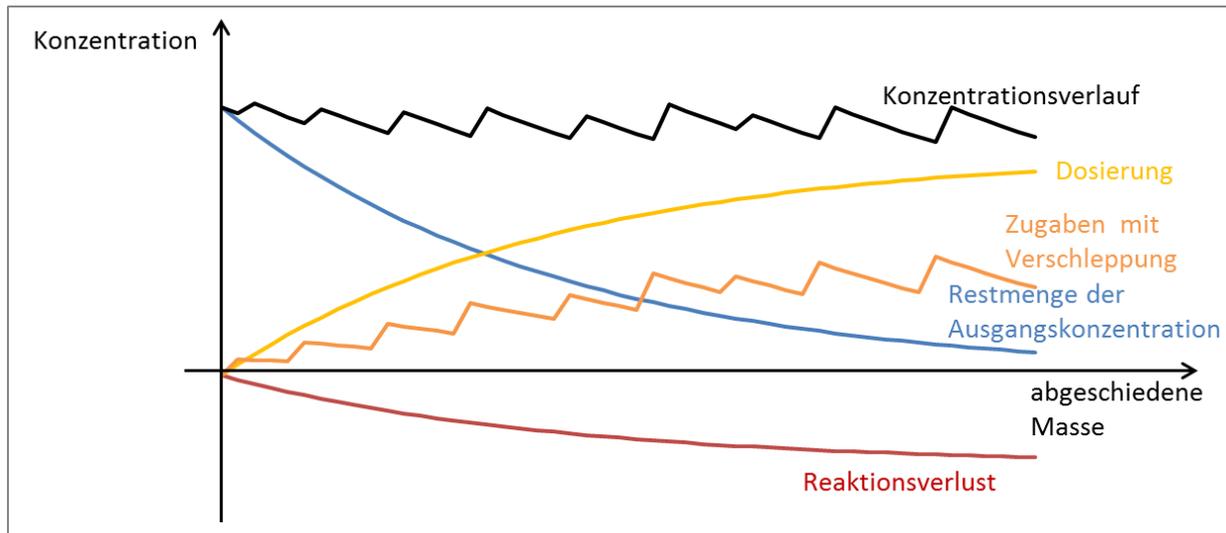


Abbildung 32: Modell des Konzentrationsverlaufs mit diskreten Zugaben

Mit Gleichung (5-7) ist die Berechnung des Konzentrationsverlaufs einer Substanz des Prozessbades möglich, dazu müssen das spezifische Verschleppungsvolumen  $\dot{V}_V$ , der Stoffumsatz der Reaktion  $\xi$  und die abgeschiedene Schichtmasse  $m$  bekannt sein. Diese Kenngrößen werden aber im Allgemeinen in der Galvanotechnik nicht aufgezeichnet. Da ein Prozessbad aber aus mehreren Hauptkomponenten besteht, die analysiert werden können und für die jeweils das vorgestellte Modell des Konzentrationsverlaufs gilt, kann ein Gleichungssystem aufgestellt werden um die unbekannt GröÙen (Verschleppung und Reaktionsumsätze) zu bestimmen. Dabei sind das spezifische Verschleppungsvolumen und die abgeschiedene Masse für alle Komponenten die gleichen.

Zusätzlich sind die stöchiometrischen Faktoren der auftretenden Reaktionen bekannt, sodass für viele Systeme die Anzahl analysierbarer GröÙen die Anzahl der Unbekannten übersteigt. Es entsteht ein mehrdimensionales nichtlineares Gleichungssystem, dass sich als Matrizen-gleichung zusammenfassen lässt (Anhang 12.4). Der Vorteil der Umwandlung in Matrizen und Vektoren ist die sichere Berechnung auch bei einer größeren Anzahl von Reaktanten, Chemikalien und Reaktionen durch Verwendung von Matrizenmultiplikation. Dadurch muss nicht jede Formeln einzeln erstellt werden, es gibt nur eine Gesamtformel analog Kapitel 5.1.1.

Weiterhin kann jedem Vektor bzw. Matrix eine physikalische Bedeutung zugeordnet und gleichzeitig die Informationen über das System (Chemikalien, Reaktionen, usw.) gebündelt werden. So beschreibt die Konzentrationsmatrix die Zusammensetzung aller Chemikalien, die Reaktionsmatrix enthält die stöchiometrischen Faktoren, der Konzentrationsvektor die Ausgangskonzentrationen und ein weiterer Vektor die Formelumsätze.

$$\begin{aligned} \vec{c}_{Bad} = & \vec{c}_0 \cdot e^{-\frac{V_V}{V_{Bad}} m} + \left( \frac{\vec{c}_{Erg} \cdot \vec{V}_{Dos} + \vec{M} \cdot \vec{E} \cdot \vec{v} \cdot \vec{\xi}}{V_V} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\frac{V_V}{V_{Bad}} m} \right) \\ & + \sum_i \frac{\vec{c}_{Zu} \cdot \vec{V}_{Zu,i}}{V_{Bad}} e^{-\frac{V_V}{V_{Bad}} (m-m_i)} \cdot H(m-m_i) + \sum_j \frac{V_{Verd,j}}{V_{Bad}} \vec{c}(m_j) e^{-\frac{V_V}{V_{Bad}} (m-m_j)} \cdot H(m-m_j) \end{aligned} \quad (5-8)$$

$\vec{c}_{Bad}$	– Vektor der Konzentrationen	$\vec{c}_0$	– Vektor der Ausgangskonzentrationen
$\vec{c}_{Erg}$	– Konzentrationsmatrix der Ergänzung	$\vec{V}_{Dos}$	– Vektor der Dosiervolumen
$\vec{M}$	– Vektor der Molaren Masse	$\vec{E}$	– Einheitsmatrix
$\vec{v}$	– Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten	$\vec{\xi}$	– Vektor der Formelumsätze
$\vec{c}_{Zu}$	– Konzentrationsmatrix der Zugaben	$\vec{V}_{Zu,i}$	– Vektor der Zugabevolumen
$V_V$	– Verschleppungsvolumen pro abgeschiedene Masse		

Zur Bestimmung der unbekanntenen Kennwerte bzw. Variablen werden die, durch das Modell berechneten, Konzentrationen mit den entsprechenden gemessenen Konzentrationen verglichen. Bei optimaler Übereinstimmung zwischen Modell und Wirklichkeit müsste die Abweichung zwischen den Werten Null sein. Aus den Abweichungen der einzelnen Parameter lässt sich eine Gesamtabweichung berechnen (Länge der Differenz beider Vektoren), sodass sich ein typisches Minimierungsproblem ergibt:

$$|\vec{c}_{Modell} - \vec{c}_{gemessen}| \rightarrow \text{minimal} \quad (5-9)$$

Infolge der Nichtlinearität des Gleichungssystems ist eine analytische Lösung nicht möglich. Durch Variation der Kennwerte kann aber eine optimale Lösung mit geringstem Fehler (minimaler Abweichung) gefunden werden. Für die numerische Lösung eines solchen mehrdimensionalen Problems gibt es kein allgemeingültiges Verfahren (No-free-Lunch-Theorem [84]). Der Algorithmus muss auf die vorliegende Problemstellung angepasst werden, um optimale Ergebnisse zu erreichen [85].

### 5.2.2 Algorithmus zur Lösung der Stoff- und Reaktionsbilanz

Die Konzentrationsänderungen von Reaktanten während des Beschichtungsprozesses sind im Wesentlichen abhängig von den Reaktionen und der Verschleppung (Kapitel 2.2 und 5.2.1). Die Lösung der Stoff- und Reaktionsbilanz besteht aus diesem Grunde aus einem n-Tupel von Kennwerten, die die (n-1)-Reaktionsumsätze und die Verschleppung repräsentieren. Die Menge aller Werte für die Variablen, ihre Kombination zu einem n-Tupel und die resultierende Abweichung zwischen den Modellkonzentrationen und den real gemessenen Konzentrationen ergeben einen (n+1)-dimensionalen Lösungsraum. Zur Lösung der Stoff- und Reaktionsbilanz muss das Tupel mit der minimalen Abweichung gefunden werden. Die Abweichung entspricht somit dem Zielwert des Problems.

Bei der Entwicklung einer optimalen Suchstrategie hilft die Kenntnis über das Aussehen des Lösungsraumes. Aber schon bei einem System mit zwei Reaktionen kann der Lösungsraum aufgrund seiner 4 Dimensionen nicht dargestellt werden. Die Variablen sind in diesem Fall die zwei Reaktionsumsätze (z.B. abgeschiedene Schichtmasse und Wasserstoffentwicklung), das spezifische Verschleppungsvolumen und die Abweichung zwischen Modell und Wirklichkeit. Es ist aber möglich, die Oberfläche des Lösungsraumes in einem 3-D-Diagramm darzustellen. Zur Verdeutlichung des Problems sind in Abbildung 33 jeweils die unteren Oberflächen (minimalen Abweichungen) des Lösungsraums für das dreidimensionale Gleichungssystem dargestellt. Zur Erstellung der drei Grafiken wurden jeweils zwei Variablen (Achsenwerte) konstant gehalten, während die dritte Variable bis zur Ermittlung eines minimalen Zielwerts variiert wurde. Dementsprechend wurde in der Abbildung oben Variable 3 variiert, in der Mitte Variable 2 und unten Variable 1. Die paraboloiden Formen der Minima sind die Folge der Modellierung des Problems entsprechend Gleichung (5-9), da der Zielwert als Wurzel der minimalen quadratischen Abweichung zwischen den simulierten und den real gemessenen Konzentrationen definiert wurde. Die Anzahl und Verteilung der Minima ist abhängig vom Einfluss der Variablen auf die im Modell berechneten Konzentrationen.

Zur Lösung des Optimierungsproblems wurde der im Folgenden beschriebene Algorithmus entwickelt. Startpunkt ist eine geringfügige Variation (0,01%) der Variablen, wobei die resultierenden Konzentrationsänderungen im Modell registriert werden. Damit können die Abhängigkeiten der Modellkonzentrationen von den Variablen ermittelt werden. Nicht jede Substanz bzw. Konzentration hängt von allen Parametern ab. So werden zum Beispiel Komplexbildner häufig nur verschleppt und sind somit von den Formelumsätzen unabhängig (siehe auch Tabelle 12). Wurden eine oder mehrere Konzentrationen gefunden, die nur von einer Variablen abhängig sind, kann durch das Newton-Verfahren die Abweichung der ausgewählten Konzentrationen minimiert werden.

Aufgrund der Komplexität des Gleichungssystems (5-8) wurde das inexakte Newton-Verfahren verwendet, bei dem nicht die Ableitung der Funktion verwendet wird, sondern eine Sekante durch den Entwicklungspunkt und einen weiteren Punkt in der Nähe (Entwicklungspunkt \* 1,0001) von diesem gelegt wird. Der Schnittpunkt der Sekante mit der Abszisse wird für die Berechnung des neuen Entwicklungspunktes verwendet. Die Konvergenz wird durch Verwendung des inexakten Newton-Verfahrens verschlechtert, aber die Programmierung wesentlich vereinfacht. Nachdem die Iteration für die erste Variable erfolgt ist, wird diese vorerst als konstant betrachtet und die weiteren Variablen wieder geringfügig verändert. Sollte nochmals eine Konzentration von nur einer der variierten Variablen abhängen, wird erneut die Minimierung über das inexakte Newton-Verfahren durchgeführt. Die Prozedur wiederholt sich solange, bis alle Konzentrationen von mindestens zwei der zurückbleibenden Variablen abhängen. Zum Abschluss dieses Schrittes wird überprüft, ob die Gesamtabweichung unter einem Prozent liegt und der Algorithmus beendet werden kann. Der Programmcode in Visual Basic befindet sich im Anhang 12.5.

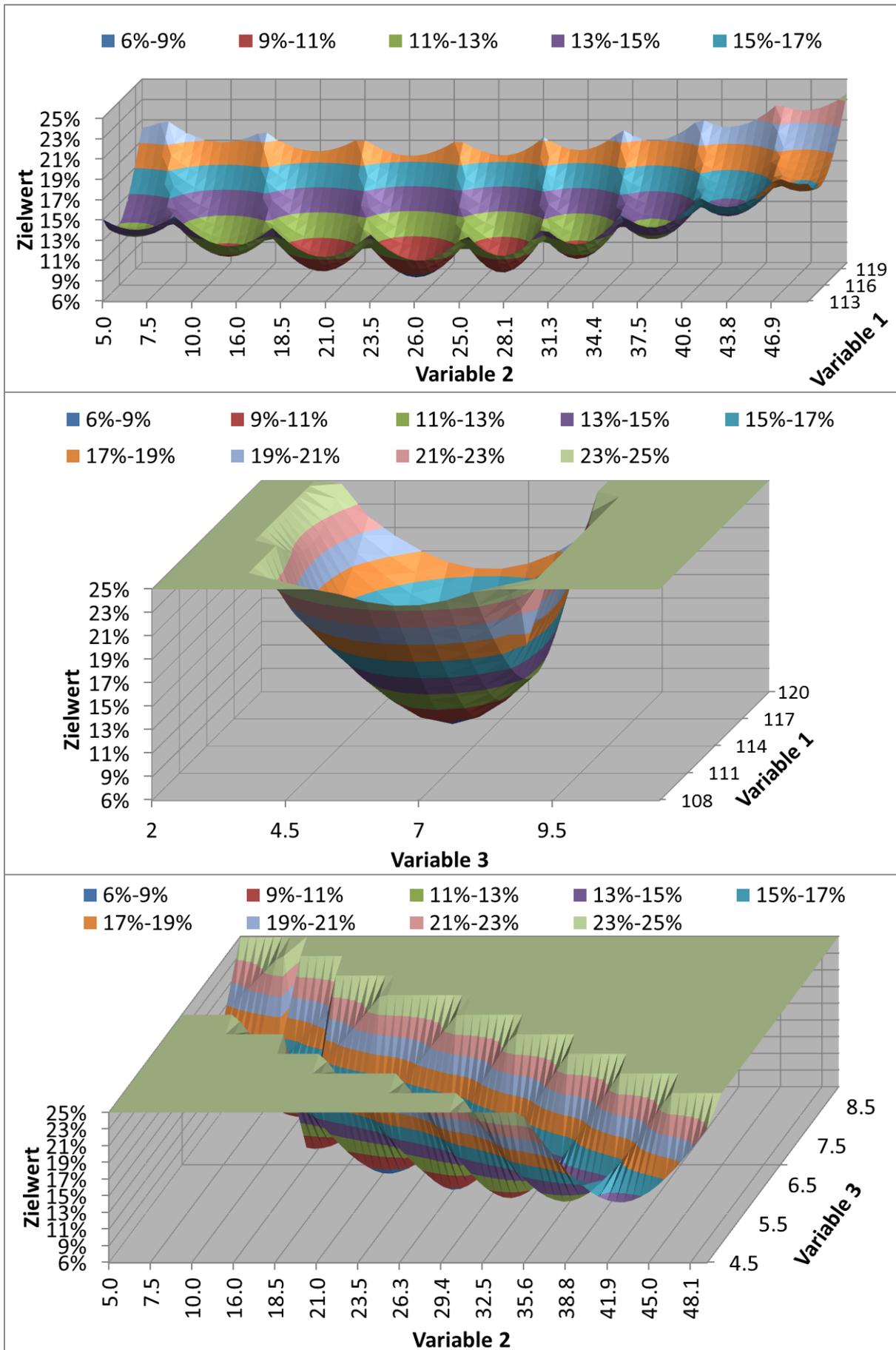


Abbildung 33: Oberflächen des Lösungsraums eines dreidimensionalen Gleichungssystems

Ist dies nicht der Fall, werden im zweiten Teil des Algorithmus durch Anwendung des Simulated Annealing alle Variablen gleichzeitig variiert, bis die Gesamtabweichung kleiner ein Prozent ist oder die maximale Anzahl an Iterationsschritten erreicht wurde. Die Idee hinter dem Verfahren basiert auf dem Abkühlen einer Schmelze und Bildung eines Kristalls. In der Natur haben die Atome, die sich zufällig in der Schmelze bewegen, durch das langsame Abkühlen genügend Zeit eine Anordnung geringster Energie (regelmäßiges Kristallgitter) zu bilden. Je tiefer die Temperatur wird, umso geringer ist die Bewegung der Teilchen. Haben sie einen Platz mit geringster Energie gefunden, ist es unwahrscheinlich, dass sie diesen wieder verlassen. Die Wahrscheinlichkeit der Bewegung wird durch die Boltzmann-Statistik beschrieben und entspricht einem exponentiellen Zusammenhang:

$$p(E) \sim e^{-\frac{E-E_0}{k_B T}} \quad (5-10)$$

$p$  – Wahrscheinlichkeit ein Minimum zu verlassen     $E$  – Energie eines zufälligen neuen Zustandes  
 $E_0$  – Energie des aktuellen Zustandes                       $k_B$  – Boltzmann-Konstante  
 $T$  – Temperatur

Übertragen auf den Algorithmus bedeutet dies, dass die Variablen zufällig variiert werden. Der sich ergebende Zielwert wird mit dem vorherigen Zielwert („Zielwert\_alt“ im Algorithmus Anhang 12.6) verglichen, wobei die Lösung in jedem Fall angenommen wird, falls sich ein kleinerer Wert ergibt. In den Fällen eines höheren neuen Zielwertes wird die Lösung trotzdem angenommen, wenn die Wahrscheinlichkeit nach Gleichung (5-10) größer als ein generierter Zufallswert ist. Durch diesen Ansatz kann der Algorithmus lokale Minima wieder verlassen, auch wenn die Zielwerte größer sind als der derzeitige Wert.

Im Laufe der Berechnung wird die Temperatur kontinuierlich verringert, wodurch es immer unwahrscheinlicher wird, eine schlechtere Lösung anzunehmen. Dadurch soll gewährleistet werden, dass zum Ende des Anpassungsvorgangs sich die Lösung nur noch geringfügig verschlechtern kann. Auch die Variation der Variablen wird mit sinkendem Temperaturwert immer kleiner. Die Berechnung setzt sich aus drei Faktoren zusammen, die abhängig von der Temperatur, die maximal mögliche Änderung nach folgender Formel reduzieren:

$$\text{Änderung}_{\text{Nachbar}} = \frac{\text{Änderung}_{\text{Nachbar fest}}}{\text{Faktor}} \quad (5-11)$$

Infolge der Grundidee des Simulated Annealing, die ungeordnete Bewegung von Atomen nachzuahmen, unterscheiden sich das Ergebnis jeder Berechnung, da in den einzelnen Schritten generierte Zufallsvariablen verwendet werden. Durch die obere Begrenzung der zulässigen Zielwerte wird aber gewährleistet, dass die Ergebnisse der Berechnung asymptotisch in Richtung des globalen Minimums konvergieren.

Die Herausforderung liegt darin, einen Kompromiss zwischen der Anzahl der Iterationen und der Güte (Gleichung (5-9)) des berechneten Ergebnisses zu finden. Der Algorithmus wurde derart gestaltet, dass sich die Unterschiede in den Ergebnissen nur im tolerierten Fehlerbereich bewegen. [86; 87].

Bei richtiger Wahl der Faktoren kann der Algorithmus lokale Minima bis zu einer gewissen Tiefe wieder verlassen und somit das globale Minimum auch bei einem großen Abstand des Startwertes finden. Ein einfaches Beispiel zur Funktionsweise des Algorithmus ist in Abbildung 34 dargestellt. Die vorgegebene Funktion

$$f(x) = (x - 50)^2 + 50 \cdot \sin(x) + 50 \quad (5-12)$$

wurde aufgrund der mehrfach vorhanden lokalen Minima gewählt (blaue Linie). Die Ergebnisse der einzelnen Iterationsdurchgänge sind als schwarze Punkte eingezeichnet zusammen mit der Nummer des jeweiligen Durchlaufs. Ein Durchlauf besteht aus bis zu zehn einzelnen Iterationen, wobei jedes Mal für die Variable ein Zufallswert innerhalb einer vorgegebenen Spannweite (Änderung\_Nachbar) berechnet wird. Genügt der gewählte Wert der Ungleichung

$$random > e^{\frac{f(x)-f(x_0)}{T}} - 1 \quad (5-13)$$

$random$  – Zufallszahl (0 bis 1)  
 $f(x_0)$  – Zielwert\_alt

$f(x)$  – Zielwert  
 $T$  – Temperaturwert

wird der Durchlauf beendet und die Variable auf den neuen Wert gesetzt, der gleichzeitig zum Ausgangspunkt des nächsten Durchlaufs wird.

Der gültige Wertebereich kann durch ein Rechteck (Abbildung 34) dargestellt werden, wobei die Breite durch den Parameter „Änderung\_Nachbar“ und die Höhe durch die Ungleichung (5-12) gegeben ist. Werte oberhalb des Rechtecks erfüllen in keinem Fall die Ungleichung (5-12), selbst wenn die Zufallszahl (random) ihrem maximalen Wert von 1 entspricht.

