(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 045 970**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.01.85**

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 D 21/12**

(21) Anmeldenummer: **81106263.7**

(22) Anmeldetag: **11.08.81**

(54) **Verfahren zur Bestimmung der Stromausbeute bei galvanischen Bädern.**

(30) Priorität: **13.08.80 DE 3030664**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.02.82 Patentblatt 82/7**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **16.01.85 Patentblatt 85/3**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE FR GB IT LU NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:
Das Buch "GALVANOTECHNIK" W. von PFANHAUSER, Band I, Leipzig 1941, Akademische Verlagsgesellschaft, Seiten 18-20

(73) Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft, Berlin und München Wittelsbacherplatz 2, D-8000 München 2 (DE)**

(72) Erfinder: **Vangaever, Frank, Dr., Park de rode Poort 99, B-8200 Brugge (BE)**
Erfinder: **Vanhumbeeck, Jacky, Dr., Abdijbekestraat 73, B-8200 Brugge (BE)**

EP 0 045 970 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung der Stromausbeute und ggf. zur Ermittlung der Streuung bei galvanischen Bädern, gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bei der Metallabscheidung führen Schwankungen in der Stromausbeute zu Schwankungen in der Schichtdicke, vor allem, wenn beim Abscheidungsprozess lediglich nach Stromdichte und Expositionszeit (Ampèrestundenzahl) gearbeitet wird. Die Stromausbeute ist nicht nur vom Gehalt der Badkomponenten sondern auch von einer ganzen Reihe von Einflussgrössen abhängig, die nicht mit den üblichen analytischen Verfahren erfassbar sind. Daher sind reine Ampèrestundenzahlen und die übliche analytische Überwachung des Bades keine ausreichenden Kriterien für die Konstanthaltung der Schichtdicke. Für die Konstanthaltung einer bestimmten Schichtdicke ist vielmehr das Produkt $i \times t \times \eta$ massgebend, wobei i den Strom (bzw. die Stromdichte), t die Expositionszeit und η die Stromausbeute bedeuten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Bestimmung der Stromausbeute bei einem galvanischen Bad zu schaffen. Insbesondere die automatische Bestimmung der Stromausbeute in Verbindung mit einer entsprechenden Regelung ermöglicht das Einhalten von konstanten Schichtdicken, insbesondere bei galvanischen Durchlaufanlagen.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass die auf der rotierenden Scheibenelektrode abgeschiedene Schicht mit Hilfe einer geeigneten Elektrolytlösung unter Umpolung der Gleichspannung bei konstantem Strom i_a und in einer zu ermittelnden Zeit t_a anodisch abgetragen wird und dass die Stromausbeute η_k nach der Formel

$$\eta_k = \frac{i_a \times t_a \times \eta_a}{i_k \times t_k}$$

berechnet wird, worin η_a die Stromausbeute des anodischen Abtragens bedeutet.

Vorzugsweise wird die Zeit zum anodischen Abtragen des abgeschiedenen Metalls aus der Potential-Zeit-Kurve ermittelt. Hierbei wird zur Aufnahme der Potential-Zeit-Kurve das Potential zwischen rotierender Scheibenelektrode und einer Bezugselektrode erfasst, welche eine konstante Spannung aufweist.

Zur Ermittlung der Streuung wird die Zeit zum anodischen Abtragen durch mindestens zwei Messungen mit verschiedenen Abständen zwischen der rotierenden Scheibenelektrode und der Gegenelektrode ermittelt.

Vorzugsweise erfolgt die Steuerung sämtlicher für die automatische Durchführung des Verfahrens erforderlichen Bauteile und/oder die Messwertverarbeitung von einer Prozesssteuerschaltung.

Anhand der Zeichnung wird das erfindungsgemässe Verfahren näher erläutert. Die Zeichnung zeigt eine Anordnung zum automatischen Messen der Stromausbeute im Prinzip.