Für alle Werte unterhalb besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass sie angenommen werden. Bei Zielwerten, die niedriger als der bisherige Zielwert sind, ist die Ungleichung in jedem Fall erfüllt, da die e-Funktion für negative Exponenten kleiner 1 ist und durch die Subtraktion von 1, der gesamte Term kleiner 0 (Minimum der Zufallszahl) wird.

Mit zunehmender Zahl der Durchläufe verkleinert sich das Rechteck, da die Spannweite in regelmäßigen Abständen halbiert wird und der Temperaturwert in jeden Durchlauf um einen vorgegebenen Betrag (Temperatur\_Änderung) sinkt. Dies soll durch die Fehlerbalken in Abbildung 34 verdeutlicht werden, die für jeden Durchlauf eingezeichnet sind. Sie werden immer kürzer und nähern sich dem Zielwert an.

Zunächst erlaubt der Algorithmus das lokale Minimum beim Startwert von 61 zu verlassen. Aufgrund der oberen Grenze bewegt sich die Variable in Richtung des globalen Minimums, da die Wahrscheinlichkeit einen besseren Zielwert anzunehmen höher ist, als die einen schlechteren Wert zu akzeptieren. Auch das nächste lokale Minimum wird durchschritten (Durchlauf 3. und 4.), und das globale Minimum wird erreicht. Dieses könnte beim 6. Durchlauf wieder verlassen werden, da auch Werte des lokalen Minimums links daneben zulässig wären (Fehlerbalken liegt über der Kurve), aber aufgrund der Zufallswertbestimmung nähert sich die Variable dem globalen Minimum. Aufgrund der noch hohen Energie entfernt sich die Variable wieder, kann aber ab Durchlauf 11. (rot markiert) das globale Minimum nicht mehr verlassen. Durch weitere Abnahme des Temperaturwertes und der Spannweite wird am Ende das globale Minimum mit guter Näherung erreicht.

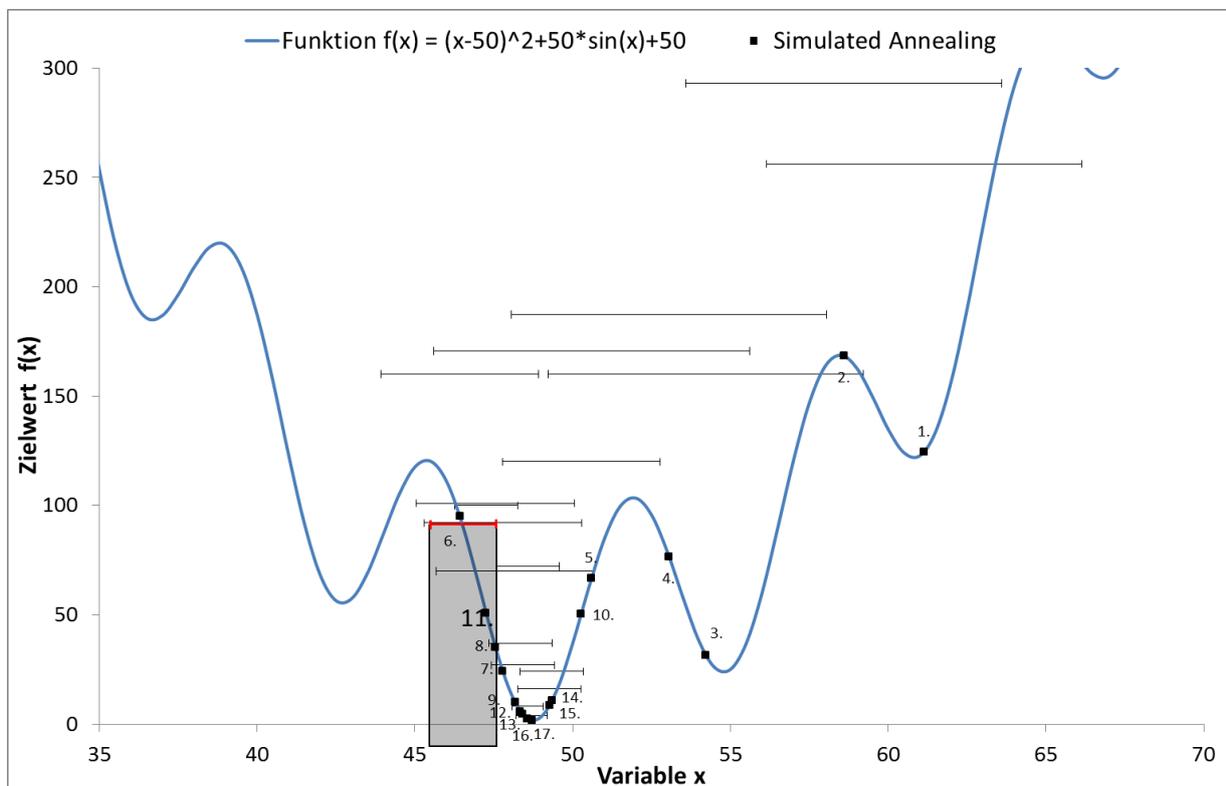


Abbildung 34: Beispiel zur Funktionsweise des Simulated Annealing

Für die Lösung der Stoff- und Reaktionsbilanz werden alle Variablen gleichzeitig im Simulated Annealing variiert, um eine möglichst minimale Abweichung zwischen den Modell und den real gemessenen Konzentration zu finden (Gleichung (5-9)). Die Variablen können sich dabei nur in einem bestimmten Bereich verändern, abhängig von der vorgegebenen Konstanten „Änderung\_Nachbar\_fest“ und des derzeitigen Wertes der Variable aufgrund des Skalierungsfaktors. Die Konstante „Änderung\_Nachbar\_fest“ wird auch dazu verwendet, die Spannweite regelmäßig zu verkleinern.

Der Algorithmus enthält somit vier Faktoren, welche die Zahl der Iterationen und die auf den Lösungsraum bzw. die Problemstellung angepasst werden müssen (Tabelle 9):

Tabelle 9: Faktoren im Verfahren des Simulated Annealing

Faktor	Bedeutung	Auswirkung einer Erhöhung
Temperaturwert	Startwert der Iterationsvariable	Erhöhung der Anzahl der Iterationen, größere Entfernung zwischen Start- und Zielpunkt möglich
Änderung_Nachbar_fest	maximale Änderung der Variablen zwischen zwei Iterationen	größere Entfernung des Startpunkt vom globalen Minimum tolerierbar
Energiewert	Wahrscheinlichkeit der Annahme schlechterer Lösungen	Verlassen lokaler Minima wird unwahrscheinlicher
Temperatur_Änderung	Änderung der Iterationsvariable	Verringerung der Anzahl an Iterationen, maximale Entfernung zwischen Start- und Zielpunkt verringert sich

Trotzdem besteht die Gefahr, je nach Tiefe der lokalen Minima und Komplexität des Lösungsraums nur ein lokales Maximum zu finden. Um dieses Risiko für die praktische Anwendung zu minimieren und falsche Berechnungen von Kennwerten und Konzentrationsverläufen zu verhindern, können zusätzlich Wertebereiche für die Variablen vorgegeben werden. Durch Nutzung von prozesstechnischem Wissen ist es möglich für jede Variable sinnvolle Bereiche anzugeben und unsinnige Ergebnisse auszuschließen. So sind negative Verschleppungen und in der Regel auch negative Formelumsätze auszuschließen. Auch das Verhältnis zwischen den einzelnen Reaktionen kann für stabile Prozesse in gewissen Grenzen vorausgesagt werden. Im Algorithmus werden nur Variablen innerhalb der vorgegebenen Bereiche verwendet. Die Definition der Grenzen sollte schon bei der Erstellung der Prozessvorlagen geschehen.

### 5.2.3 Excel-Vorlage zur Berechnung der Stoff- und Reaktionsbilanz

Der Aufwand für Erstellung einer Stoff- und Reaktionsbilanz ist sehr hoch. Die verschiedenen Reaktanten, Reaktionen, Zugaben, Analysen und ihre gemeinsame Verknüpfung müssen richtig abgebildet werden. In der Praxis ist es deshalb sinnvoll, Vorlagen für die Prozesse zu erstellen, die eine eingehende Untersuchung nach dieser Systematik erfordern. Dadurch müssen nicht für jedes Bad die Zusammenhänge neu erstellt werden.

Die Analyse eines neuen Prozesses beginnt mit der Aufstellung der chemischen Reaktionen. Die meisten Verfahren sind in der Literatur ausreichend beschrieben, um die Reaktionsgleichungen aufzustellen. Zwischenschritte werden vernachlässigt, da in einer Bilanz nur der Ausgangs- und Endzustand miteinander verglichen werden.

Die Gleichungen sind in Oxidationen und Reduktionen unterteilt, damit Formelumsätze der einzelnen Reaktionen berechnet werden können. Verwendet man nur eine Gesamtgleichung können Veränderungen in den Legierungsgehalten oder Stromausbeuten nicht berücksichtigt werden. Jede Reaktionsgleichung muss ausgeglichen sein und es dürfen keine Ladungen entstehen oder verschwinden. Zur Kontrolle kann die Differenz aus der Summe aller Ladungen der Edukte und Produkte berechnet werden, die Null ergeben muss.

Das Beispiel eines elektrolytischen Nickelbades soll die Aufstellung der Reaktionsmatrix erläutern. Es handelt sich um ein sogenanntes Strike- bzw. Vornickel (Kapitel 2.2.1), das als Haftvermittler zwischen Substrat und Schicht dient und aus Nickelchlorid und Salzsäure besteht. Der Abscheidemechanismus ist in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Als Messpunkte werden die Konzentration der Nickelionen in g/L, der Säuregehalt in mL/L 32%-ige Salzsäure und die geflossene Ladungsmenge in Ah verwendet. Zur Analyse des Prozesses müssen die Reaktionen und Zugaben auf diese Messpunkte umgerechnet werden, sodass am Schluss eine Bilanzierung erfolgen kann. Die entscheidenden Reaktionen in einem elektrolytischen Nickelbad sind die Abscheidung der Nickelionen, die gleichzeitige Wasserstoffentwicklung und die Auflösung der Anoden (Oxidation). Die Gleichungen lassen sich als Matrix, wie folgt darstellen:

Tabelle 10: Beispiel einer Reaktionsmatrix eines chloridbasierten Nickelelektrolyten

Messpunkt		Nickel-anoden	Nickel	Salzsäure 32%	Chlorid	Ladung		Nickel abgeschieden	Wasserstoff	Formelumsatz
Formel		Ni	Ni <sup>2+</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>		Ni	H <sub>2</sub>	
Ladung		0	2	0	-1	-1		0	0	
<b>Metallabscheidung</b>	mol	0.00	1.00	0.00	0.00	2.00	->	1.00	0.00	0.00
<b>Wasserstoffentwicklung</b>	mol	0.00	0.00	2.00	-2.00	2.00	->	0.00	1.00	95.00
<b>Oxidation</b>	mol	1.00	-1.00	0.00	0.00	-2.00	->	0.00	0.00	95.00
<b>Zugaben Summe</b>	<b>1000</b>	<b>0.00</b>	<b>44.53</b>	<b>179.60</b>	<b>53.78</b>			<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	
<b>Faktor</b>	mol	58.7	58.7	95.296	35.45	96485		58.7	2	

Die Unterscheidung zwischen dem Nickel der Anoden und dem abgeschiedenen Nickel ist wichtig, da letztere als unabhängige Variable für das Konzentrationsmodell dient (Kapitel 5.2.1). Die Nickelionen und Elektronen fungieren je nach Reaktion als Edukte oder Produkte. Stoffe auf Seiten der Edukte (links) mit negativem stöchiometrischen Faktor entstehen bei der Reaktion und müssten folglich auf der Seite der Produkte stehen, während Stoffe mit negativem Faktor auf der Produktseite (rechts) bei der Reaktion verbraucht werden.

Die einzelnen Faktoren der Reaktionsgleichungen werden mit den Formelumsätzen multipliziert, für jeden Reaktant summiert und in die entsprechende Einheit umgerechnet. Für die Nickelionen erfolgt die Umrechnung über die molare Masse, für die 32%-ige Salzsäure ergibt sich die Umrechnung aus der molaren Masse der Salzsäure dividiert durch ihre Konzentration von 0,372 g/mL.

Ebenso wie die Reaktionsmengen müssen auch die Chemiezugaben, die während des laufenden Prozesses möglichst genau registriert werden sollten, umgerechnet werden. Im Beispielprozess werden die Zugaben durch Analysen ausgelöst, wobei entweder eine Zugabe von Ni-

ckelchlorid oder 32%-ige Salzsäure geschieht. Zusätzlich wird in das Bad anhand der elektrischen Ladung 16%-ige Salzsäure dosiert. Die Daten für Zugaben und Analysen dieses Beispiel befinden sich im Anhang 12.1. Die Umrechnung der Zugaben und Dosierung in den entsprechenden Messwert erfolgt über die Konzentrationsmatrix (Kapitel 5.2.2):

Tabelle 11: Beispiel einer Konzentrationsmatrix eines chloridbasierten Nickelelektrolyten

Messpunkt		Nickel-anoden	Nickel	Salzsäure 32%	Chlorid	Ladung		Nickel abgeschieden	Wasserstoff	Elektro-neutralität
Formel		Ni	Ni <sup>2+</sup>	HCl	Cl <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>		Ni	H <sub>2</sub>	
Ladung		0	2	0	-1	-1		0	0	
Einheit	/	g	g	ml	g	Ah		g	g	
<b>BRK Nickelchlorid-Lösung 800 g/l</b>	L	0.00	197.55	0.00	238.61			0.00	0.00	0.000
<b>BRK Salzsäure 32%</b>	L	0.00	0.00	1000.00	0.00			0.00	0.00	0.000
<b>Salzsäure 16%</b>	L	0.00	0.00	500.00	0.00			0.00	0.00	0.000

Die Matrix lässt sich auf folgende Weise interpretieren. Die verwendete Nickelchlorid-Lösung mit einer Konzentration von 800 g/L enthält 197,55 g/L Nickelionen und 238,61 g/L Chloridionen. Die 32%-ige Salzsäure enthält 1.000 mL/L 32%-ige Salzsäure, da sie selbst als Messwert verwendet wird. Die 16%-ige Salzsäure, welche dosiert wird, enthält entsprechend nur 500mL/L 32%-ige Salzsäure, da sie um 1:1 mit Wasser verdünnt ist. Zur Überprüfung der Konzentrationsmatrix werden die Ladungen der einzelnen Spezies mit den Konzentrationen multipliziert. Aufgrund der Elektroneutralität (Gleichung (2-1)) muss die Summe für jede Chemikalie Null ergeben (rechte Spalte in Tabelle 6). Die Konzentrationsmatrix wird mit den Zugabemengen an Nickelchlorid und 32%-ige Salzsäure sowie der Dosierung an 16%-ige Salzsäure multipliziert. Die Zugaben sind aufgeteilt in diskontinuierliche Zugaben, die über eine Analyse oder Regelchemie zugegeben werden und kontinuierlichen Zugaben, die dosiert oder in kurzen Zeitintervallen (<1 Tag) ergänzt werden.

Das Modell berücksichtigt den zeitlichen Verlauf von Zugaben und Verdünnungen, sodass zum Beispiel Zugaben zu einem späten Zeitpunkt anteilmäßig weniger verschleppt werden (Gleichung (5-8), Kapitel 5.2.1). Dafür muss die zum Zeitpunkt der Verdünnung oder Zugabe bis dato abgeschiedene Schichtmasse  $m_j$  bekannt sein (Gleichung (5-8)). Diese wird anhand des Umsatzes eines Umsatzparameters ermittelt. Dazu könne die geflossene Ladung oder die Zugaben an Metallsalz verwendet werden, da sich diese annähernd proportional zur abgeschiedenen Masse verhalten. Die entsprechenden Mengen werden summiert und durch die Gesamtmenge des jeweiligen Parameters geteilt. Der somit ermittelte Produktionsumsatz beträgt 0% zum Startzeitpunkt und 100% zum Ende und wird zu jedem Zeitpunkt einer Korrektur ermittelt. Durch Multiplikation mit der abgeschiedenen Gesamtmasse ergibt sich die Schichtmasse zum entsprechenden Zeitpunkt, welche in Gleichung (5-8) einfließt.

Nach dem Erstellen der Prozessvorlage können charakteristische Kennwerte des Prozesses und damit auch zukünftige Konzentrationen berechnet werden. Dazu wird ein vollständiger Datensatz aus zwei Analysen des Bades, den durchgeführten Zugaben, Dosiermengen, geflossenen

Ladungsmengen und Verdünnungen während des Zeitraums zwischen den Analysen benötigt. Fehlende Daten verschlechtern oder verhindern eine Auswertung. Ziel ist es, die Variablen des Modells nach dem im Kapitel 5.2.2 beschriebenen Algorithmus so anzupassen, dass Analyseergebnisse und Modellberechnung übereinstimmen.

Das Vorgehen lässt sich ebenso auf aussenstromlose Verfahren anwenden. Durch die umfangreichen Analysen des Elektrolyten liegen ausreichende Informationen für eine Simulation der Konzentrationen bei einem Chemisch-Nickel-Prozess vor. Auch wenn die Komplexbildner nur als prozentuales Verhältnis im Vergleich zum Neuansatz vorliegen, können diese für die Berechnung benutzt werden. Wichtig ist dabei, dass die Ergänzungen auch in Prozent vom Neuansatz umgerechnet werden. Im Prozess sind die in Tabelle 12 gelisteten Kennwerte unbekannt und müssen durch die Simulation bestimmt werden (Kapitel 5.2.2).

Tabelle 12: Kennwerte im Hoch-Phosphor-Nickel-Elektrolyt

Unbekannte	Reaktionsgleichung	bestimmbar durch Reaktant	Prozesskenngröße
Metallabscheidung	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	Nickel	abgeschiedene Schichtmasse [kg]
Phosphorabscheidung	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	Hypophosphit, Protonen	Phosphorgehalt [%P]
Wasserstoffentwicklung	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Ladungsneutralität (vgl. Kapitel 2.1.1)	
Oxidationsreaktion	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{e}^-$	Orthophosphit	
Stabilisatorverbrauch		Stabilisator	spezifischer Stabilisatorverbrauch [ml/kg]
Verschleppung		alle	spezifischer Verschleppung [mL/m <sup>2</sup> ]

Die ersten fünf Unbekannten entsprechen den Formelumsetzungen der Reaktionen, die im betrachteten Zeitraum stattgefunden haben. Sie lassen sich anhand der beteiligten Reaktanten bestimmen. Der Stabilisatorverbrauch steht stellvertretend für den Einbau der Komponente in die Schicht oder ihre chemische Zersetzung, da die eingesetzten Stabilisatoren und ihre Umsetzung in der Praxis häufig nicht bekannt sind. Für die Simulation muss deshalb ein allgemeiner Ansatz genügen, indem sich der Stabilisator ohne Rückstände verbraucht. Dies hat den Nachteil, dass die Konzentration möglicher Abbauprodukte des Stabilisators nicht berechnet werden kann. Die Verschleppung als weitere Unbekannte verringert die Konzentration aller Elektrolytbestandteile (vgl. Kapitel 5.2.1).

## 6 Auswertung und Ergebnisse (Control)

### 6.1 Einführung und Analyse eines Chemisch-Nickel-Prozess

Das vorgestellte Vorgehen zur Realisierung fähiger Prozesse und die Simulation von Konzentrationsverläufen muss in der Praxis geprüft werden und die Wirksamkeit zu belegen. Weiterhin muss die Unsicherheit der Ergebnisse abgeschätzt werden, die sich aus Ungenauigkeiten bei der Datenaufnahme und Abweichungen des Modells ergibt. Dazu soll die Simulation anhand von Daten aus einem Chemisch-Nickel-Prozess validiert werden. Die Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [88].

#### 6.1.1 Validierung berechneter Prozesskennwerte

Während der Neueinführung eines Chemisch-Nickel-Prozesses in einem Beschichtungsautomaten wurden neben der Routineüberwachung zusätzliche Messungen durchgeführt, die zur Validierung der Simulation dienen. Durch den Vergleich von realen Messdaten mit den Berechnungen aus dem Modell lassen sich die Ergebnisse an einem realen Prozess prüfen und die Größe der Abweichungen abschätzen. Dabei wurde unter möglichst produktionsnahen Bedingungen gearbeitet. Zur Abbildung des Beschichtungsprozesse und der damit verbundenen Anreicherung von Reaktionsprodukten erfolgte eine künstliche des Bades. Dazu wurden Stahlblechen mit bekannter Oberfläche beschichtet. Nach der Beschichtung wurden die Schichtdicken auf den Stahlblechen ermittelt, sodass die Masse der abgeschiedenen Schicht berechnet werden kann.

Da diese Größe als unabhängige Variable verwendet wird, von der die Verschleppung und damit die Konzentration aller Reaktanten abhängt, müssen die berechnete und die reale Masse übereinstimmen. In Abbildung 35 sind beide Größen gegenübergestellt, wobei sich eine Korrelation mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 98% ergibt. Allerdings weist der Anstieg des Modells mit einem Wert von 0,92 (durchgezogene Linie) eine Abweichung von dem erwartenden Zusammenhang (gestrichelten Linie) mit hundertprozentiger Übereinstimmung auf. Im Laufe der Abscheidung von etwa 40 kg Nickel-Phosphor (etwa 10 MTO) liegt eine systematische Abweichung zwischen den Modellwerten und den aus der Schichtdicke und Oberfläche berechneten Werten vor.

Die Ursache der zu geringen Werte aus der Simulation kann sowohl in der Datenaufnahme als auch dem Modell begründet sein. Weiterhin wurde ab dem 5. MTO der Prozess auf eine stationäre Betriebsweise umgestellt, wodurch sich die Konzentrationsverläufe signifikant verändert haben. Eine regelmäßige Verdünnung des Bades wurde nötig, um die Konzentrationen der Abbauprodukte auf dem Niveau von 5 MTO (ca. 110 g/L Natriumorthosphosphit) zu halten. Zur Steuerung der Verdünnungen wurde die Dichte verwendet.

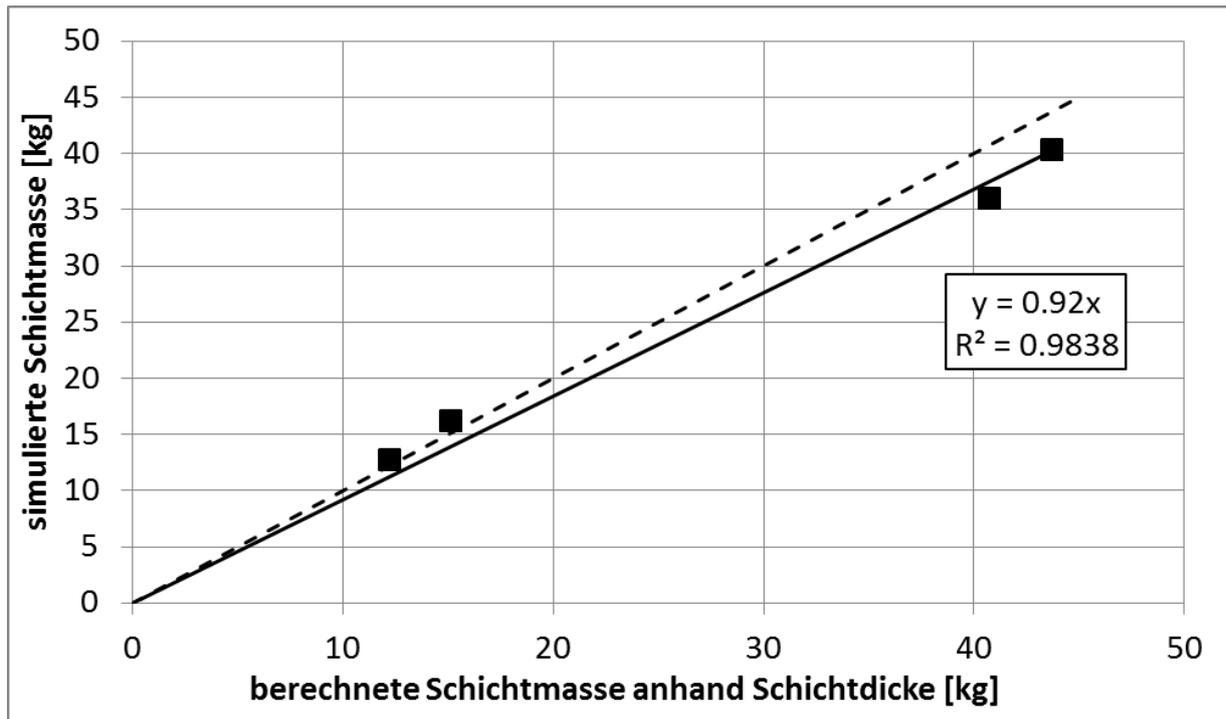


Abbildung 35: Korrelation zwischen berechneter und modellierter Schichtmasse in der Validierungsphase eines Chemisch-Nickel-Prozesses

Neben der Schichtmasse ist die Legierungszusammensetzung eine weitere wichtige Kenngröße des Prozesses. Diese lässt sich aus den Reaktionsumsätzen berechnen, die durch die Simulation ermittelt werden (Daten im Anhang 12.8). Die Legierungsgehalte wurden durch EDX am Querschliff einer Mitlaufprobe bestimmt. Diese wurde neben der Ware im Bad beschichtet, um immer die gleichen Bedingungen in Bezug auf das Substrat und die Vorbehandlung zu gewährleisten. Die Messung selbst besitzt einen Fehler von etwa 10%. Für den Zeitraum von einem Jahr sind die gemessenen Phosphorgehalte in der Schicht in Abbildung 36 dargestellt. Die roten Rauten repräsentieren die Werte aus der Simulation.

Die mittlere Abweichung zwischen den gemessenen und simulierten Werten beträgt 11,5%. Nur knapp die Hälfte der Werte liegt innerhalb der Fehlerbalken der Messung. Die geringe Übereinstimmung ist zu einem dadurch erklärbar, dass sich der Phosphorgehalt aus den beiden simulierten Werten, der abgeschiedenen Schichtmasse und der Menge an abgeschiedenen Phosphor, zusammensetzt. Die resultierende Standardabweichung ist eine Kombination aus den einzelnen Unsicherheiten, die sich im schlechtesten Fall addieren (vgl. Kapitel 4.1.1). Zusätzlich repräsentiert der simulierte Wert den mittleren Phosphorgehalt in der Schicht über den gesamten simulierten Zeitraum, während die Messung an der Mitlaufprobe immer nur den Zustand zu einer bestimmten Zeit wiedergibt. Allerdings ist aufgrund der Prozessstabilität nicht davon auszugehen, dass der Phosphorgehalt stark variiert. Die Abweichung der charakteristischen Prozesskenngrößen von den real ermittelten Werten für den Chemisch-Nickel-Prozess liegt somit bei etwa 10%.

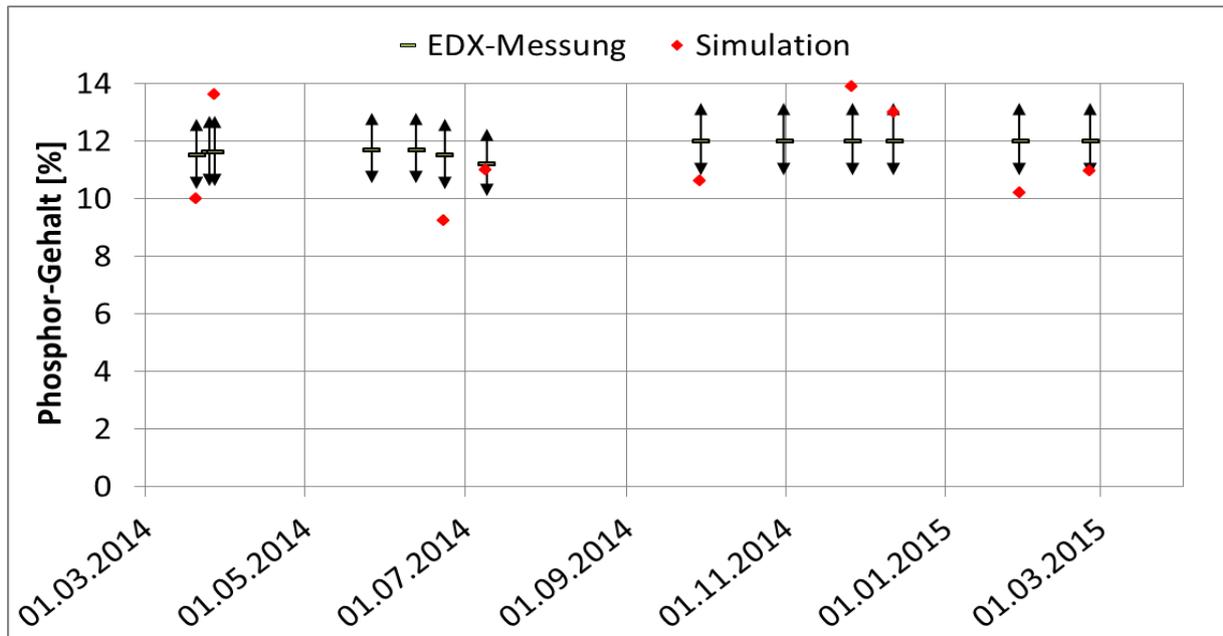


Abbildung 36: Vergleich zwischen gemessenen Phosphorgehalt in der Schicht mittel EDX im Querschliff und Ergebnisse aus der Simulation eines Chemisch-Nickel-Prozess

Sowohl die Messwertermittlung als auch das Modell beinhalten Fehlerquellen (vgl. Kapitel 3.1.2). Das Modell kann nicht alle Reaktionen und Vorgänge des Beschichtungsprozesses berücksichtigen. Diese können sehr komplex sein und sind selbst unter optimalen Bedingungen wie zum Beispiel im Labor nur schwer ermittelbar. Die Grundannahme der Proportionalität zwischen abgeschiedener Masse und Verschleppung birgt einen weiteren Fehler, da das Verhältnis von verschlepptem Volumen zu abgeschiedener Masse von der Geometrie der Teile, dem Fertigungsmittel und insbesondere den abgeschiedenen Schichtdicken abhängt. Auch die Berechnung des Produktionsumsatzes über eine Hilfsgröße, um die abgeschiedene Masse zum Zeitpunkt jeder Zugabe zu berechnen, ist nur eine Annäherung.

Die Vernachlässigung der Einschleppung ist ein weiterer Punkt, der besonders in Prozessen mit hoher Verschleppung zu Abweichungen führen kann. Auch die Annahme einer vollständigen Vermischung zu jedem Zeitpunkt des Prozesses ist in der Realität nicht gegeben. Bei Trommelprozessen ändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyten im Trommelinneren teilweise signifikant. Beim Ausfahren der Trommel werden dann die Badbestandteil in einem anderen Verhältnis, als sie im Bad vorliegen, verschleppt. Die Praxis zeigt, dass auch das Badvolumen während des Prozesses stark variieren kann.

Einen weit größeren Einfluss auf die Berechnung haben Fehler in den Daten und bei der Datenaufnahme. Beispiele dafür sind ungenaue Zugaben und Verdünnungen, unbeabsichtigter Verlust von Elektrolyt durch Überfüllung, vergessene Registrierung von Maßnahmen, Zugabe falscher Chemikalien und Schwankungen in der Konzentration der Chemikalien. Die Simulation hat demgegenüber den Vorteil, dass bei einer Überbestimmtheit, wenn mehr Messpunkte als Variablen vorhanden sind, Fehler zumindest zum Teil ausgeglichen werden.

Durch das Ziel die berechneten Konzentrationen möglichst in Übereinstimmung mit den gemessenen Konzentrationen zu bringen (Gleichung (5-9)) erfolgt eine Mittelung der Verschleppung. Sind nun eine Analyse oder die Daten einer Komponente fehlerhaft, geht dieser Fehler nur zu einem gewissen Anteil in die Simulation der Verschleppung ein. Ebenso gilt dies für Reaktionsumsätze an denen mehrere Komponenten beteiligt sind.

### 6.1.2 Nutzung von Prozesskennwerten und Konzentrationsverläufen

Trotz der Abweichung von etwa 10% bei der Berechnung des Phosphorgehaltes (Kapitel 6.1.1) kann die Stoff- und Reaktionsbilanz zum Prozessverständnis und -verbesserung eingesetzt werden. Die Aufstellung des kompletten Reaktionsmechanismus verhindert die Vernachlässigung von Abbau- und Nebenprodukten, die einen Einfluss auf den Prozess und die Schichteigenschaften haben können. Die Kenntnis der Prozesskennwerte kann dazu genutzt werden, Konzentrationsänderungen im Bad vorherzusehen und entgegenzuwirken, auch wenn die Werte mit einer gewissen Unsicherheit versehen sind.

Das Beispiel des Chemisch-Nickel-Prozesses zeigt, wie stark sich die Kennwerte des Prozesses (Verschleppung, Reaktionsumsätze) abhängig von der Verfahrensweise (Kapitel 2.1.1) und dem Produktmix ändern können. Während der Validierungsphase wurden ausschließlich Stahlbleche beschichtet. Diese sind vergleichbar mit der Beschichtung von Gestellware. Im Produktionsprozess wurde dagegen zu einem hohen Anteil Trommelware beschichtet. Dementsprechend unterscheidet sich die Verschleppung in der Validierungsphase deutlich von den im Produktionsprozess auftretenden Verlusten. In Abbildung 37 ist die simulierte Verschleppung in Abhängigkeit der abgeschiedenen Schichtmasse für die jeweilige Phase dargestellt.

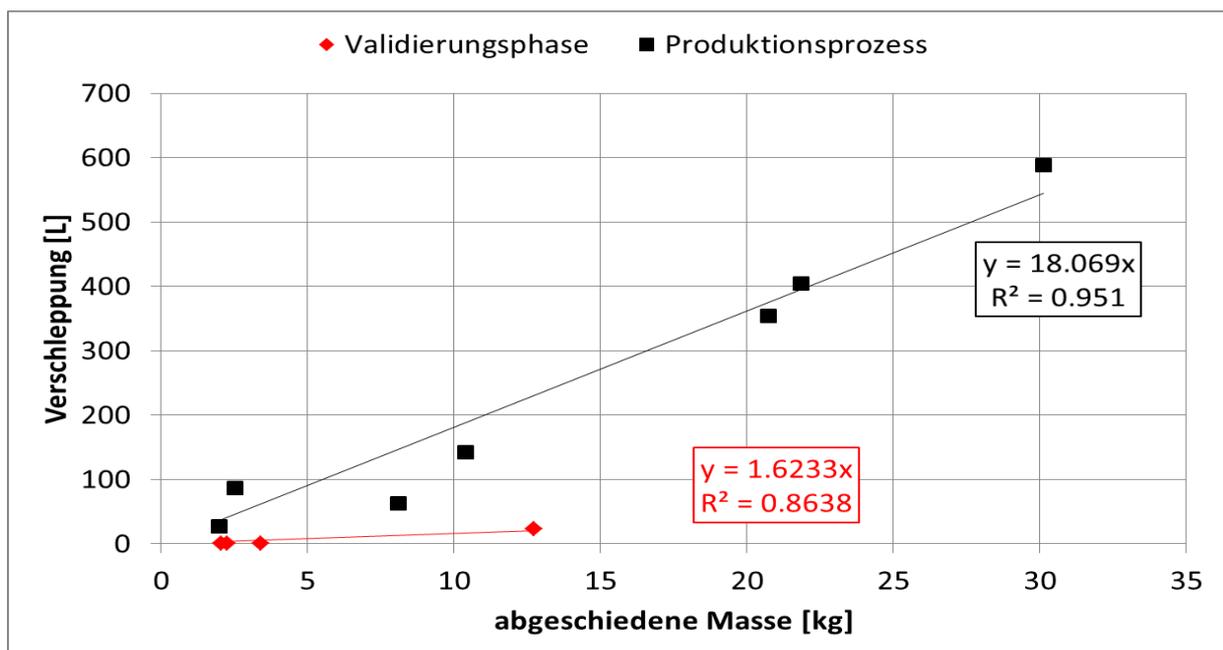


Abbildung 37: Zusammenhang zwischen der Verschleppung und der abgeschiedenen Masse während der Validierung und im Produktionsprozess in einem Chemisch-Nickel-Prozess

Die guten Korrelationskoeffizienten lassen auf einen proportionalen Zusammenhang zwischen Verschleppung und Schichtmasse schließen, der im Konzentrationsmodell entsprechend modelliert wurde (Kapitel 5.2.1). Aufgrund der großen Fläche der Stahlbleche und der Beschichtungszeit von mehreren Stunden wurden pro abgeschiedenem Kilogramm Metall nur etwa 1,6 L des Elektrolyten verschleppt. Im Vergleich dazu liegt die Verschleppung im Produktionsprozess bei etwa 18 L/kg Schicht. Umgerechnet auf die Verschleppung pro Oberfläche, ergibt sich damit eine spezifische Verschleppung von 568 mL/m<sup>2</sup> bei einer mittleren Schichtdicken von 4 µm. Dieser Wert liegt etwas über den Angaben für einen Trommelprozess (Kapitel 2.1.1), sodass hier ein Potential für Verbesserungen vorliegt.

Im Gegensatz dazu ist der Reaktionsverbrauch des Stabilisators unabhängig von der Verfahrensweise und dem Produktmix. Der Verlust an Stabilisator pro abgeschiedener Schichtmasse ist in der Validierungsphase und im Produktionsprozess identisch und beträgt etwa 0,175 L/kg Schicht, wobei die Verschleppung herausgerechnet ist. Auch hier ist der hohe Korrelationskoeffizient ein Beleg für den proportionalen Zusammenhang. Da sich die Badbelastung während der Validierung und im Produktionsprozess deutlich unterscheiden, legt dies den Schluss nahe dass der Stabilisator in die Schicht eingebaut wird. Dies zeigt, wie die Analyse der Stoff- und Reaktionsbilanz das Verfahrensverständnis verbessert.

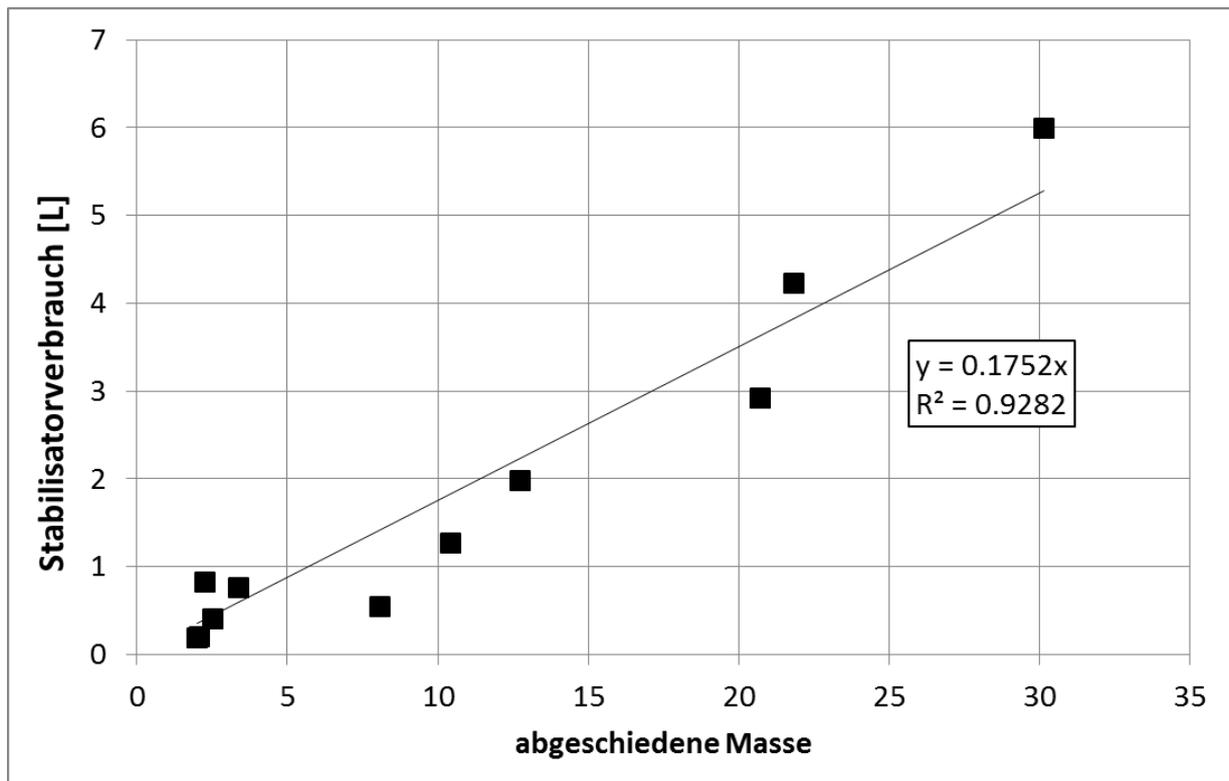


Abbildung 38: Zusammenhang zwischen dem Stabilisatorverbrauch und der abgeschiedenen Masse in einem Chemisch-Nickel-Prozess

Durch die Kenntnis der Verschleppung und des Stabilisatorverbrauches lässt sich der Konzentrationsverlauf des Stabilisators vorausberechnen. Für den Prozess ist dies ein entscheidender Vorteil, da die Konzentration des Stabilisators einen entscheidenden Einfluss auf die Abschei-

derate des Bades und damit auf die resultierende Schichtdicke hat. Besonders in einem automatisierten Prozess mit festen Expositionszeiten und Kapazitätsplanung muss die Abscheiderate konstant bleiben. Andernfalls ist ein häufiges Eingreifen in den Prozess nötig, welches immer ein Fehlerrisiko birgt und zusätzlichen Aufwand erzeugt.