Mit I ist ein Prozessteil bezeichnet, der ein galvanisches Bad 1 als wesentlichsten Teil enthält, in welchem sich der Prozesselektrolyt befindet. Es ist angenommen, dass es sich bei dem galvanischen Bad um eine galvanische Durchlaufanlage handelt. Durch die mit 3 und 4 bezeichneten Kästchen soll angedeutet werden, dass zur Erzielung einer bestimmten Schichtdicke eine definierte Stromdichte (bzw. Strom) und eine bestimmte Bandgeschwindigkeit vorgebbar sind, wie durch einen gestrichelten Pfeil 5 angedeutet ist. Derartige Anlagen sind an sich bekannt und bilden nicht Gegenstand dieser Erfindung.

Mit II ist ein Messteil zur Erfassung der für die Bestimmung der Stromausbeute massgebenden Grössen bezeichnet. Er enthält eine thermostatisierte Messzelle 6, der mit Hilfe einer Dosierspritze 7 über ein Ventil 8 und eine Leitung 9 eine definierte Menge Elektrolytlösung aus dem galvanischen Bad 1 zuführbar ist.

Die Messzelle 7 weist als Arbeitselektrode eine rotierende Scheibenelektrode 10, eine dieser gegenüberstehende Gegenelektrode 11 und eine Bezugselektrode 12 auf. Die Scheibenelektrode 10 trägt am unteren Ende eine Metallscheibe 13, die der Gegenelektrode 11 gegenübersteht. Die Bezugselektrode 12 ist herkömmlicher Art und kann beispielsweise eine Kalomel-, Ag- oder AgCL-Elektrode sein. Die Gegenelektrode 11 kann beispielsweise ein platiniertes Titanblech sein, bzw. sie ist dem jeweiligen Messproblem angepasst, wie auch die Metallscheibe 13 der Scheibenelektrode 10. Mit 14 ist der elektromotorische Antrieb der rotierenden Scheibenelektrode 10 bezeichnet, der über Leitungen 15 und 16 mit einem Elektronikteil III in Verbindung steht, wie weiter unten noch näher beschrieben wird.

Am unteren Ende der Messzelle 6 befindet sich ein vorzugsweise automatisch betätigbarer Dreiwegehahn 17, an dem eine Rohrleitung 18 angeschlossen ist, die beispielsweise zu einem Abfallbehälter führt. Ein weiterer Ausgang des Dreiwegehahns 18 ist über eine Rohrleitung 19 mit dem galvanischen Bad 1 verbunden, damit die in der Messzelle 6 befindliche Badprobe in das galvanische Bad 1 zurückgeführt werden kann, was insbesondere bei Verwendung eines Edelmetall-Elektrolyten von Bedeutung ist.

Mit 20 ist ein Elektrolytbehälter bezeichnet, in dem sich eine geeignete Elektrolytlösung befindet, die mit Hilfe einer Dosierspritze 21 über eine Rohrleitung 22 ebenfalls der Messzelle 6 zugeführt werden kann. Ferner kann über eine Rohrleitung 23 und Ventil 24 der Messzelle 6 Wasser oder eine andere Flüssigkeit zum Spülen und Reinigen zugeführt werden.

Der Elektronikteil III enthält einen Steuerungsteil 25, für die rotierende Scheibenelektrode 10, dessen Ausgang Ant mit dem gleich bezeichneten Anschluss der Leitung 15 in Verbindung steht. Über den Steuerungsteil 25 kann die Drehgeschwindigkeit der Scheibenelektrode 10 vorgegeben werden. Mit 26 ist ein Potentiograph bezeichnet, der zur Aufnahme der Potential-Zeit-

Kurve dient. Die mit AE und BE bezeichneten Ausgänge des Potentiographen 26 sind mit den entsprechend bezeichneten Anschlüssen AE und BE der Arbeitselektrode 10 bzw. der Bezugselektrode 12 verbunden.

Die Scheibenelektrode 10 und die Gegenelektrode 11 liegen in einem Stromkreis, der von einer Stromquelle 27 mit konstantem Strom versorgt werden kann. Die Ausgänge AE und GE der Stromquelle 27 sind mit den entsprechend bezeichneten Anschlüssen der Scheibenelektrode 10 bzw. dfer Gegenelektrode 11 verbunden.