Der Konzentrationsverlauf des Stabilisators im Chemisch-Nickel-Prozess ist in Abbildung 39 gezeigt. Entsprechend den Angaben in Tabelle 8 wird der Stabilisator in mL Stabilisatorlösung pro Liter Elektrolyt angegeben. Zur Kontrolle der Simulation sind zusätzlich die realen gemessenen Konzentrationen mit einem Fehlerbalken von 10% dargestellt. Für die Simulation wurden die oben ermittelten Daten genutzt. Bevor eine Berechnung des Konzentrationsverlaufs möglich ist, müssen die charakteristischen Kenngrößen des Prozesses vorliegen. Diese werden in der Kalibrierungsphase ermittelt und dann für die Simulation genutzt. Zur Berechnung des Konzentrationsverlaufes wurde zu den jeweiligen Analysezeitpunkten die Dosiermenge an Ergänzungslösung registriert und damit der Produktionsumsatz berechnet. Die abgeschiedene Schichtmasse konnte nicht genutzt werden, da diese im Produktionsprozess nur mit hohem Aufwand ermittelt werden kann. Die Messwerte und Ergebnisse für das Beispiel des Chemisch-Nickel-Prozesses befinden sich im Anhang 12.9 und wurden bereits veröffentlicht [88].

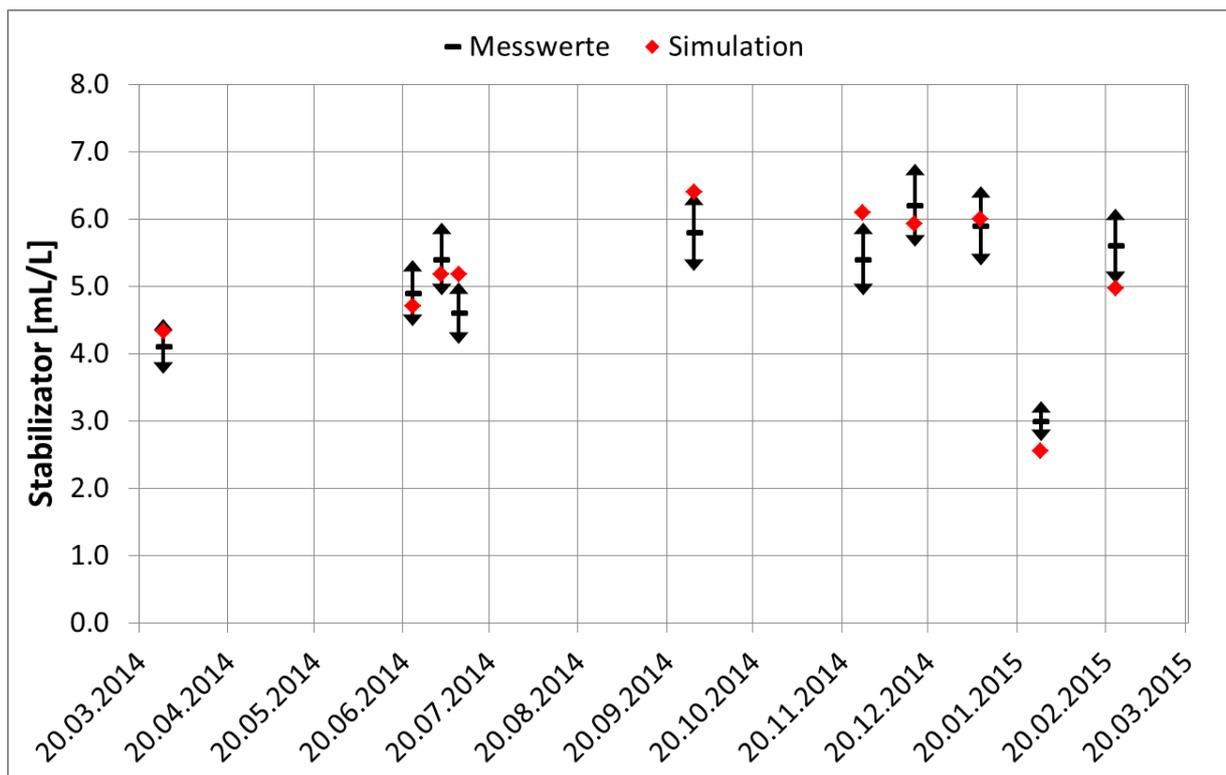


Abbildung 39: simulierter und realer Konzentrationsverlauf des Stabilisators in einem Chemisch-Nickel-Prozess

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Werten beträgt für dieses Beispiel 90%. Ein mittlerer Fehler von 10% in der Stabilisatorkonzentration ist für die Badführung akzeptabel, da auch die analytische Messung Stabilisators eine ähnliche Ungenauig-

keit besitzt. Da die Analyse des Stabilisators nur einmal im Monat vorgesehen ist, kann die Simulation des Konzentrationsverlaufs dazu beitragen die Prozesssicherheit zu erhöhen und die Schwankungen zu minimieren. Dies ist von Bedeutung, da insbesondere der Stabilisator in einem Chemisch-Nickel-Prozess einen starken Einfluss auf die Abscheidung und die Schichtqualität hat (vgl. Kapitel 2.2.3)

## **6.2 Erfolge bei der Prozessfähigkeit und Schichtqualität**

Die Prozessfähigkeit betrachtet im ursprünglichen Sinne die Eigenschaften des Produkts, die direkt mit den Anforderungen des Kunden verknüpft sind. Diese Schichteigenschaften sind von verschiedenen Einflussgrößen, wie der Badzusammensetzung, den Anlagenparametern oder den Eigenschaften des Rohteiles, abhängig (Abbildung 9). Zusätzlich gibt es in der Regel einen zeitlichen Abstand zwischen der Produktion und den Ergebnissen der Qualitätsprüfung. Aus diesem Grund wurden zur Bewertung der Prozessfähigkeit hauptsächlich Prozessmerkmale insbesondere Konzentrationen verwendet, da diese zeitnah bestimmt werden können und die Ursachen von Schwankungen direkt auf Prozesseinflüsse zurückgeführt werden kann. Dies ist aber nur möglich, wenn die Prozess- und Produktmerkmale direkt verknüpft sind.

### **6.2.1 Elektrolytischer Nickel-Phosphor-Prozess**

Bei der Legierungsabscheidung ist die Schichtzusammensetzung ein wesentliches Kriterium für die Funktion der Beschichtung. Die Eigenschaften sind abhängig von der Zusammensetzung des Bades und den Prozessparametern (Kapitel 2.1 und 2.2). Im elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess konnte durch die Einführung einer Ergänzungslösung, welche auf die Bedingungen des Prozesses angepasst wurde, eine annähernd stationäre Badführung erreicht werden. Eine Anreicherung von Natriumsulfat wurde verhindert (Kapitel 5.1.3).

Durch die korrekte Einstellung der Regelung der Dosierpumpe konnten zunächst die Schwankungen im pH-Wert verringert werden. Infolge des starken Einflusses auf die Abscheidung wird der pH-Wert mindestens einmal alle 8 Stunden gemessen. Aus diesen Daten wurde der monatliche cpk-Wert berechnet (Abbildung 40). Seit der Einführung der Dosierlösung im August 2014 hat sich die Prozessfähigkeit sukzessive erhöht. Im November wurde ein Wert von 2,2 erreicht und damit der geforderte Ziel-cpk-Wert überschritten. Leider konnten die Maßnahmen nicht nachhaltig umgesetzt werden, sodass es im darauffolgenden Jahr (2015) immer wieder zu einem deutlichen Abfall der Prozessfähigkeit kam.

Die Ursachen dafür sind dadurch bedingt, dass die Ergänzungslösung für einen bestimmten Produktmix, das heißt für ein bestimmtes Verschleppungs- und Reaktionsverhältnis entwickelt wurde. Ändern sich diese Prozesskennwerte muss auch die Ergänzungslösung und Dosierung angepasst werden. Dazu ist es nötig die Stoff- und Reaktionsbilanz prozessbegleitend zu nutzen, was aber aufgrund des hohen Aufwandes nicht umgesetzt wurde.

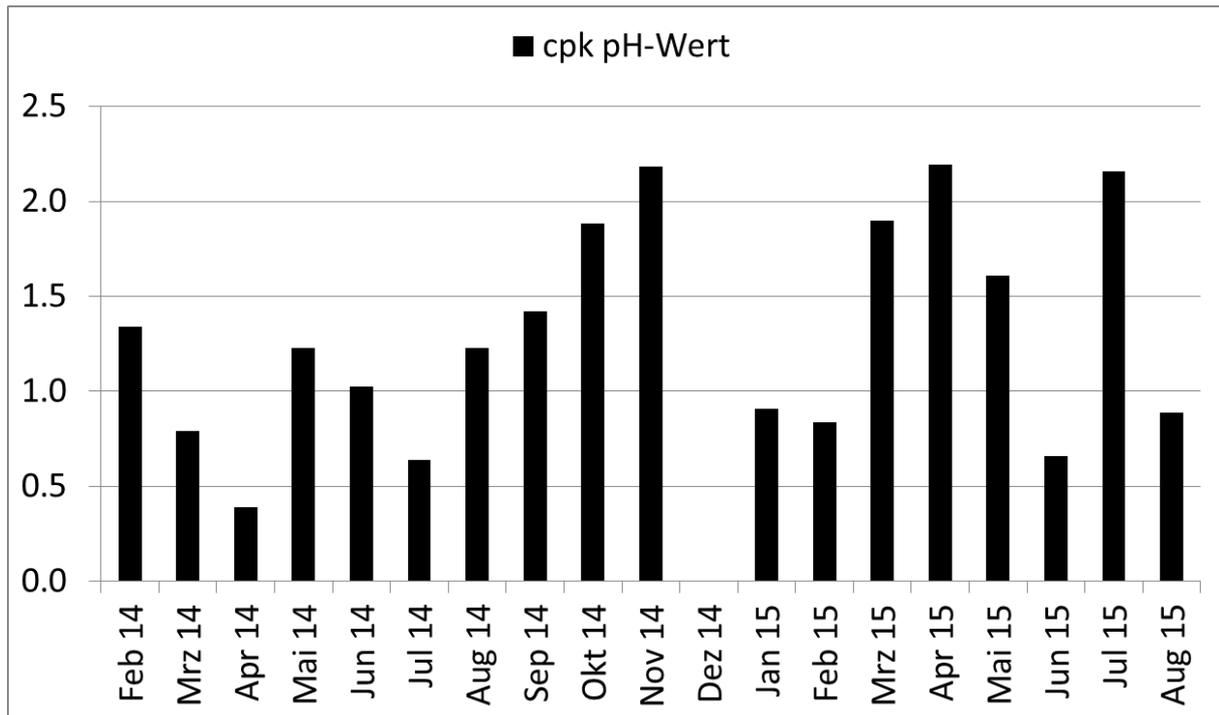


Abbildung 40: cpk-Werte des pH-Wertes gemessen am Bad für einen elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess

Trotzdem ließ sich durch die Änderung der Badführung ein positiver Effekt auf die Schichteigenschaften erreichen. Durch die Vermeidung der Natriumsulfat-Anreicherung wurde der Effekt eines abnehmenden Phosphorgehaltes mit zunehmender Zeitdauer nach einer Verdünnung nivelliert. In Abbildung 41 ist der zeitliche Verlauf des Phosphor-Gehaltes in dem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess dargestellt.

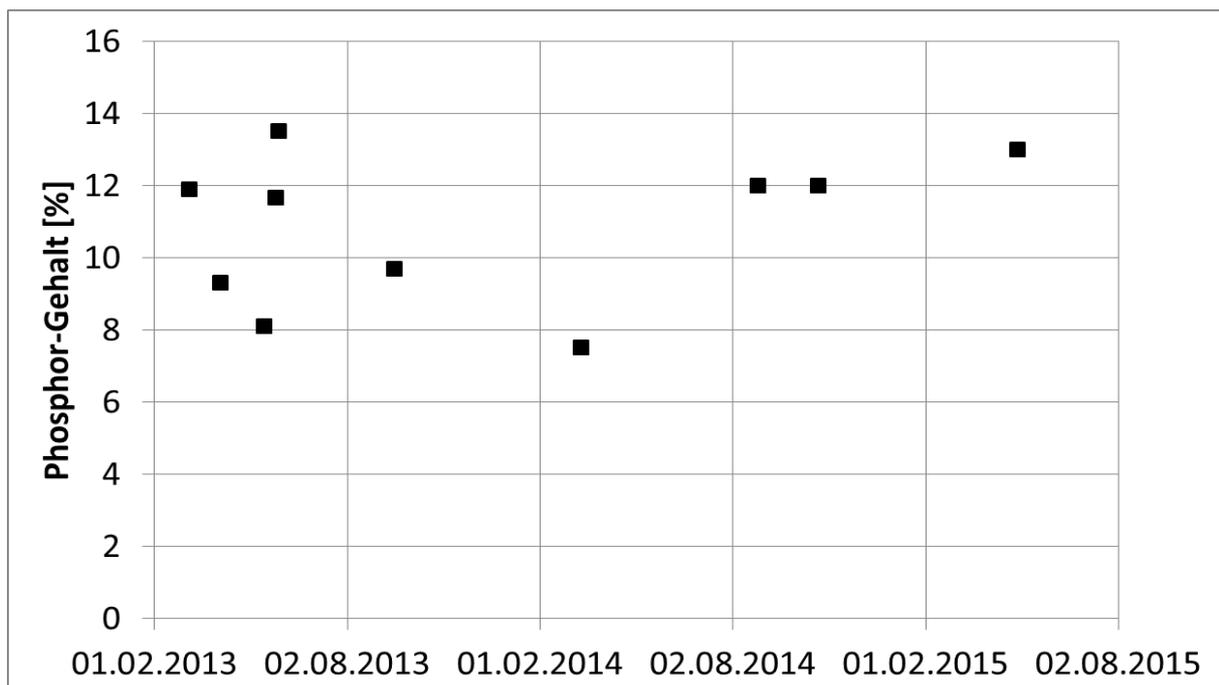


Abbildung 41: Phosphorgehalt in der Schicht in einen elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess

Die Messung der Schichtzusammensetzung erfolgte direkt an der beschichteten Ware mittels EDX-Messung senkrecht zur Oberfläche der Schicht. Nach der Verbesserung der Badführung im August 2014 hat sich die Schichtzusammensetzung bei einem hohen Phosphorgehalt von >11% stabilisiert. Die Schichteigenschaften, die abhängig von der Legierungszusammensetzung sind, wurden dadurch verbessert und bieten einen höheren Korrosionsschutz.

### 6.2.2 Chemisch-Nickel-Prozess

Die chemische Abscheidung ist immer ein Kompromiss zwischen dem Start der Beschichtung auf den zu beschichtenden, aktivierten Oberflächen und der Stabilität des Bades. Aus diesem Grund hat die Konzentration des Stabilisators einen entscheidenden Einfluss auf den Prozess (Kapitel 2.1.3 und 6.1.2). Die Messung des Stabilisators ist in der Regel aufwendig und erfolgt nur in größeren Intervallen. Die Badführung wird beruht darauf, dass durch die Zugabe der Ergänzungslösung der Verbrauch des Stabilisators kompensiert wird.

Die Formulierung der Lösung geschieht anhand von Durchschnittsverbräuchen und Erfahrungswerten für die Verschleppung. Vielfach gibt es aber Prozesse, die weit entfernt von Durchschnittswerten operieren. Im konkreten Fall eines MID-Prozess (molded interconnect devices) werden Kunststoff-Teile selektiv beschichtet. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von elektronischen Bauteilen mit dreidimensionalen Leiterbahnen. Da nur ein geringer Anteil des Kunststoffes beschichtet wird, ist die Verschleppung im Vergleich zum Reaktionsverbrauch deutlich höher als bei anderen Prozessen. Folglich wird mehr Stabilisator verbraucht bzw. verschleppt als durch die Dosierung ergänzt wird. Infolge der abnehmenden Stabilisatorkonzentration wird das Bad instabil und neigt zur Wildabscheidung. Um dies zu verhindern, wird zusätzlich eine Stabilisatorlösung entsprechend dem Ergebnis einer externen Analyse zugegeben.

Infolge von Messunsicherheiten und Verbrauchsschwankungen variierte die Stabilisatorkonzentration im Chemisch-Nickel-Elektrolyten des MID-Prozesses deutlich. Der zeitliche Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 42 gezeigt. Auf eine Berechnung der Prozessfähigkeit wurde aufgrund der geringen Anzahl der Messwerte verzichtet. Die Messwerte werden in Prozent der Konzentration des Neuansatzes ausgewiesen. Die roten Linien sind die Fehlergrenzen, bei deren Überschreitung die Prozesssicherheit nicht mehr gegeben ist. Ab September 2014 wurde ein Projekt zur Verbesserung der Prozessfähigkeit gestartet. Durch Einführung einer Regelzugabe der Stabilisatorlösung, Verringerung der Schwankungen in der Dosierung und Neuorganisation der Probenentnahme konnte die Stabilisatorkonzentration stabilisiert werden.

Zusätzlich wurde anhand der Analyse der Prozessdaten eine optimale Konzentration von 75% gefunden, um die gewünschte Abscheiderate von 15  $\mu\text{m}/\text{h}$  zu erreichen. Die Geschwindigkeit der Abscheidung ist aber auch vom pH-Wert, dem Badalter (Konzentration an Abbauprodukten), der Nickel- und der Hypophosphitkonzentration abhängig. Um die Ab-

scheiderate möglichst konstant zu halten, mussten auch die Schwankungen dieser Parameter reduziert werden. Dazu wurden die Einstellwerte in der online-Messung und Dosierregelung verändert, um eine schnellere Korrektur des Bades zu erreichen. Weiterhin wurden regelmäßige Kontrollen und eine Justierung der Infrastruktur vorgenommen.

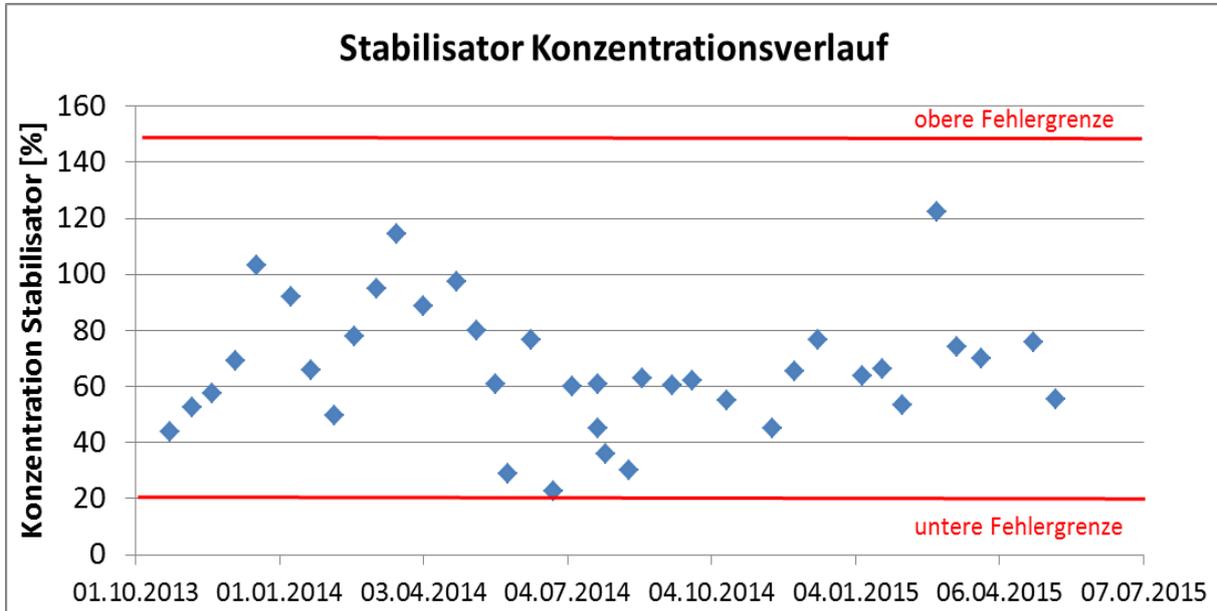


Abbildung 42: Konzentrationsverlauf des Stabilisators in einem Chemisch-Nickel-Prozess

Insgesamt konnte durch die verschiedenen Maßnahmen die Fähigkeit über alle Messwerte des Prozesses deutlich verbessert werden. Die Berechnung erfolgte anhand des in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Schemas. In Abbildung 43 repräsentieren die dunkelblauen Balken die Prozessfähigkeit des Bades. Daneben sind hellblau die cpk-Werte für die Abscheiderate und schwarz für die mittlere Schichtdicke der einzelnen Chargen.