Schliesslich enthält der Elektronikteil III noch eine Prozesssteuerschaltung 28 mit einem Mikroprozessor 29 sowie einem Bedienfeld 30. Ferner ist die ganze Anlage mit einer Regelung 31 ausgestattet. So kann beispielsweise die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode 10 der gewünschten Stromdichte, d.h. dem zur untersuchenden Elektrolyten von dem Mikroprozessor 29 eingestellt und gesteuert werden. Ferner kann der ganze Ablauf des Messvorgangs und die Regelung der Stromdichte und der Bandgeschwindigkeit des galvanischen Bades von dem selben Mikroprozessor 29 gesteuert sein.

Der Messzyklus besteht aus folgenden Schritten: Mit Hilfe der Dosierspritze 7 wird eine definierte Menge Elektrolytlösung dem galvanischen Bad 1 entnommen und diese Badprobe in die thermostatisierte Messzelle 6 eingebracht. Hierbei wird die Temperatur in der Messzelle beim Abscheiden gleich der Temperatur in dem galvanischen Bad 1 gehalten.

Mit einem konstanten Strom i_k (bzw. Stromdichte j_k), der möglichst genau der Stromdichte in dem galvanischen Bad 1 entspricht, wird während einer vorgegebenen Zeit t_k Metall abgeschieden. Das Produkt $i_k \times t_k$ entspricht der zugeführten Elektrizitätsmenge (Ampèrestundenzahl). In der Praxis wird jedoch nur ein Teil η_k von dieser gesamten Elektrizitätsmenge für die eigentliche Metallabscheidung verbraucht; daher ist die Grösse η_k die für den vorliegenden Prozess gesuchte Stromausbeute.

Die Aussagekraft der automatischen Bestimmung der Stromausbeute in der Messzelle 6 wird desto grösser sein je genauer der Prozessablauf im galvanischen Bad 1 in der Messzelle 6 simuliert wird.

Um grosse Stromdichten in der Messzelle verwenden zu können, wie sie z.B. in Durchlaufanlagen üblich sind, wird zur Steigerung und Konstanthaltung des Stofftransportes die rotierende Arbeitselektrode 10 eingesetzt. Die Einstellung der entsprechenden Drehgeschwindigkeit der Scheibenelektrode und der Stromdichte j_k werden von dem Mikroprozessor 29 gesteuert. Sobald die eingestellte Elektrolyse-Zeit t_k erreicht ist, wird der Strom abgeschaltet und die Badprobe aus der Messzelle 6 über den Dreiwegehahn 17 und Leitung 19 wieder dem galvansichen Bad 1 zugeführt. Anschliessend wird von der Prozesssteuerung 28 über Ventil 24 die Messzelle 6 mit Wasser gespült und dieses über Leitung 18 abgeleitet.

Danach wird mit Hilfe der Dosierspritze 21 eine definierte Menge Elektrolytlösung aus dem Elektrolytbehälter 22 in die Messzelle 6 eingebracht. Diese Elektrolytlösung wird dem Metallniederschlag angepasst; sie soll jedoch eine konstante, möglichst 100%ige Stromausbeute beim Abtragen des auf der Metallscheibe 13 der Scheibenelektrode 10 abgeschiedenen Metalls ermöglichen. Die Potentiale an der Scheibenelektrode 10 und an der Gegenelektrode 11 werden umgepolt, wobei mit Hilfe des Mikroprozessors 29 der anodische Strom i_a und die zum Abtragen optimale Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode 10 eingestellt werden. Während des anodischen Abtragens wird die Temperatur ebenfalls konstant gehalten. Sie kann aus verfahrenstechnischen Gründen niedriger gehalten werden, um z.B. Dampfbildung zu vermeiden.

Zur Aufnahme der Potential-Zeit-Kurve werden die Potential-Zeitdaten laufend im Mikroprozessor 29 eingespeichert und daraus der Endpunkt ermittelt. Mit Hilfe des Potentiographen 26 kann der Potentialverlauf zwischen Scheibenelektrode 10 und Bezugselektrode 12 während der Abtragung aufgenommen werden. Der Endpunkt der Metallabtragung ergibt die Zeit t_a und wird in der Potential-Zeit-Kurve durch eine starke Potentialänderung angezeigt. Nach Bestimmung des Endpunktes wird veranlasst, dass die Stromzufuhr zu den Elektroden abgeschaltet wird; danach wird die Messzelle entleert und gespült und für eine neue Messung vorbereitet.

Unter Umständen muss die Scheibenelektrode von restlichen Abscheidungen gereinigt werden. Hierzu wird eine entsprechende andere Flüssigkeit verwendet.

Die zum Abtragen benötigte Elektrizitätsmenge ist gleich $i_a \times t_a \times \eta_a$, wobei η_a die anodische Stromausbeute ist. Durch geeignete Wahl der Elektrolytlösung kann die anodische Stromausbeute $\eta_a = 1$ gehalten werden. Die Stromausbeute kann nun mit Hilfe des Mikroprozessors 29 auf folgende Weise berechnet werden:

$$\eta_k = \frac{i_a \times t_a \times \eta_a}{i_k \times t_k}$$

Dieser Wert kann zusammen mit der eingestellten Stromdichte und Rotationsgeschwindigkeit protokolliert werden. Vorzugsweise wird die Stromdichte im galvanischen Bad und/oder die Expositionszeit in Abhängigkeit von der Stromausbeute (η_k) geregelt.

Die Auswertung der Potential-Zeit-Kurve zur Bestimmung von t_a kann in an sich bekannter Weise vorgenommen werden, beispielsweise durch den Schnittpunkt von Geraden durch lineare Abschnitte der Kurve oder einen Wendepunkt bei S-förmigem Kurvenverlauf.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren kann auch die Streuung eines Elektrolyten bestimmt werden. Unter der Streuung versteht man die an einem zu galvanisierenden Teil auftretende schwankende Schichtdicke, wenn die Entfernung zwischen der Oberfläche des Teiles und der An-

ode nicht gleich ist. Zur Ermittlung der Streuung sind gemäss einem weiteren Merkmal mindestens zwei Messungen mit verschiedenen Abständen zwischen der rotierenden Scheibenelektrode 10 und der Gegenelektrode 11 vorzunehmen. Vorzugsweise werden zur Ermittlung der Streuung zwei voneinander unabhängige Messzellen mit unterschiedlichen Abständen zwischen der rotierenden Scheibenelektrode (10) und der Gegenelektrode (11) verwendet. Daraus werden zwei η_k-Werte errechnet; das Verhältnis dieser beiden Werte ist ein Mass für die Streuung.

Vorzugsweise wird zur Ermittlung der Streuung im obengenannten Zweizellensystem oder in einer einzigen Zelle, eine rotierende Scheibenelektrode verwendet, welche am unteren Ende mehrere geeignete Metallscheiben trägt, z.B. 2 für die Ring-Scheibe Elektrode und 3 für eine gespaltete Ring-Scheibe Elektrode (d.h. die sog. Split-ring-disc electrode).

Daraus werden zwei oder mehrere η_k-Werte errechnet; das Verhältnis dieser Werte ist ein Mass für die Streuung.

Das erfindungsgemässe Messprinzip ist nicht beschränkt auf das Gleichspannungsverfahren, sondern kann z.B. auch für die Pulsabscheidung eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Stromausbeute und ggf. zur Ermittlung der Streuung bei galvanischen Bädern, wobei dem galvanischen Bad (1) eine Badprobe entnommen wird und aus dieser in einer Messzelle (6) unter dem Einfluss einer negativen Gleichspannung bei konstantem Strom (i_k) während einer vorgegebenen Zeit (t_k) auf einer rotierenden Scheibenelektrode (10) Metall abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, dass die auf der rotierenden Scheibenelektrode (10) abgeschiedene Schicht mit Hilfe einer geeigneten Elektrolytlösung unter Umpolung der Gleichspannung bei konstantem Strom (i_a) und in einer zu ermittelnden Zeit (t_a) anodisch abgetragen wird, und dass die Stromausbeute (η_k) nach der Formel