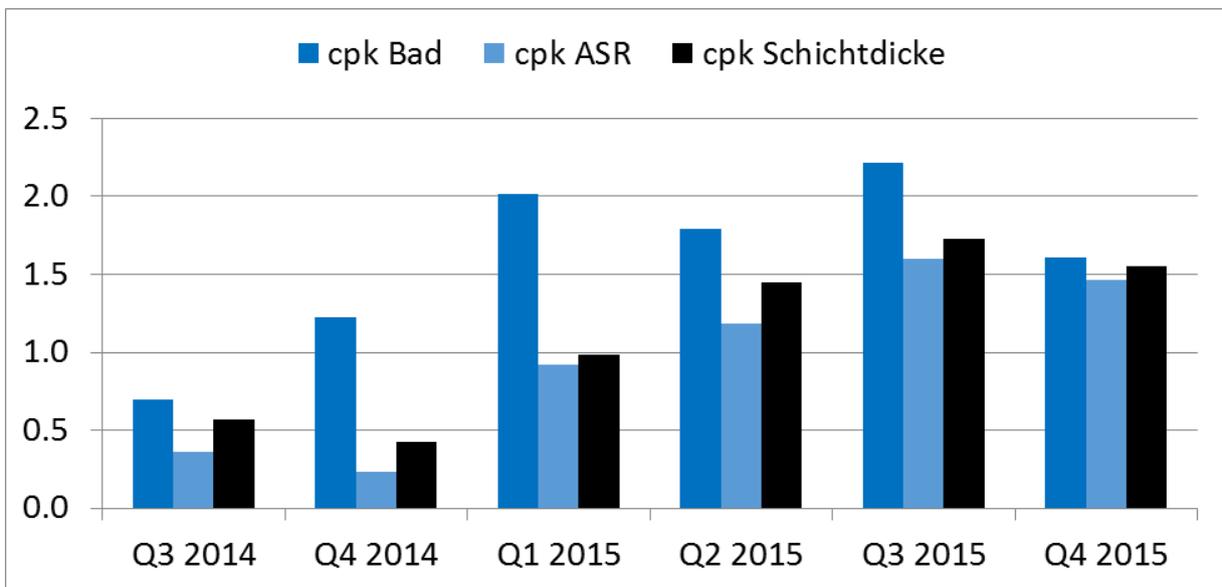


Abbildung 43: Prozessfähigkeit für die Badparameter, Abscheiderate und Schichtdicke in einem Chemisch-Nickel-Prozess

Für alle drei Kennwerte ist ein Anstieg zu beobachten. Durch die Verringerung der Konzentrationsschwankungen konnten sukzessive die Schwankungen in der Abscheiderate reduziert werden. Im Prozess führte die gleichmäßige Abscheiderate zu geringeren Abweichungen in den Schichtdicken zwischen den einzelnen Chargen. Damit ergibt sich eine höhere Prozesssicherheit und gleichmäßigere Schichteigenschaften über die gesamte Produktion.

### **6.2.3 Gesamt-Prozess**

Bisher ließen sich Verbesserung einzelner Schichteigenschaften als Folge geringerer Prozessschwankungen einzelner Verfahren nachweisen. Der einzelne Prozess ist aber immer in eine Prozessfolge eingebunden, um die vielseitigen Anforderungen an die Beschichtung zu realisieren (Kapitel 2.1.1). Für eine umfassende Betrachtung ist es deshalb nicht ausreichend, einen einzelnen Prozess zu betrachten, sondern die Prozesssicherheit und -fähigkeit muss über die gesamte Prozessfolge gegeben sein. Fehler im Vorprozess können nicht oder nur zu einem geringen Anteil in Folgeprozessen korrigiert werden. Genauso kann trotz einer hervorragenden Vorbehandlung ein Fehler in der Endbeschichtung zum Ausschuss führen.

Für den in Kapitel 6.2.2 diskutierten MID-Prozess zur selektiven Beschichtung von Kunststoffen sind sowohl die Vorbehandlung als auch die einzelnen Bäder zur Metallbeschichtung für die Funktion der Beschichtung entscheidend. Zur Bewertung des gesamten Prozesses wurde die Fähigkeit über alle Bäder der Anlage entsprechend der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Systematik berechnet. Die Kennwerte sind in Abbildung 44 als blaue Linie dargestellt. Daneben repräsentieren die grünen Balken die mittlere Analysenzahl pro Woche. Die Kennwerte sind sowohl im jährlichen als auch monatlichen Verlauf gezeigt. Für die Analysenanzahl sind die Werte aufgrund der Normierung auf Wochenbasis vergleichbar. Bei der Prozessfähigkeit muss beachtet werden, dass der Zeitraum eines Jahres einem langfristigen Kennwert entspricht, während die monatliche Auswertung kurzfristig ist. Entsprechend den Erfahrungen bei der Entwicklung von Six Sigma ist der langfristige immer schlechter als der kurzfristige cpk-Wert (Kapitel 2.3.3). Der Grund sind Mittelwertverschiebungen innerhalb eines Jahres, die als zusätzliche Schwankungen in den Kennwert eingehen.

Die Prozessfähigkeit konnte im Rahmen eines Six-Sigma-Projektes verbessert werden. Dabei wurden die Kapitel 4 und 5 beschriebenen Analysen und Verbesserungsmaßnahmen eingesetzt und zusätzlich wurde der Arbeitsablauf verbessert, um Fehler zu vermeiden. Zunächst wurde durch eine Erhöhung der Analysenzahl eine verbesserte Badüberwachung eingerichtet. Durch die Analyse der Daten konnte dann die Zahl der Analysen wieder reduziert, indem Regelzugaben eingeführt wurden. Ebenso wurde die Häufigkeit einiger bestehender Analysen als unefektiv angesehen. Zur Festlegung der Analysenintervalle wurden die Regeln aus Kapitel 4.2.1 genutzt. Die Analysenanzahl konnte somit auf dem gleichen Level wie im Vorjahr gehalten werden.

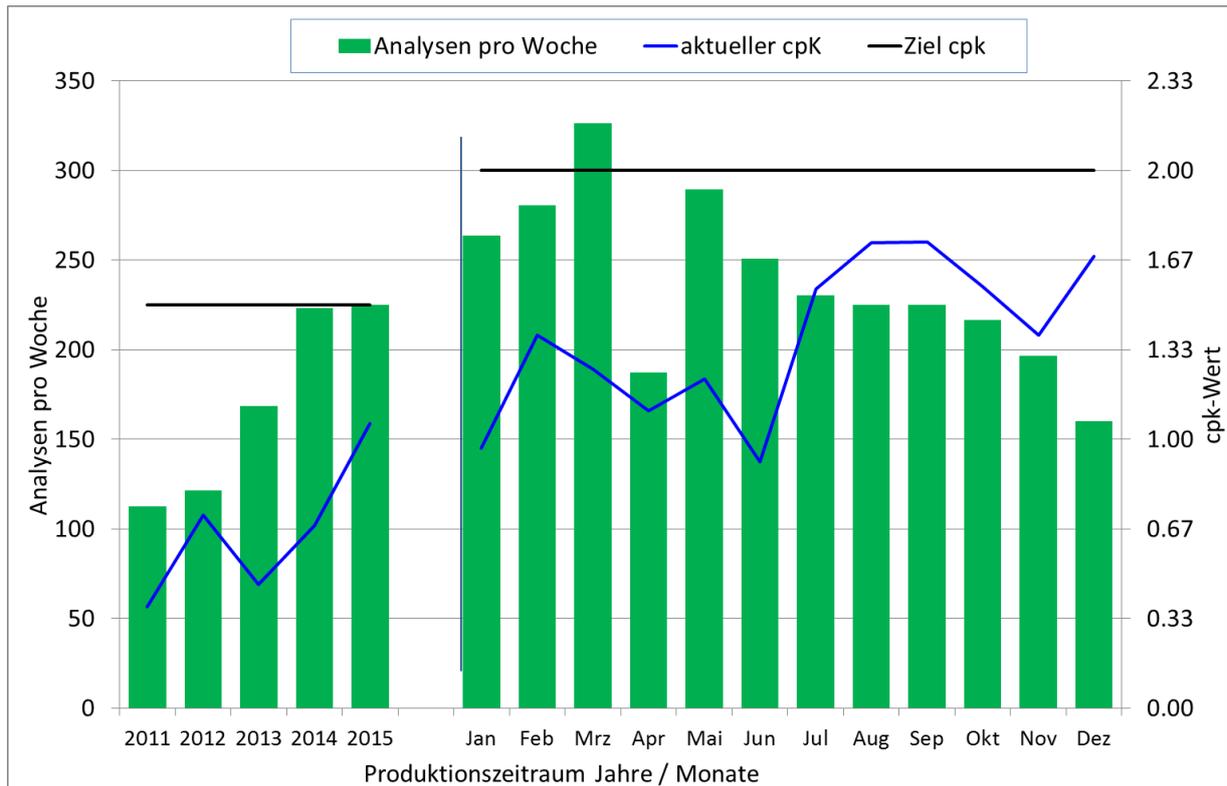


Abbildung 44: zeitlicher Verlauf der Anzahl Analysen und cpk-Wert über alle Prozesse einer Prozessfolge

Während des Projektes kam es kurzfristig immer wieder zu einer Verschlechterung des cpk-Wertes. Dies ist auf Veränderungen von Soll- und Grenzwerten zurückzuführen, die innerhalb des betrachteten Zeitraums zu einer Erhöhung der Schwankungen beitragen. Diese Überlegungen müssen bei der Bewertung von Maßnahmen miteinbezogen werden. Durch das Projekt konnte die kurzfristige Prozessfähigkeit von etwa 1 auf 1,67 gesteigert werden. Dies entspricht einer Verbesserung um zwei Sigma Levels und reduziert die statistische Anzahl der Toleranzüberschreitungen um den Faktor 300.

Dieser Erfolg schlägt sich auch in der Qualität des Gesamtprozesses nieder. In Abbildung 45 ist die Ausschussquote der letzten Jahre und Monate dargestellt. Dabei wurde das Jahr 2011 als Benchmark gesetzt, um die Verbesserung der Ausschussquoten herauszustellen.

Der Anteil interner Fehler an der Gesamtzahl der beschichteten Teile ist über die Jahre stark gesunken und liegt im Jahr 2015 bei nur 3% der Ausschussquote des Jahres 2011. Zwischen den einzelnen Monaten gibt es aber noch immer Schwankungen, sodass weithin Potential für Verbesserungen vorhanden ist. Trotzdem konnten erhebliche Kosten und Ressourcen infolge der erreichten Verbesserungen eingespart werden. Auch der immaterielle Gewinn durch die Zufriedenheit der Kunden ist hoch einzuschätzen. Der MID-Prozess wird mittlerweile als fähig eingestuft und als weitgehend etablierte Technologie angesehen [89].

Diese Entwicklung ist das Ergebnis der höheren Prozesssicherheit und -fähigkeit aber auch von Verbesserungen im Arbeitsablauf, der Organisation und Infrastruktur. Dieser Erfolg ist

durch die gemeinsame Arbeit der Galvaniker, des Produktionsleiters, der Verfahrenstechnik, des Labors und der Technologen erreicht worden.

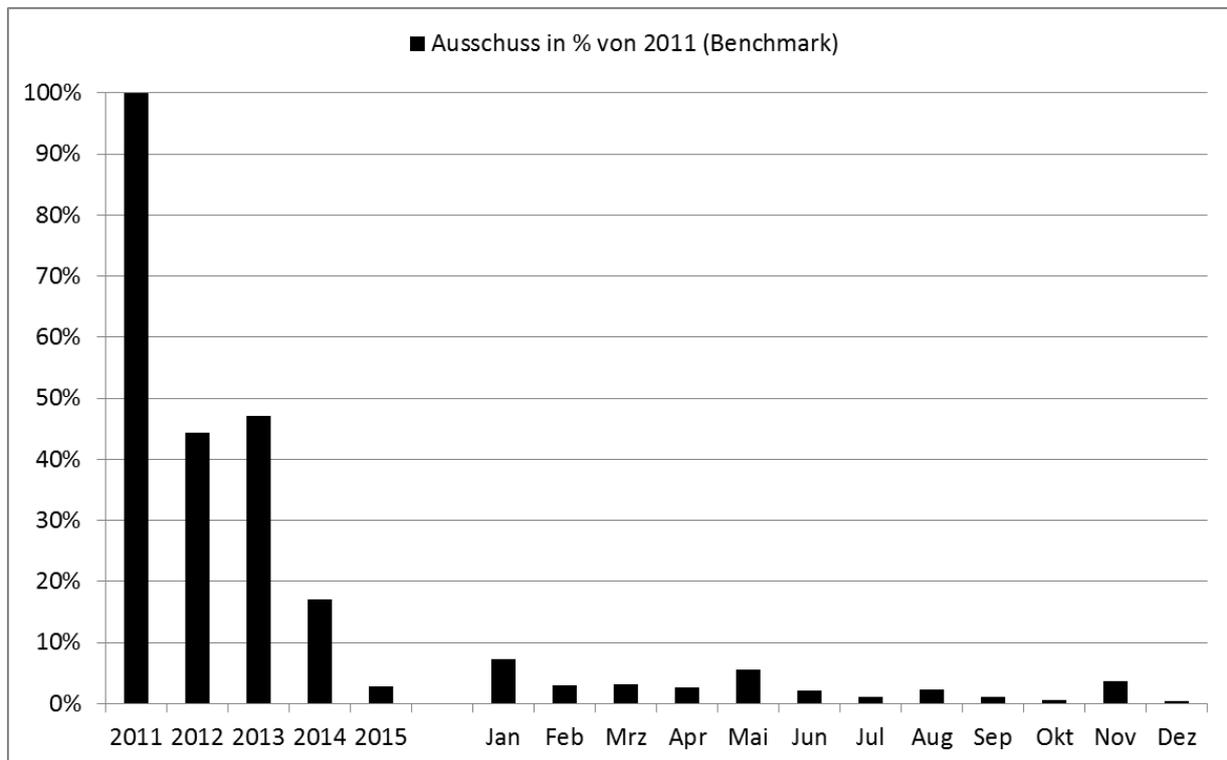


Abbildung 45: zeitlicher Verlauf der Ausschussquote in % der Ausschussquote von 2011 (Benchmark)

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Galvanotechnik steht heute in starker Konkurrenz zu anderen Verfahren der Oberflächentechnik und anderen Fertigungstechnologien. Dabei werden neben wirtschaftlichen und technischen Aspekten auch qualitätsorientierte Kriterien immer wichtiger. Nur durch die permanente Sicherstellung der Anforderungen kann der technologische und wirtschaftliche Vorteil, der durch die Trennung der Eigenschaften von Oberfläche und Volumen eines Bauteils als wesentlichstes Merkmal der Galvanotechnik entsteht, auch genutzt werden. Deshalb sollte in der Galvanotechnik ein Umdenken stattfinden und die Null-Fehler-Strategie muss zum Standard werden [67]. Schon heute ist ein ausreichendes Prozessverständnis vorhanden, nur wird dieses nicht konsequent genutzt.

Das Konzept von Six Sigma und der statistischen Bewertung von Prozessen hat das Ziel, die Prozesssicherheit zu erhöhen und Fehler zu verhindern, indem die Schwankungen im Prozess minimiert werden. Die chemische Zusammensetzung des Beschichtungsbades steht dabei im Mittelpunkt, da sie wesentlich für die Schichteigenschaften verantwortlich ist (Kapitel 2). Eine Hauptursache für Schwankungen und Fehler sind die prozessbedingten Änderungen der Konzentrationen der einzelnen Badbestandteile. Daneben ist die Analyse der Bäder im Vergleich zu den Anforderungen mit einer hohen Unsicherheit behaftet und erfolgt häufig nur im Tages- oder Wochenrhythmus. Die heutige Badführung toleriert häufig bewusst Schwankungen in den Konzentrationen und einen entsprechenden Sägezahnverlauf in den Qualitätsregelkarten. Das Resultat sind hohe Streuungen in den gemessenen Konzentrationen in Bezug auf die vorgegebenen Toleranzen und folglich niedrige Prozessfähigkeiten (Kapitel 3).

Die Auswirkung der verschiedenen Fehlereinflüsse auf die Konzentrationsschwankungen lässt sich anhand eines Worst-Case-Szenarios abschätzen. Ein erheblicher Teil der Schwankungen wird demnach durch Unsicherheiten bei der Probenentnahme und der Analyse der Konzentrationen verursacht. Neben diesen Messfehlern führen insbesondere Schwankungen in der Produktion bei gleichzeitiger Inkaufnahme von Trendverläufen zu weiteren Unsicherheiten. Die Beschreibung der Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit der abgeschiedenen Schichtmasse als Kennzahl für die Produktion lässt sich ausgehend von einer Stoff- und Reaktionsbilanz herleiten. Die Berechnung realer Konzentrationsverläufe ist aber nur bei Kenntnis weiterer charakteristischer Prozessparameter, wie der Verschleppung oder dem Legierungsgehalt möglich. Diese können ebenfalls aus der Stoff- und Reaktionsbilanz bei bekannter Badzusammensetzung zu zwei verschiedenen Zeitpunkten mittels Simulation ermittelt werden. Dies kann als Kalibrierungsphase für die spätere Berechnung der Konzentrationsänderungen und -verläufe angesehen werden (Kapitel 5.2).

Nach der Modellierung der zufälligen Konzentrationsschwankungen und systematischen Konzentrationsänderungen müssen Maßnahmen zur Vermeidung von Fehlern und Kompensation der Einflüsse getroffen werden. Zunächst gilt es, die Vorgaben der heutigen Badführung nach statistischen Gesichtspunkten zu überprüfen und gegebenenfalls anzupassen (Kapitel 4.2)

Die heute schon vielfach genutzten Dosierpumpen und Regelzugaben sollten weiter ausgebaut werden. Die aus der Modellierung und Simulation der Konzentrationsverläufe gewonnenen Informationen dienen dazu die Dosierungen und Zugaben an den aktuellen Produktmix bzw. die aktuellen Verhältnisse anzupassen. Ziel ist die Realisierung eines geschlossenen Regelkreises mit kurzem Regelintervall in der Badführung. Die Analyse sollte nur zur Kontrolle der Regelung dienen und nicht mehr als Steuerelement in der Badführung eingesetzt werden (Kapitel 5.1). In den meisten Fällen müssen auch Verbesserungen in der Infrastruktur, der Organisation und Analyse vorgenommen werden. Hierbei sollte besonderer Wert auf die Schulung der Mitarbeiter, die Standardisierung und die Einführung von Plausibilitätschecks gelegt werden.

Durch die Umsetzung der Six Sigma-Philosophie auf breiter Basis lassen sich auch in der Galvanotechnik fähige Prozesse realisieren. Die Erfolge in der Praxis sind in Kapitel 6 zur Untermauerung dieser These beschrieben. Die berechneten Prozesskennwerte und Konzentrationsverläufe stimmen mit einer Abweichung von etwa 10% mit den realen Werten überein. Diese ließen sich zusammen mit einer Analyse der Badführung dazu nutzen, die Prozessfähigkeiten verschiedener Verfahren zu verbessern. Insbesondere lag hierbei der Fokus auf der elektrolytischen und chemischen Nickel-Phosphorabscheidung. Beginnend bei den heute üblichen cpk-Werten von etwa 1 konnte im Rahmen von verschiedenen Projekten kurzfristige cpk-Werte über 2 erreicht werden. Auch wenn diese nicht in allen Fällen nachhaltig beibehalten werden konnten, bedeutet dies doch eine Verringerung der statistischen Überschreitungen um das Zwanzigtausendfache (Tabelle 1).

Die Verbesserungen spiegeln sich auch in den Schichteigenschaften und damit in den für den Kunden entscheidenden Qualitätskriterien wieder. So konnte im elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess ein hoher Phosphorgehalt stabil realisiert werden, wodurch die Schicht eine deutlich bessere Korrosionsbeständigkeit aufweist. Im chemischen Prozess verringerten sich die Schwankungen in der Schichtdicke zwischen den einzelnen Chargen signifikant um den Faktor 3. Ebenso konnte flankierend mit weiteren Verbesserungen der Ausschussanteil in einem MID-Prozess innerhalb von 4 Jahren von 3% auf weniger als 0,1% gesenkt werden (Kapitel 6.2.3). Dies ermöglichte die Einsparung von Arbeitszeit, Lagerkapazität, Rohstoffeinsatz und die damit verbundenen Kosten. Viel wichtiger ist aber der Beweis, dass ein MID-Prozess als galvanischer Serienprozess die heutigen Forderungen nach beherrschten und fähigen Prozessen erfüllen kann.

Aufgrund der sehr guten Ergebnisse ist eine Ausweitung der Systematik und Anwendungen auf zusätzliche Verfahren, Prozesse und Anlagen geplant. Dabei müssen die Berechnungen und Simulation Hand in Hand mit der praktischen Analyse der Prozesse gehen. Die Umsetzung der Maßnahmen kann nur in Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern vor Ort geschehen. Aus diesem Grund ist auch nur eine schrittweise Einführung sinnvoll, da jedes Bad und jeder Prozess bestimmte Besonderheiten aufweisen.

Infolge der geringen Anzahl der ermittelten Messwerte (Analysenintervall) ist dabei nur eine langsame Entwicklung zu erwarten. Häufig wird es auch kurzzeitige Verschlechterungen des

cpk-Wertes geben, da Verbesserungsmaßnahmen Veränderungen im Messwertverlauf hervorrufen und damit die Schwankungen kurzzeitig erhöhen.

Ein weiterer Schwerpunkt für die Zukunft ist die weitere Verbesserung des Modells zur Berechnung von Konzentrationsänderungen (Kapitel 5.2). Eine Abweichung von ca. 10% ist für die Ermittlung einiger Prozesskenngrößen wie dem Legierungsgehalt zu hoch. Ziel ist eine Abweichung von höchstens 5% zu erreichen. Dazu muss die Verschleppung besser modelliert werden, um eine Abhängigkeit von der Oberfläche zu berücksichtigen und nicht von der abgeschiedenen Masse wie bisher. Dazu könnte man die Produkte in Produktklassen einteilen, für die jeweils ein anderes Verhältnis zwischen Verschleppung und abgeschiedener Masse abhängig von der Geometrie, Oberfläche und Schichtdicke angenommen wird. Auch in der praktischen Arbeit besteht zum Beispiel bei der Registrierung von Zugaben, Dosiermengen, Verdünnungsvolumina noch Verbesserungspotential, um mit möglichst exakten Daten zu arbeiten.

Zur Sicherstellungen der Schichteigenschaften darf der Fokus aber nicht nur auf der Badzusammensetzung und den Konzentrationen der Badbestandteile liegen, sondern es gilt auch andere Prozessparameter wie die Temperatur, das Stromregime oder das Fertigungsmittel zu berücksichtigen. Ebenso können prozessfremde Substanzen und Verunreinigungen eine Ursache für Fehler in der Beschichtung darstellen. Vor allem müssen aber die Produktmerkmale und Schichteigenschaften zeitnah ermittelt werden. Sie sind das zentrale Qualitätskriterium und erlauben es in Korrelation zu den Prozessmerkmalen, die richtigen Maßnahmen für die Badsteuerung zu definieren, entsprechend dem Schema in Abbildung 46.

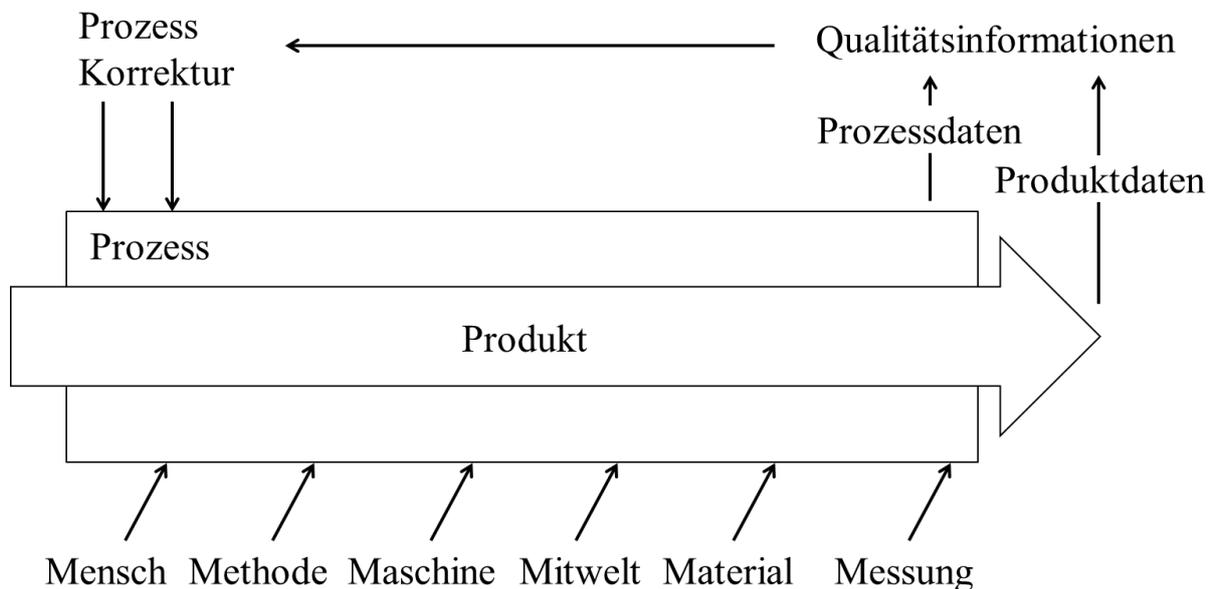


Abbildung 46: Zielvorstellung der Prozesssteuerung [61]

## 8 Literaturverzeichnis

1. **Robert Bosch Stiftung GmbH.** *Der Unternehmer*. URL:<http://www.bosch-stiftung.de/content/language1/html/8618.asp>, 20.12.2014.
2. **G. Linß.** Qualitätsmanagement für Ingenieure. *Carl Hanser Verlag, München* (2011).
3. **A. Töpfer.** Business Excellence - Wie Sie Wettbewerbsvorteile und Wertsteigerung erzielen. *Frankfurter Allgemeine Buch, Frankfurt/M.* (2002).
4. **C. Werner, H. Horsthemke, F.J. Stark, H.J. Kraft.** Hochkorrosionsbeständiges Chemisch Nickel für die Energiesysteme von morgen. *ZVO-Oberflächentage, Dresden* (2013).
5. **FIB - AK Prozessfähigkeit.** Richtlinie Prozessfähigkeit. *FIB - Fachverband Industrieller Beschichter* (2007).
6. **H. A. Füller.** *Fehlervermeidung von Anfang an*. Qualität und Zuverlässigkeit : QZ 57 Nr. 6, S 24 - 27 (2012).
7. **S. van Baal, A. Volkmer, A.- S. Fuß.** Qualität – Made in Germany Empirische Erkenntnisse zum Stand und zur Zukunft des Qualitätsstandorts Deutschland. *Institut der deutschen Wirtschaft Köln Consult GmbH, Köln* (2014). URL: [http://www.wissenschule.de/wp-content/uploads/2014/10/IW\\_Consult\\_Qualit%C3%A4tsleitbild\\_Bericht\\_Mai\\_2014.pdf](http://www.wissenschule.de/wp-content/uploads/2014/10/IW_Consult_Qualit%C3%A4tsleitbild_Bericht_Mai_2014.pdf), 20.12.2014.
8. **K. Kokowski.** Kundenschriften Nr. 3 - Vorläufige und fortlaufende Prozessfähigkeiten. *Adolf Krämer GmbH & Co.KG, Ulm* (2012).
9. **Collini Asperg GmbH.** *Technische Lieferbedingungen und allgemeine Informationen zur galvanischen Beschichtung*. Asperg (2011).
10. **E. Dietrich, A. Schulze.** Statistische Verfahren zur Maschinen- und Prozessqualifikation. *Carl Hanser Verlag, München* (2014).
11. **N. Kanani.** Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren, Praxis einer Schlüsseltechnologie. *Carl Hanser Verlag GmbH & CO. KG, München* (2009).
12. **www.plating.ch.** Trommel Warenträger. URL: [http://www.plating.ch/oeffentlich/de/ueberuns/IMAGES/Trommel\\_gross.jpg](http://www.plating.ch/oeffentlich/de/ueberuns/IMAGES/Trommel_gross.jpg), 01.02.2016.
13. **WOTech, Oberhausen.** [http://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2012/11/51\\_womag\\_imo\\_01\\_12/51\\_womag\\_imo\\_01\\_12.php](http://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2012/11/51_womag_imo_01_12/51_womag_imo_01_12.php), 04. 11. 2012.
14. **M. Stelter.** Entwicklung einer umweltverträglichen Technologie für die Metallchemie und Galvanotechnik. *Abschlussbericht BMBF 01RW0203, Freiberg* (2013), URL: [http://www.cle-ner-production.de/fileadmin/assets/28287\\_-\\_Abschlussbericht.pdf](http://www.cle-ner-production.de/fileadmin/assets/28287_-_Abschlussbericht.pdf).
15. **R. Jansen, S. Volk.** Verschleppung. *SurTec Technischer Brief 11*, (2002).
16. **A. J. Bard, L. R. Faulkner.** *Electrochemical Methods. 2nd Edition.* John Wiley & Sons, New York (2001).
17. **C. H. Hamann, W. Vielstich.** *Elektrochemie. 4. Auflage.* Wiley VCH Verlag, Weinheim (2005).
18. **C. Jakob.** Galvanotechnische Verfahren I. *Vorlesung, TU-Ilmenau, Ilmenau* (2009).

19. **G. T. Staikov.** Electrocrystallisation in Nanotechnology. *Wiley-VCH Verlag*, Weinheim (2007).
20. **G. Wassermann, J. Grewen.** Texturen metallischer Werkstoffe. *Springer-Verlag*, Berlin (1982).
21. **J. Lodermeier.** Elektrochemische Abscheidung von Metallen und Legierungen aus nichtwässrigen Systemen und Aktivierung von passivierten Metalloberflächen zur Abscheidung nanoporöser Schichten aus wässrigen Lösungen. *Dissertation, Regensburg* (2006).
22. **E. J. O'Sullivan.** Fundamental and Practical Aspects of the Electroless Deposition Reaction. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 7, S. 225 -270 (2001).
23. **M. Paunovic.** Electrochemical Aspects of Electroless Deposition of Metals. *Plating* 55, S. 1161 – 1167 (1968).
24. **P. Bindra, J. Roldan.** Mechanisms of electroless metal plating. III. Mixed potential theory and the interdependence of partial reactions. *J. Appl. Electrochem.* 17, S.1254 - 1266 (1987).
25. **COMSOL.** Neues Electrodeposition Modul für COMSOL Multiphysics veröffentlicht. Göttingen (2011), URL:<https://www.comsol.de/press/news/article/download/783/>, 16.05.2015.
26. **C. Kubeil.** Entwicklungen der Simulationsverfahren zur Stromdichteverteilung. *Ulmer Gespräch, Neu-Ulm* (2013).
27. **G. J. Bauer.** A Coupled Finite Element Approach for Electrochemical Systems. *Dissertation, TU-München* (2012).
28. **S. Hauser, E. Giebler.** Elektrochemische Verfahren dynamisch modellieren - Teil1: Allgemeines Konzentrations- und Volumenmodell für elektrochemische Prozesse in volldurchmischten Gefäßen. *Metalloberfläche* 55 (3), S. 36-39 (2001).
29. **E. Giebler.** Simulation von Prozessverfahren, Bibliothek von Simulationsverfahren für galvan- und oberflächentechnische Verfahrensprozesse. *Metalloberfläche* 57 (1-2), S.21-26 (2003).
30. **E. Giebler, S. Hauser, K.-H. Neumann, A. Reich.** Umstellung bestehender galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung. *Schlussbericht, BMBF-Verbundvorhaben* (2003).
31. **E. Giebler.** Modellbildung und Simulation für die Prozessführung von Verfahrensprozessen der Galvano- und nasschemischen Oberflächentechnik. *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 8, Nr. 952, VDI Verlag, Düsseldorf* (2002).
32. **Institut für Automatisierungstechnik, TU Dresden.** ECE-Toolbox - Simulationsbibliothek für Verfahrensprozesse der GOT. URL: <http://eats4.et.tu-dresden.de>.
33. **E. Giebler, S. Hauser, K.-H. Neumann, A. Reich.** Effektive Methode zur Untersuchung von Spritzspülprozessen. *Galvanotechnik* 1, S.214 - 221 (2004).
34. **B. Engemann, F. Krümming.** Ergebnisse in einer technologisch-wissenschaftlich orientierten Lohngalvanik. URL:<http://www.10galvaniken.de/Statusseminare/Leipzig/TechnologischeLohngalvanik.pdf>, 10.06.2015.

35. **T. W. Jelinek.** Praktische Galvanotechnik. *Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau* (2013).
36. **A. M. Rashidi, A. Amadeh.** Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings. *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (1), S. 82-86 (2010).
37. **T. Vasilache, S. Gutt, I. Sandu, V. Vasilache, G. Gutt, M. Risca, A.V. Sandu.** Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2, S. 1-5 (2010).
38. **C. E. Dávalos, J. R. López, H. Ruiz, A. Méndez, R. Antaño-López, G. Trejo.** Study of the Role of Boric Acid During the Electrochemical Deposition of Ni in a Sulfamate Bath. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, S. 9785 - 9800 (2013).
39. **Y. Tsuru, M. Nomura, F.R. Foulkes.** Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath. *J. Appl. Electrochem.*, 32 (6), S. 629-634 (2002).
40. **R. N. Duncan.** The Metallurgical Structure of Electroless Nickel Deposits: Effect on coating properties. *Plating and Surface Finishing*, 83 (11), S. 65-69 (1996).
41. **N. Kanani.** Chemische Vernicklung. *Eugen G. Leuze-Verlag, Bad Saulgau* (2007).
42. **H. van Oosterhout.** Evaluation of Electroplated Nickel Phosphorous With High Phosphorous Content. *AMP Journal of Technology*, 2 (1992).
43. **A. Brennert, D. E. Coucht, E. K. Williams.** Electrodeposition of Alloys of Phosphorus with Nickel or Cobalt. *U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Research Paper RP2061*, 44 (1950).
44. **C. Plieth.** Untersuchung der galvanischen Abscheidung von Nickel-Phosphor-Gläsern. *Dissertation, TU Berlin, Berlin* (1992).
45. **G. O. Mallory, J. B. Hajdu.** Electroless Plating: Fundamentals and Application. *Noyes Publications/Milliam Andrew Publishing, New York* (1990).
46. **G. Dobberschütz.** Zusammenhang zwischen Abscheidungs geschwindigkeit, P-Gehalt und pH Wert. URL: [/www.chemisch-nickel.com/GeschwPH.htm](http://www.chemisch-nickel.com/GeschwPH.htm), 24.04.2015.
47. **B. Sonntag.** Chemisch Nickel - Abscheidemechanismus und Materialeigenschaften. *ZVO Oberflächentage, Dresden* (2013).
48. **W. Riedel.** Funktionelle Chemische Vernickelung. *Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau.* (1989).
49. **I. Baskaran, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Stephen.** Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. *Materials Chemistry and Physics* 99, S. 117-126 (2006).
50. **T. Künstler.** Geschäftsprozessoptimierung am Beispiel eines Veredelungsprozesses in einem KMU. *Symposion des TÜV-Süddeutschland, München* (2000).
51. **R. Schmitt, T. Pfeifer.** Masing Handbuch Qualitätsmanagement. *Hanser Fachbuch Verlag, München* (2014).
52. **Deutsches Institut für Normung e.V.** DIN EN ISO 9000:2005-12: Qualitätsmanagement-systeme - Grundlagen und Begriffe. *Beuth Verlag, Berlin* (2005).

53. **H. Toutenburg, P. Knöfel.** Six Sigma Methoden und Statistik für die Praxis. *Springer-Verlag, Berlin* (2008).
54. **A. Chiarini.** From Total Quality Control to Lean Six Sigma: Evolution of the Most Important Management Systems for the Excellence. *Springer-Verlag, Milan* (2012).
55. **A. Töpfer.** Six Sigma Konzeption und Erfolgsbeispiele für praktizierte Null-Fehler-Qualität. *Springer-Verlag, Berlin* (2003).
56. **R. Schnurr.** *Six Sigma Tools (Übersicht)*. URL: <http://www.sixsigmablackbelt.de/six-sigma-tools/>, 15.12.2014.
57. **Deutsches Institut für Normung e.V.** *DIN ISO 21747:2007-03: Statistical methods - Process performance and capability statistics for measured quality characteristics*. *Beuth Verlag, Berlin* (2007).
58. **International Organisation for Standardisation.** *ISO 22514-2:2017-02: Statistical methods in process management - Capability and performance - Part 2: Process capability and performance of time-dependent process models*. *Beuth Verlag, Berlin* (2017).
59. **A. Steland.** Basiswissen Statistik Kompaktkurs für Anwender aus Wirtschaft, Informatik und Technik. *Springer-Verlag, Berlin* (2007).
60. **B. Bredner.** *Prozessfähigkeit bewerten, Kennzahlen für normalverteilte und nicht-normalverteilte Merkmale*. URL: <http://www.bb-sbl.de/assets/files/q4u/Prozessfaehigkeit%20bewerten%202014%2007%2009.pdf>, 14.12.2014.
61. **Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V.** SPC2 - Qualitätsregelkartentechnik, DGQ-Schrift, S. 16-32. Frankfurt am Main (1995), URL: [http://www.dgq.de/dateien/Leseprobe\\_16-32.pdf](http://www.dgq.de/dateien/Leseprobe_16-32.pdf), 14.12.2014.
62. **U. Reinert, H. Blaschke, U. Brockstieger.** Technische Statistik in der Qualitätssicherung: Grundlagen für Produktions- und Verfahrenstechnik. *Springer-Verlag, Berlin* (1999).
63. **G. Linß.** Statistiktraining im Qualitätsmanagement. *Carl Hanser Verlag, München* (2013).
64. Prozessfähigkeitsuntersuchung. *Qualitätsmanagement in der Automobilindustrie, VDA-Band 4, VDA* (2003).
65. **R. Leuschel.** Toleranzmanagement in der Produktentwicklung, Statistische Prozessbeurteilung. *München* (2006), URL: <http://www.toleranzmanagement.de/was/toleranzn/bilder/statistisch.html>, 14.12.2014.
66. **A. Töpfer.** Six Sigma: Projektmanagement für Null-Fehler-Qualität in der Automobilindustrie. *Zeitschrift für die gesamte Wertschöpfungskette Automobilwirtschaft ZfAW*, 2, S. 13-24 (2004).
67. **P. B. Crosby.** *Quality Is Free: The Art of Making Quality Certain: How to Manage Quality - So That It Becomes A Source of Profit for Your Business*. New York, USA : McGraw-Hill Companies (1979).
68. **R. Jochem, D. Geers, M. Giebel.** Six Sigma leicht gemacht: Ein Lehrbuch mit Musterprojekt für den Praxiserfolg. *Symposion Publishing, Düsseldorf* (2011).

69. **B. Dzur.** Grundlagen der Oberflächentechnik - Physikalische Verfahren. *Vorlesung, TU-Ilmenau*, Ilmenau (2009).
70. **Deutsches Institut für Normung e.V.** *DIN EN ISO 9227: 2012-09: Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären.* Beuth Verlag, Berlin (2012).
71. **J. Herrmann.** Einflüsse auf die Schichtqualität. *Mündliche Diskussion, Collini AG*, Dübendorf, 17.12.2014.
72. **Zentralverband Oberflächentechnik ZVO.** Branchenanalyse der deutschen Galvano- und Oberflächentechnik. Frankfurt am Main (2007).
73. **S. Kromidas.** Validierung in der Analytik. *Willey-VCH Verlag*, Weinheim (2011).
74. **T. A. Ryan, B. L. Joiner.** Normal Probability Plots and Tests for Normality. *Statistics Department, The Pennsylvania State University*, State College, USA (1976).
75. **Verband der Automobil Industrie e.V. (VDA).** Qualitätsmanagement in der Automobilindustrie Band 4: Prozessfähigkeitsuntersuchung. Oberursel (2003).
76. **G. Bamberg, F. Baur.** *Statistik*. 17. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2012).
77. **BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP und OIML.** Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100:2008. *Arbeitsgruppe 1 des Gemeinsamen Ausschusses für Leitfäden in der Metrologie (JCGM/WG 1)*.
78. **B. Bredner.** Prozessfähigkeit bei technisch begrenzten Merkmalen, 24.01.2014. URL:<http://www.bb-sbl.de/assets/files/q4u/Prozessfaehigkeit%20bei%20technisch%20begrenzten%20Merkmalen%202014%2001%2024.pdf>, 10.12.2015.
79. **G. F. Kamiske.** Handbuch QM-Methoden: Die richtige Methode auswählen und erfolgreich umsetzen. *Carl Hanser Verlag*, München (2012).
80. **J. Wappis, B. Jung.** Null-Fehler-Management: Umsetzung von Six Sigma. *Carl Hanser Verlag*, München (2013).
81. **S. Gassner.** Festlegung der Grenzwerte, Verhalten und Einfluss in der Badregelkarte. *Collini AG, internes Dokument: Prozess-Fähigkeit*, Hohenems (2012).
82. **H. Mann, H. Schiffelgen, R. Frieriep.** Einführung in die Regelungstechnik. *Carl Hanser Verlag*, München (2000).
83. **H.-J. Schmidt, A. Schu, G. Terbahl, R. Kreisel.** Methoden zur Bestimmung und Verringerung von Stoffverlusten. *Verringerung von Stoffverlusten bei der chemischen und elektrochemischen Oberflächenbehandlung, Leitfaden Nr. 2* (2002).
84. **D. H. Wolpert, W. G. Macready.** No free lunch theorems for optimization. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 1 (1) (1997).
85. **W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery.** Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing. *Cambridge University Press*, Cambridge, UK (2007).

86. **P. J. van Laarhoven, E. H. Aarts.** Simulated Annealing: Theory and Applications (Mathematics and Its Applications). *Kluwer Academic Publishers*, Netherlands (1987).
87. **D. Bertsimas, J. Tsitsiklis.** simulated Annealing. *Statistical science* 6(1), S. 10-15 (1993).
88. **C. Baumer.** A predictive model for the time dependence of concentrations in plating baths. *J. Chemometr.* 33 (9), S. 3166-3174 (2019).
89. **M. Schlitzkus, R. Rimmel.** Further Development of the MID Component in the Pressure Sensor DS8. *12th International Congress MID*, Würzburg (2016).
90. **Deutsches Institut für Normung e.V.** DIN EN ISO 9001:2008: Qualitätsmanagementsysteme - Anforderungen . *Beuth Verlag*, Berlin (2008).
91. **Lexikon der Geowissenschaften.** Grenzflächenleitfähigkeit. *Spektrum Akademischer Verlag*, Heidelberg (2000).

## 9 Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

$A$	– beschichtete Fläche, Elektrodenfläche
$c$	– Konzentration
$C$	– Konzentration inkl. Sicherheit
$c(t)$	– Konzentration zum Zeitpunkt $t$
$\vec{c}_{Bad}$	– Vektor der Konzentrationen
$c_{Erg}$	– Konzentration der untersuchten Substanz in der Ergänzungslösung Bad
$\overline{c}_{Erg}$	– Konzentrationsmatrix der Ergänzung
$c_g$	– Messmittelfähigkeit
$c_{Me/Me^{z+}}^0$	– Konzentration im Gleichgewicht/ im Elektrolytinnere
$c_{Me/Me^{z+}}$	– Konzentration der Metallatome/Metallionen
$C_{n+1}$	– Konzentration der (n+1)-ten Analyse im Trend
$c_p$	– Fähigkeit (process capability)
$c_{pk}$	– kritische Prozessfähigkeit
$c_{pk}^0$	– Ziel-cpk-Wert
$c_{s,Me^{z+}}$	– Konzentration an Elektrodenoberfläche
$c_{Zu}$	– Konzentration diskontinuierlicher Zugaben
$\overline{c}_{Zu}$	– Konzentrationsmatrix der Zugaben
$c_0$	– Ausgangskonzentration
$\vec{c}_0$	– Vektor der Ausgangskonzentrationen
$D$	– Diffusionskoeffizient
$\vec{e}$	– Einheitsvektor orthogonal zur Elektrodenoberfläche
$e^-$	– Elektron
$E$	– Potential an der Elektrode
$\bar{E}$	– Einheitsmatrix
$E_0$	– Energie des aktuellen Zustandes
$E_0$	– Gleichgewichtspotential
$E^0$	– Standardpotential bei 25°C und 1 atm
$E_M$	– Mischpotential
$f(x_i)$	– Messgröße
$F$	– Faradaykonstante (96485 As/mol)
$F(x)$	– Normalverteilung
$H$	– Heavisidefunktion $H(x-a) = 1, x \geq a$
$j$	– Stromdichte
$\vec{j}_{gr}$	– kathodische Grenzstromdichte
$j_{gr,anod,Red}$	– anodische Grenzstromdichte des Reduktionsmittel
$j_{gr,kath,Me}$	– kathodische Grenzstromdichte des Metalls
$j_M$	– Stromdichte am Mischpotential
$j_{Red/Me}$	– Stromdichte des Metalls/ des Reduktionsmittels
$\vec{j}_l$	– Teilchenstromdichte
$j_{0,Red/Me}$	– Austauschstromdichte
$k$	– Anzahl positiv geladenen Spezies
$k_B$	– Boltzmann-Konstante

## Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

---

$k_g$	– Faktor
$k_{Red/Ox}^0$	– Geschwindigkeitskonstante der Reduktion/Oxidation unter Normbedingungen
$l$	– Abstand zwischen Kathode und Anode
$l$	– Anzahl negativ geladenen Spezies
$m$	– Anzahl der Messgrößen
$m$	– abgeschiedene Masse des Metalls
$\vec{M}$	– Vektor der Molaren Masse
$M$	– Molare Masse
$Me$	– Metallatom
$Me^{z+}$	– Metallion
$m_x$	– Masse der untersuchten Substanz im Vorgang x
$n$	– Anzahl Analysen im Trend
$n$	– Stoffmenge des Metalls
$n_i$	– Stoffmenge der Spezies i
$OEG$	– obere Eingriffsgrenze
$OFG$	– obere Fehlergrenze
$Ox$	– korrespondierendes Oxidationsmittel
$p$	– Wahrscheinlichkeit, Fehlerquote
$pa$	– Annahmewahrscheinlichkeit einer Messung
$Pa$	– Annahmewahrscheinlichkeit aller n-Messung
$Q$	– geflossene Ladungsmenge
$R$	– Universelle Gaskonstante ( $8,314 \frac{J}{K \cdot mol}$ )
$Red$	– Reduktionsmittel
$R_\Omega$	– Ohmsche Widerstand
$S$	– Standardabweichung der Stichprobe
$STNV$	– Standardnormalverteilung
$t$	– Zeit
$T$	– Temperatur
$T$	– Toleranz
$t_A$	– Analysenintervall
$Trend(c)$	– Standardabweichung infolge eines Trendverlaufs
$t_{Zu}$	– Zeitpunkt der Zugabe
$U$	– Spannung zwischen den Elektroden
$UEG$	– untere Eingriffsgrenze
$UFG$	– untere Fehlergrenze
$u_{\sqrt[n]{Pa}}$	– $\sqrt[n]{Pa}$ -Quantil der STNV
$u_{1-p}$	– (1-p)-Quantil der STNV
$V$	– Badvolumen zur Probenentnahme
$V_{Bad}$	– Volumen des Bades
$V_{Dos}$	– Volumen an dosierten Zugaben
$\dot{V}_{Dos}$	– Dosierungsvolumen pro abgeschieden Masse
$\vec{V}_{Dos}$	– Vektor der Dosiervolumen
$\dot{V}_V$	– Verschleppungsvolumen pro abgeschieden Masse
$V_{Verd}$	– Verdünnungsvolumen

## Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

---

$V_{Verd}$	– Verdünnungsvolumen pro abgeschieden Masse
$V_{Zu}$	– Volumenschwankungen
$\dot{V}_{Zu}$	– Volumen an Zugaben pro abgeschieden Masse
$\vec{V}_{Zu,i}$	– Vektor der Zugabevolumen
$V_0$	– Ausgangsbadvolumen
$x_i$	– Eingangsgrößen
$z$	– Anzahl übertragener Elektronen
$z_i$	– Ionenwertigkeit der Spezies i
$z_{Red/Me^{z+}}$	– Zahl der übertragenen Elektronen
$\alpha_{Red/Me}$	– Durchtrittsfaktor
$\beta_{Me}$	– kathodischer Tafelfaktor des Metalls
$\beta_{Red}$	– anodischer Tafelfaktor des Reduktionsmittel
$\gamma$	– Stromausbeute
$\delta$	– spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten
$\Delta$	– 99,73%-Streubreite
$\frac{\Delta c}{\Delta t}$	– Konzentrationsänderung pro Zeit
$\Delta c_{Bad}$	– Konzentrationsänderung im Bad
$\frac{\delta f(x_i)}{\delta x_i}$	– partielle Ableitung der Messgröße nach den Eingangsgröße
$\Delta G_{0,Ox/Red}$	– Freie Reaktionsenthalpie der Reduktion/Oxidation
$\Delta G_0$	– freie Gesamtreaktionsenthalpie
$\eta$	– Überspannung
$\eta_D$	– Durchtrittsüberspannung
$\eta_R$	– Reaktionsüberspannung
$\eta_d$	– Diffusionsüberspannung
$\eta_\Omega$	– Ohmsche Spannungsabfall
$\mu$	– Mittelwert
$\hat{\mu}$	– standardisierter Mittelwert
$\xi$	– Formelumsatz der Reaktion
$\vec{\xi}$	– Vektor der Formelumsätze
$\hat{\sigma}$	– standardisierter Standardabweichung
$\sigma_N$	– Nernstsche Diffusionsschichtdicke
$\sigma_{ges}(c)$	– Standardabweichung aller Messwerte
$\sigma$	– Standardabweichung
$\sigma(c_0)$	– Standardabweichung
$\sigma(c)$	– Standardabweichung aller Messwerte mit anschließender Korrektur
$\sigma(x)$	– Unsicherheit/Schwankung von x
$\sigma(c_0)$	– Analyseschwankungen
$\sigma\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)$	– Prozessschwankungen
$\sigma(V)$	– Volumenschwankungen
$\sigma(c)$	– Konzentrationsschwankung
$\sigma(t)$	– Schwankungen der Probenentnahmezeit
$\Phi$	– Verteilungsfunktion der STNV

## Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

---

$\nu$	- stöchiometrische Faktor der Substanz bei der Reaktion
$\bar{\nu}$	- Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten
$\nu_{Red/Ox}$	- Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion/Oxidation
$\nabla c$	- Konzentrationsgradient

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Prozessfähigkeit, Fehlerniveau und Qualitätskosten nach [3] .....	38
Tabelle 2: Fähigkeit ausgewählter Analysemethoden.....	46
Tabelle 3: Daten Nickel-Phosphor elektrolytisch im Jahr 2014 vgl. Kapitel 3.2.1.....	53
Tabelle 4: Formeln zur Bestimmung der Kennwerte der Badführung nach Six Sigma.....	66
Tabelle 5: Formeln zur Bestimmung der Kennwerte der Badführung nach Six Sigma.....	71
Tabelle 6: Berechnung von Zugaben in einem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess mittels Konzentrationsmatrix .....	76
Tabelle 7: Vorlage zur Berechnung der Kennwerte der Badführung nach Six Sigma .....	79
Tabelle 8: Badzusammensetzung Hoch-Phosphor-Chemisch-Nickel-Elektrolyt .....	80
Tabelle 9: Faktoren im Verfahren des Simulated Annealing .....	95
Tabelle 10: Beispiel einer Reaktionsmatrix eines chloridbasierten Nickelelektrolyten .....	96
Tabelle 11: Beispiel einer Konzentrationsmatrix eines chloridbasierten Nickelelektrolyten ...	97
Tabelle 12: Kennwerte im Hoch-Phosphor-Nickel-Elektrolyt.....	98

## 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gestell-, Trommel- [12] und Bandgalvanik [13] .....	11
Abbildung 2: Schema einer elektrochemischen Zelle .....	14
Abbildung 3: Strom-Potential-Charakteristik an einer Elektrode mit kathodischem Grenzstrom und Austauschstromdichte $j_0$ .....	17
Abbildung 4: Strom-Potential-Charakteristik bei der chemischen Reaktion (Mischpotentialtheorie) .....	21
Abbildung 5: Übersicht Six Sigma Phasen und Tools [56] .....	31
Abbildung 6: Herleitung der oberen Eingriffsgrenze einer Annahme-Qualitätsregelkarte mit Urwerten bei maximaler (oberer) Fertigungslage, $P_a=10\%$ , $n=10$ , $p=1\%$ , .....	35
Abbildung 7: Einteilung von Prozessen nach Beherrschtheit und Fähigkeit [65] .....	36
Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Komplexität, Qualitätsniveau und Ausbeute eines Produktes/Prozesses [66].....	37
Abbildung 9: Einflüsse auf die Eigenschaften galvanischer Schichten [71] .....	41
Abbildung 10: Schema der Instandhaltung galvanischer Bäder .....	42
Abbildung 11: Schema der Instandhaltung galvanischer Bäder mit Online-Messung .....	44
Abbildung 12: Messwertverlauf Nickel in Nickelstrike .....	47
Abbildung 13: Messwertverlauf Nickel in Nickel-Phosphor elektrolytisch .....	48
Abbildung 14: Histogramm Nickel-Konzentrationen aus Abbildung 13.....	50
Abbildung 15: Prozessfähigkeit Nickelkonzentration im Nickel-Phosphor elektrolytisch und Nickelstrike aus Abbildung 13 bzw. Abbildung 12 .....	51
Abbildung 16: Verteilung der Messgrößen und Gesamtverteilung des Nickel-Phosphor-Prozesses im Jahr 2014 mit den berechneten Gaußkurven entsprechend Tabelle 3 .....	54
Abbildung 17: Messwerte Nickel im Nickel-Phosphor elektrolytisch mit dazugehörigen Normalverteilungen abhängig von der vergangenen Zeit nach der Verdünnung .....	56
Abbildung 18: Regelkarte aus Abbildung 12 gefiltert nach Zugabe mit dazugehörigen Histogramm.....	58
Abbildung 19: Modellierung der Schwankung eines Trendverlaufs .....	59
Abbildung 20: Schema zur Erklärung von Konzentrationsschwankungen anhand eines Messwertverlaufes durch Kombination von Schwankungen bei Analyse, Probenentnahme sowie einem zugelassenen Trend der Messwerte infolge der Badführung (Gleichung (4-8)).	60
Abbildung 21: Schema zur Annahmewahrscheinlichkeit und Schwankungsspielraums nach [2] .....	63
Abbildung 22: vereinfachte Darstellung des Schemas zur Steuerung galvanischer Bäder bei fallendem Trendverlauf.....	65
Abbildung 23: vereinfachte Darstellung des Schemas zur Steuerung galvanischer Bäder bei Trend =0 .....	68
Abbildung 24: maximal mögliches Analysenintervall in Abhängigkeit des Trends in den Messwerte.....	69

Abbildung 25: Ishikawa-Diagramm für Maßnahmen zur Verhinderung von Konzentrationsschwankungen.....	75
Abbildung 26: Bedeutung der Grenzen in der Regelkarte zur Badführung entsprechend Arbeitsanweisung [81] .....	78
Abbildung 27: Schema der Badführung in einem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess.	82
Abbildung 28: Phosphorgehalt in der Schicht in Abhängigkeit der Anzahl seit der Verdünnung in einem elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess.....	82
Abbildung 29: Schema der Badführung mit Regelchemie.....	83
Abbildung 30: Schema der Konzentrationsbilanzierung eines galvanischen Prozessbades .....	84
Abbildung 31: Modell des Konzentrationsverlaufs mit kontinuierlicher Verschleppung und Verdünnung.....	86
Abbildung 32: Modell des Konzentrationsverlaufs mit diskreten Zugaben .....	88
Abbildung 33: Oberflächen des Lösungsraums eines dreidimensionalen Gleichungssystems.	91
Abbildung 34: Beispiel zur Funktionsweise des Simulated Annealing .....	94
Abbildung 35: Korrelation zwischen berechneter und modellierter Schichtmasse in der Validierungsphase eines Chemisch-Nickel-Prozesses .....	100
Abbildung 36: Vergleich zwischen gemessenen Phosphorgehalt in der Schicht mittel EDX im Querschliff und Ergebnisse aus der Simulation eines Chemisch-Nickel-Prozess .....	101
Abbildung 37: Zusammenhang zwischen der Verschleppung und der abgeschiedenen Masse während der Validierung und im Produktionsprozess in einem Chemisch-Nickel-Prozess...	102
Abbildung 38: Zusammenhang zwischen dem Stabilisatorverbrauch und der abgeschiedenen Masse in einem Chemisch-Nickel-Prozess .....	103
Abbildung 39: simulierter und realer Konzentrationsverlauf des Stabilisators in einem Chemisch-Nickel-Prozess .....	104
Abbildung 40: cpk-Werte des pH-Wertes gemessen am Bad für einen elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess .....	106
Abbildung 41: Phosphorgehalt in der Schicht in einen elektrolytischen Nickel-Phosphor-Prozess .....	107
Abbildung 42: Konzentrationsverlauf des Stabilisators in einem Chemisch-Nickel-Prozess	108
Abbildung 43: Prozessfähigkeit für die Badparameter, Abscheiderate und Schichtdicke in einem Chemisch-Nickel-Prozess.....	108
Abbildung 44: zeitlicher Verlauf der Anzahl Analysen und cpk-Wert über alle Prozesse einer Prozessfolge .....	110
Abbildung 45: zeitlicher Verlauf der Ausschussquote in % der Ausschussquote von 2011 (Benchmark) .....	111
Abbildung 46: Zielvorstellung der Prozesssteuerung [61].....	114

## 12 Anhang

### 12.1 Daten für den Beispielprozess eines elektrolytischen Nickelbades

Datum		Slazsä Nickel ure 32%ig		BRK Ladung	BRK Nickelchlorid- Lösung 800 g/l	BRK Salzsäure 32%	Salzsäure 16%	Ansatzvolu men	Verdünnung
tt.mm.jjjj	hh:mm:ss	g/L	mL/L	Ah	L	L	L	L	L
05.08.2015	16:00:00	0.00	0.00	546.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30.07.2015	11:26:08	0.00	183.93	18.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28.07.2015	14:12:36	58.93	172.83	0.00	3.30	2.60	0.00	0.00	0.00
23.07.2015	11:26:47	0.00	178.23	305.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21.07.2015	11:08:14	58.82	178.23	270.73	3.70	0.00	0.00	0.00	0.00
14.07.2015	12:17:51	59.17	173.81	172.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
09.07.2015	13:02:27	0.00	190.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
07.07.2015	10:30:11	60.58	186.58	509.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
02.07.2015	11:06:13	0.00	172.34	106.87	0.00	2.80	0.00	0.00	0.00
30.06.2015	09:33:32	56.35	171.85	211.86	11.30	3.20	0.00	0.00	0.00
25.06.2015	11:43:54	0.00	195.86	253.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
23.06.2015	11:15:05	60.06	181.67	271.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18.06.2015	11:38:14	0.00	181.67	147.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.06.2015	13:29:05	57.53	186.09	81.49	7.60	0.00	0.00	0.00	0.00
15.06.2015	10:53:28	0.00	0.00	99.22	185.20	108.00	0.00	610.00	0.00
15.06.2015	09:53:28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11.06.2015	12:05:30	0.00	190.02	105.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
09.06.2015	12:09:35	57.17	170.87	235.16	8.70	3.80	0.00	0.00	0.00
04.06.2015	10:10:37	0.00	190.61	130.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
02.06.2015	12:18:13	59.76	191.00	114.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28.05.2015	11:31:50	0.00	162.03	210.28	0.00	9.20	0.00	0.00	0.00
26.05.2015	14:24:09	58.90	189.04	456.44	3.40	0.00	0.00	0.00	0.00
21.05.2015	10:55:13	0.00	176.76	162.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20.05.2015	10:15:40	0.00	0.00	94.66	0.00	0.00	86.00	0.00	0.00
19.05.2015	12:08:13	59.73	183.88	216.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12.05.2015	12:58:52	58.23	165.96	365.31	5.50	6.80	0.00	0.00	0.00
07.05.2015	10:58:44	0.00	172.34	75.91	0.00	2.80	0.00	0.00	0.00
05.05.2015	10:49:33	61.17	181.52	143.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30.04.2015	10:01:00	0.00	184.91	184.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28.04.2015	12:07:24	62.39	185.11	95.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
27.04.2015	10:56:06	0.00	0.00	805.19	185.20	108.00	0.00	610.00	0.00
24.04.2015	09:08:09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	86.00	0.00	0.00

### 12.2 Messdaten Nickel in einem elektrolytischen Nickel-Phosphorprozess

Datum	Nickel	Datum	Nickel	Datum	Nickel	Datum	Nickel
tt.mm.jjjj	g/L	tt.mm.jjjj	g/L	tt.mm.jjjj	g/L	tt.mm.jjjj	g/L
06.01.2013	129.0	30.09.2013	101.2	03.06.2014	105.5	23.06.2015	91.4
08.01.2013	129.1	01.10.2013	118.6	10.06.2014	92.0	16.07.2015	134.0
15.01.2013	127.9	02.10.2013	129.0	13.06.2014	107.1	21.07.2015	128.0
29.01.2013	115.9	08.10.2013	101.1	17.06.2014	116.5	23.06.2015	91.4
14.02.2013	121.5	09.10.2013	112.7	24.06.2014	109.5	16.07.2015	134.0
21.02.2013	129.1	15.10.2013	124.2	01.07.2014	105.8	21.07.2015	128.0
06.03.2013	127.7	17.10.2013	120.7	08.07.2014	124.1	23.06.2015	91.4
08.03.2013	126.4	30.09.2013	101.2	23.07.2014	154.7		
12.03.2013	129.1	01.10.2013	118.6	29.07.2014	95.7		
18.03.2013	129.7	02.10.2013	129.0	05.08.2014	117.4		

19.03.2013	107.1	08.10.2013	101.1	12.08.2014	125.3		
21.03.2013	109.7	09.10.2013	112.7	19.08.2014	122.0		
02.04.2013	115.3	15.10.2013	124.2	26.08.2014	122.4		
09.04.2013	125.3	17.10.2013	120.7	02.09.2014	115.5		
17.04.2013	129.1	21.10.2013	119.7	09.09.2014	139.7		
22.04.2013	124.3	22.10.2013	106.2	23.09.2014	145.3		
06.05.2013	126.7	29.10.2013	115.1	30.09.2014	105.2		
07.05.2013	129.0	05.11.2013	102.6	07.10.2014	108.4		
15.05.2013	129.1	19.11.2013	111.8	14.10.2014	126.1		
27.05.2013	110.2	20.11.2013	112.0	21.10.2014	133.3		
29.05.2013	113.6	25.11.2013	113.3	28.10.2014	135.3		
30.05.2013	122.1	10.12.2013	122.1	03.11.2014	85.9		
31.05.2013	114.1	28.01.2014	132.8	18.11.2014	112.9		
05.06.2013	110.0	11.02.2014	124.4	25.11.2014	123.6		
13.06.2013	107.0	18.02.2014	125.0	04.12.2014	137.2		
18.06.2013	123.1	07.03.2014	133.0	09.12.2014	86.2		
25.06.2013	124.3	11.03.2014	111.0	16.12.2014	99.9		
03.07.2013	128.6	18.03.2014	126.0	06.01.2015	106.3		
08.07.2013	129.1	19.03.2014	120.0	13.01.2015	123.5		
25.07.2013	126.3	25.03.2014	124.0	10.02.2015	133.7		
08.08.2013	129.1	01.04.2014	127.0	24.02.2015	142.3		
08.08.2013	129.1	08.04.2014	117.0	03.03.2015	116.7		
21.08.2013	120.9	15.04.2014	130.0	17.03.2015	134.7		
03.09.2013	119.7	28.04.2014	128.0	14.04.2015	114.7		
06.09.2013	111.0	29.04.2014	120.8	28.04.2015	125.6		
09.09.2013	117.4	05.05.2014	111.7	05.05.2015	123.5		
10.09.2013	127.4	06.05.2014	118.4	12.05.2015	111.5		
16.09.2013	129.1	13.05.2014	122.6	26.05.2015	105.9		
17.09.2013	129.1	20.05.2014	116.6	02.06.2015	130.4		
24.09.2013	128.9	28.05.2014	138.3	16.06.2015	125.3		

### 12.3 Herleitung eines Modells zum Konzentrationsverlauf

$$\Delta c_{Bad} = \frac{m_{Zugaben} + m_{Dosierung} + m_{Einschleppung} + m_{Reaktion}}{V_{Bad}} - \frac{m_{Ausschleppung} + m_{Verdünnung} + m_{Reinigung}}{V_{Bad}} \quad (12-1)$$

$\Delta c_{Bad}$  – Konzentrationsänderung im Bad  
 $m_x$  – Masse der untersuchten Substanz im Vorgang x  
 $V_{Bad}$  – Volumen des Bades

$$\Delta c_{Bad} = \frac{c_{Zu} \cdot V_{Zu} + c_{Erg} \cdot V_{Dos} + v \cdot M \cdot \xi}{V_{Bad}} - \frac{V_V + V_{Verd}}{V_{Bad}} c_{Bad} \quad (12-2)$$

$V_{Zu}$  – Volumenschwankungen  
 $M$  – Molare Masse

$V_{Dos}$  – Volumen an dosierten Zugaben  
 $\xi$  – Formelumsatz der Reaktion

$V_V$  – Verschleppungsvolumen  $V_{Verd}$  – Verdünnungsvolumen  
 $c_{Zu}$  – Konzentration der untersuchten Substanz in flüssigen Zugaben  
 $c_{Erg}$  – Konzentration der untersuchten Substanz in der Ergänzungslösung Bad  
 $\nu$  – stöchiometrische Faktor der Substanz bei der Reaktion

(12-3)

Annahmen:  $m \gg 0 \rightarrow \frac{V_{Zu}}{m} = \dot{V}_{Zu} = konst.$   $\frac{\xi}{m} = \dot{\xi} = konst.$

$\frac{V_{Verd}}{m} = \dot{V}_{Verd} = konst.$   $\frac{V_{Aus}}{m} = \dot{V}_{Aus} = konst.$   $\frac{V_{Ein}}{m} = \dot{V}_{Ein} = konst.$

$$\frac{dc_{Bad}}{dm} \cdot V_{Bad} = c_{Erg} \cdot \dot{V}_{Zu} + c_{Bad} \cdot \dot{V}_{Verd} + \nu \cdot M \cdot \dot{\xi} - c_{Bad} \cdot \dot{V}_{Aus} - c_{Vor} \cdot \dot{V}_{Ein} \quad (12-4)$$

## 12.4 Beispiel eines Gleichungssystems

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} c_{0,1} \\ c_{0,2} \\ c_{0,3} \end{pmatrix} \cdot e^{-\frac{V_V \cdot m}{V_{Bad}}} + \begin{pmatrix} M_1 & 0 & 0 \\ 0 & M_2 & 0 \\ 0 & 0 & M_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_{1,A} & v_{1,B} \\ v_{2,A} & v_{2,B} \\ v_{3,A} & v_{3,B} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \xi_A \\ \xi_B \end{pmatrix} \frac{\left(1 - e^{-\frac{V_V \cdot m}{V_{Bad}}}\right)}{V_V} \\ &+ \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{1,B} \\ c_{2,A} & c_{2,B} \\ c_{3,A} & c_{3,B} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_A \\ V_B \end{pmatrix} \frac{\left(1 - e^{-\frac{V_V \cdot m}{V_{Bad}}}\right)}{V_V} + \sum_i \begin{pmatrix} c_{1,C} & c_{1,D} \\ c_{2,C} & c_{2,D} \\ c_{3,C} & c_{3,D} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_{C,i} \\ V_{D,i} \end{pmatrix} \frac{e^{-\frac{V_V}{V_{Bad}} \cdot (m-m_i)}}{V_{Bad}} \cdot H(m - m_i) \\ &+ \sum_j \frac{V_{Verd,j}}{V_{Bad}} \cdot \begin{pmatrix} c_1(m_j) \\ c_2(m_j) \\ c_3(m_j) \end{pmatrix} \cdot e^{-\frac{V_{Aus}}{V_{Bad}} \cdot (m-m_j)} \cdot H(m - m_j) \end{aligned}$$

## 12.5 Iterationsalgorithmus

Sub Optimierung()

Application.DisplayAlerts = False

Application.Calculation = xlCalculationManual

BRK = ActiveSheet.Name

Set Variablen = ActiveSheet.Names("Variablen").RefersToRange

Set Zielwerte = ActiveSheet.Names("Zielwerte").RefersToRange

Set Zielwert\_gesamt = ActiveSheet.Names("Zielwert").RefersToRange

Set Kennzahlen = ActiveSheet.Names("Kennzahlen").RefersToRange

Set Kennzahlen\_obereGrenze = ActiveSheet.Names("Kennzahlen\_obereGrenze").RefersToRange

Set Kennzahlen\_untereGrenze = ActiveSheet.Names("Kennzahlen\_untereGrenze").RefersToRange

Sheets("Deckblatt").Select

```
For i = 1 To Range("TransferbereichNach").Rows.Count
  If Range("TransferbereichNach").Cells(i, -1).Value = "Reaktionsmatrix Edukte" Then
    Berechnungsbereich = Split(Range("TransferbereichNach").Cells(i, 1), "$")(2)
  ElseIf Range("TransferbereichNach").Cells(i, -1).Value = "Variablen" Then
    Berechnungsbereich = Berechnungsbereich & Split(Range("TransferbereichNach").Cells(i, 1), "$")(4) + 1
  End If
Next i
```

```
Sheets(BRK).Activate
```

```
'Set Startbed = ActiveSheet.Names("Startbed").RefersToRange
'Variablen.Value = ActiveSheet.Names("Startbed").RefersToRange.Value
C: Anzahl_Variablen = Variablen.Columns.Count
  Anzahl_Zielwerte = Zielwerte.Columns.Count
  ActiveSheet.Calculate
  Zielwerte_alt = Zielwerte.Value
  Zielwert_gesamt_alt = Zielwert_gesamt
  ReDim Variablen_abgeschlossen(Anzahl_Variablen)
  Application.Calculation = xlCalculationManual
```

```
For m = 1 To Anzahl_Variablen
  ReDim Zusammenhänge(0 To Anzahl_Variablen, 1 To Anzahl_Zielwerte)
```

```
  For i = 1 To Anzahl_Variablen
    If Variablen(i) = 0 Then
      Variablen_abgeschlossen(i) = 1
    End If
  Next i
```

```
  For i = 1 To Anzahl_Variablen
    Variablen(i).Value = Variablen(i) * 1.0001
    ActiveSheet.Rows(Berechnungsbereich).Calculate
    For j = 1 To Anzahl_Zielwerte
      Zusammenhänge(i, j) = Zielwerte(1, j) - Zielwerte_alt(1, j)
      If Abs(Zusammenhänge(i, j)) > 1 * 10 ^ -10 And Variablen_abgeschlossen(i) <> 1 Then
        Zusammenhänge(0, j) = Zusammenhänge(0, j) + 1
      Else: Zusammenhänge(i, j) = 0
      End If
    Next j
```

```
    Zielwerte_alt = Zielwerte.Value
  Next i
```

```
k = 0
Variable = 0
ReDim Zielwerte_Variable(Anzahl_Zielwerte)
```

```
For j = 1 To Anzahl_Zielwerte
  If Zusammenhänge(0, j) = 1 Then
    For i = 1 To Anzahl_Variablen
      If Zusammenhänge(i, j) <> 0 And Variablen_abgeschlossen(i) <> 1 Then
        Variable = i
        Zielwerte_Variable(0) = j
        Zielwert = Zielwerte(1, j)
        Gradient = Zusammenhänge(i, j)
      End If
    Next i
  Exit For
End If
Next j

If Zielwert_gesamt_alt = Zielwert_gesamt And ActiveSheet.Names("Variablen").RefersToRange.Cells(1,
i).Value = 1.0001 Then
  For i = 1 To Anzahl_Variablen
    If Variablen(i) <> 0 Then
      ActiveSheet.Names("Variablen").RefersToRange.Cells(1, i).Value = 1
    End If
  Next i
  GoTo C
End If

For j = Zielwerte_Variable(0) + 1 To Anzahl_Zielwerte
  If Zusammenhänge(Variable, j) <> 0 And Zusammenhänge(0, j) = 1 Then
    k = k + 1
    Zielwerte_Variable(k) = j
  End If
Next j

ReDim Preserve Zielwerte_Variable(k)

If Variable = 0 Then Exit For

For Iteration = 1 To 20

  Zielwert = 0
  Gradient = 0

  For j = 0 To k
    Zielwert = Zielwert + Zielwerte(1, Zielwerte_Variable(j))
  Next j
  Zielwerte_alt = Zielwerte
  Variablen(Variable).Value = Variablen(Variable) * 1.0001
  ActiveSheet.Rows(Berechnungsbereich).Calculate
```

```
For j = 0 To k
Gradient = Gradient + Zielwerte(1, Zielwerte_Variable(j)) - Zielwerte_alt(1, Zielwerte_Variable(j))
Next j
If Gradient = 0 Then Exit For
Variablen(Variable).Value = Variablen(Variable) - Zielwert * Variablen(Variable) * 0.0001 / Gradient
ActiveSheet.Rows(Berechnungsbereich).Calculate

Next Iteration

For j = 0 To k
Zusammenhänge(0, Zielwerte_Variable(j)) = 0
Next j

Variablen_abgeschlossen(Variable) = 1
Next m

If Zielwert_gesamt < 0.01 Then GoTo A

Temperatur = 2000
Änderung_Nachbar_fest = 0.5
Energie = 10000
Temperatur_Änderung = 1
ActiveSheet.Rows(Berechnungsbereich).Calculate
Zielwert_alt = Zielwert_gesamt

Änderung_Nachbar = Änderung_Nachbar_fest
For i = 1 To Anzahl_Variablen
If Variablen(i) <> 0 Then
Variablen_abgeschlossen(i) = 0
End If
Next i

Do
Startzeit = Time
Temperatur = Temperatur - Temperatur_Änderung
Variablen_alt = Variablen.Value
For Iteration = 1 To 10
For i = 1 To Anzahl_Variablen
If Variablen_abgeschlossen(i) <> 1 Then
If Variablen(i) < 0 Then
Variablen(i) = Variablen(i) + Rnd * Änderung_Nachbar * (1 + 10 ^ ((Log(Abs(Variablen(i))) /
Log(10)) \ 1))
Else
Variablen(i) = Variablen(i) + (Rnd - 0.5) * Änderung_Nachbar * (1 + 10 ^ ((Log(Abs(Variablen(i))) /
Log(10)) \ 1))
Randomize
```

```
End If
End If
Next i
ActiveSheet.Rows(Berechnungsbereich).Calculate
On Error Resume Next
Konstante = Exp(-(Zielwert_alt - Zielwert_gesamt) * Energie / Temperatur)
If Rnd > Konstante - 1 Then 'logarithmierter Arrhenius-Ansatz
    For j = 1 To Kennzahlen.Columns.Count
        If Kennzahlen_obereGrenze.Cells(1, j) <> "" And (Kennzahlen.Cells(1, j) < Kennzahlen_
len_untereGrenze.Cells(1, j) Or Kennzahlen.Cells(1, j) > Kennzahlen_obereGrenze.Cells(1, j)) Then
            GoTo B
        End If
    Next j
    Zielwert_alt = Zielwert_gesamt
    Temperatur = Temperatur - Temperatur_Änderung
    Variablen_alt = Variablen.Value
    If Zielwert_gesamt < 0.01 Then
        GoTo A
    End If
Else
B:    Variablen.Value = Variablen_alt
    End If
    Next Iteration

Variablen.Value = Variablen_alt
'ActiveSheet.Range(Zielwert_gesamt.Address).Offset(0, 1).Value = Zielwert_alt
If Temperatur < 1500 Then Änderung_Nachbar = Änderung_Nachbar_fest / 10
If Temperatur < 1000 Then Änderung_Nachbar = Änderung_Nachbar_fest / 20
If Temperatur < 500 Then Änderung_Nachbar = Änderung_Nachbar_fest / 50

Application.StatusBar = (Time - Startzeit) * 60 * 60
Loop Until Temperatur < 10

A: Application.DisplayAlerts = True
    Application.Calculation = xlCalculationAutomatic

End Sub
```

## 12.6 Herleitung des maximalen Analysenintervalls

$$n \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A \leq OEG - UEG = OFG - 3 \cdot c_{pk}^0 \left( \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) \right) - UFG - 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma(c) - \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A \quad (12-5)$$

$$n \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A \leq OEG - UEG = OFG - 3 \cdot c_{pk}^0 \left( \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) \right) - UFG - 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma(c) - \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A \quad (12-6)$$

$$\begin{aligned} & n \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A + 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot t \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) - \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A \leq OEG - UEG \\ = & OFG - 3 \cdot c_{pk}^0 \left( \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) \right) - UFG - 3 \cdot c_{pk}^0 \left( \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) \right) \end{aligned} \quad (12-7)$$

$t = (n + 1)t_A$  Prozessschwankung bei der n-Analyse

$$\left( \frac{\Delta c}{\Delta t} t_A + 3 \cdot c_{pk}^0 \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \right) (n + 1)t_A \leq OEG - UEG = OFG - UFG - 6 \cdot c_{pk}^0 \left( \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) \right) \quad (12-8)$$

$$t_A \leq \frac{OFG - UFG - 6 \cdot c_{pk}^0 \left( \sigma(c_0) + \frac{2c_0}{V} \sigma(V) \right)}{(n + 1) \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} + 3 \cdot c_{pk}^0 \cdot \sigma \left( \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \right)} \quad (12-9)$$

## 12.7 Berechnung der Kennwerte für Badführung nach Six Sigma

Ablauf	Erläuterungen, Vorgabe-, Nachweisdokumente	Zuständig
<b>Input</b>	<b>Messpunkt mit unzureichendem cpk-Wert, BRK-Statistik</b>	
<b>Kennwerte</b>	Toleranzbreite, Sollwert, Badvolumen aus <a href="#">Badregelkarte</a> Gesamtstreuung aus <a href="#">BRK-Statistik</a>	
<b>CP-Wert &gt; Ziel-CPK</b> ↓ Nein/ Ja →	$c_p = \frac{T}{6 \cdot \sigma(MP)}$ <p><b>Prozess fähig aber nicht zentriert</b></p> <p>Fehlergrenzen oder Sollwerte anpassen</p> $\text{Grenzen(neu)} = \text{Grenzen(alt)} + \bar{x} - \frac{OFG + UFG}{2}$ $\text{Sollwert(neu)} = \text{Sollwert(alt)} + \bar{x} - \frac{OFG + UFG}{2}$	VT
<b>Standardabweichung Analyse</b>	Ermittlung $\sigma(c_0)$ aus <a href="#">GPL( Anlage 32225)</a>	VT
<b>Standardabweichung Volumen</b>	Ermittlung oder Abschätzung anhand Infrastruktur	VT
<b>Bewertung Analyseschwankungen</b> ↓ Ja/ Nein →	$\sigma(c_0) = \frac{\frac{T \cdot V_{Bad}}{3 \cdot c_{pk}} - c_0 \cdot \sigma(V)}{V_{Bad}}$ <p>Analysen verbessern, Streuung verkleinern</p>	VT Labor
<b>durchschnittliche Änderung des Messpunktes/Tag</b> <b>Standardabweichung Prozess</b>	Messpunkthistorie aus <a href="#">Badregelkarte</a> Messpunkt nach <b>Datum mit Korrekturen</b> filtern, (Neuansätze, Verdünnungen, Störfälle herausnehmen), $\dot{m} = (\text{Korrekturwert} - \text{Mittelwert der gefilterten Werte})/\text{Analysenintervall}$ $\sigma(\dot{m})$ Abschätzung anhand Verbrauch/Produktion	VT
<b>Analysenintervall t</b>	Analysenintervall t anhand <a href="#">Analysenplan</a> Abschätzen Standardabweichung Probeentnahme $\sigma(t)$	VT
<b>maximales Analysenintervall</b>	$t_{\max} = \frac{\frac{T \cdot V_{Bad}}{3 \cdot c_{pk}} - V_{Bad} \cdot \sigma(c_0) - c_0 \cdot \sigma(V) - \dot{m} \cdot \sigma(t)}{\sigma(\dot{m}) + \frac{\dot{m}}{V_{Bad}} \sigma(V)}$	VT
<b>t &lt; t<sub>max</sub></b> ↓ Ja/ Nein →	Analysenintervall verringern	VT/Labor
<b>Verringerung Gesamtstandardabweichung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bessere Niveaueinstellung</li> <li>• gleichmäßige Badbelastung</li> <li>• regelmäßige Probenentnahme</li> <li>• Einführung Regelkorrektur</li> <li>• Erhöhung des Badvolumens</li> <li>• Verringerung der Badbelastung</li> </ul>	VT
<b>CPK-Ist</b>	nach 10-fachen Analysenintervall/1Monat <a href="#">Badregelkartenstatistik Auswertung</a>	
<b>CPK-Ist &gt; CPK-Ziel</b> ← Nein / ↓ Ja		VT
<b>Output</b>	<b>Messpunkt mit cpk im Zielbereich</b>	

## 12.8 Daten aus Validierung und Produktion eines Chemisch-Nickel-Prozesses

Datum	Gesamt- abscheidung	Phosphorab- scheidung	Wasser- stoffentwick- lung	Abbau Kom- plexer	Einbau Stabilisator	Verschlep- pung	Fehler
tt.mm.jjjj	kg	kg	kg	%	L	L	l
23.02.2015	10.41	1.37	0.63	19.58	1.27	142.15	12.6%
28.01.2015	8.09	0.95	0.51	16.31	0.54	62.77	8.8%
07.01.2015	2.52	0.24	0.14	0.01	0.41	86.61	17.4%
15.12.2014	1.99	0.19	0.17	1.18	0.19	26.86	9.2%
27.11.2014	30.15	2.65	2.10	2.77	5.99	587.86	22.1%
29.09.2014	21.85	3.10	1.44	14.01	4.22	404.28	19.5%
09.07.2014	2.26	0.34	0.13	0.91	0.82	0.28	10.1%
03.07.2014	2.06	0.23	0.13	8.76	0.20	0.05	2.1%
23.06.2014	20.73	2.07	1.46	47.95	2.92	353.30	23.7%
28.03.2014	3.40	0.39	0.19	2.53	0.75	0.52	2.3%
25.03.2014	12.74	1.12	0.83	31.01	1.98	23.15	2.3%

### **13 Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Bund und Herrn Dr. Johannes Herrmann bedanken, da sie mir die Möglichkeit gegeben haben zu promovieren. Beide haben mich jederzeit unterstützt und motiviert meine Arbeit abzuschließen. Als externer Doktorand konnte ich vom Wissen am Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik profitieren und gleichzeitig praktische Erfahrung bei der Collini AG sammeln. Herzlichen Dank dafür.

Ebenso möchte ich mich beim Vorstand und den Geschäftsführern von Collini bedanken, die eine Stelle für externe Doktoranden geschaffen haben. Mein Dank gilt weiterhin allen Kollegen der Collini AG in Dübendorf und Biel für die Unterstützung bei der Aufnahme von Daten und der Umsetzung meiner Ideen.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Christian Ernst bedanken für die Korrektur der Entwürfe meiner Arbeit und als mahnende Stimme im Hintergrund.

Nicht zuletzt möchte ich auch meiner Familie danken, die mich während der gesamten Zeit unterstützt hat und viel Geduld aufgebracht hat.

### **Erklärung gemäß Anlage 1 der Promotionsordnung**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Bund, Diskussion der Vorgehensweise und Ergebnisse sowie Korrektur der Dissertation
2. Dr. Johannes Herrmann, Diskussion der Vorgehensweise und Ergebnisse sowie Korrektur der Dissertation
3. Dr. Christian Ernst, Korrektur der Dissertation

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Rümlang, 12.02.2019

Christoph Baumer