$$\eta_k = \frac{i_a \times t_a \times \eta_a}{i_k \times t_k}$$

berechnet wird, worin η_a die Stromausbeute des anodischen Abtragens bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeit (t_a) zum anodischen Abtragen des abgeschiedenen Metalls aus der Potential-Zeit-Kurve ermittelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeit (t_a) des anodischen Abtragens des abgeschiedenen Metalls aus der Potentialänderung der Potential-Zeit-Kurve ermittelt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zum anodischen Abtragen eine Elektrolytlösung verwendet wird, die eine konstante Stromausbeute ergibt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zum anodischen Abtragen eine Elektrolytlösung verwendet wird, die eine konstante Stromausbeute von 100% ergibt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom (i_k) so gewählt wird, dass die Stromdichte in der Messzelle (6) etwa der Stromdichte in dem galvanischen Bad (1) entspricht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Messzelle (6) beim Abscheiden gleich der Temperatur im galvanischen Bad (1) gehalten wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Messzelle (6) während des anodischen Abtragens konstant gehalten wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom (i_k) und die Drehgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode (10) in Abhängigkeit von den Bedingungen der galvanischen Abscheidung im galvanischen Bad (1) eingestellt und/oder gesteuert werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte im galvanischen Bad (1) und/oder die Expositionszeit in Abhängigkeit von der Stromausbeute (η_k) geregelt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass nach Abschluss der Metallabscheidung und/oder am Ende der Messung die Messzelle (6) mit einer Spülflüssigkeit gereinigt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur chemischen Reinigung der rotierenden Scheibenelektrode (10) eine entsprechende Spülflüssigkeit verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die konstanten Ströme (i_k) und (i_a) über die rotierende Scheibenelektrode (10) und einer dieser gegenüberstehenden Gegenelektrode (11) geführt sind und dass zur Aufnahme der Potential-Zeit-Kurve das Potential zwischen rotierender Elektrode (10) und einer Bezugselektrode (12) erfasst wird, welche eine konstante Spannung aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Metallscheibe (13) der rotierenden Scheibenelektrode (10) und/oder die Metallart der Gegenelektrode (11) dem galvanischen Bad (1) angepasst sind.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zur Ermittlung der Streuung die Zeit (t_a) zum anodischen Abtragen durch mindestens zwei Messungen mit verschiedenen Abständen zwischen der rotierenden Scheibenelektrode (10) und der Gegenelektrode (11) ermittelt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zur Ermittlung der Streuung mindestens zwei Messzellen mit unterschiedlichen Abständen zwischen der rotierenden Schei-

benelektrode (10) und der Gegenelektrode verwendet werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung sämtlicher für die automatische Durchführung des Verfahrens erforderlichen Bauteile und/oder die Messwertverarbeitung von einer Prozesssteuerschaltung (28) erfolgt.

Claims

1. A method of determining the current efficiency, and, if necessary, ascertaining the variation, in electro-plating baths, in which a bath sample is taken from the electro-plating bath (1) and under the influence of a negative direct voltage at constant current (i_k) during a predetermined time (t_k), metal is deposited from said bath sample on to a rotating disc electrode (10) in a measuring cell (6), characterised in that with the aid of a suitable electrolytic solution whilst reversing the polarity of the direct voltage, the layer deposited on the rotating disc electrode (10), is anodically removed at constant current (i_a) and in a time (t_a) which is to be determined; and that the current efficiency (η_k) is calculated in accordance with the formula

$$\eta_k = \frac{i_a \times t_a \times \eta_a}{i_k \times t_k}$$

where η_a represents the current efficiency of the anodic removal.

2. A method according to Claim 1, characterised in that the time (t_a) for the anodic removal of the deposited metal is determined from the potential-time curve.

3. A method according to Claim 2, characterised in that the time (t_a) of the anodic removal of the deposited metal is determined from the change in potential of the potential-time curve.

4. A method according to one of Claims 1 to 3, characterised in that for the anodic removal, an electrolytic solution is used which results in a constant current efficiency.

5. A method according to Claim 4, characterised in that for the anodic separation, an electrolytic solution is used which results in a constant current efficiency of 100%.

6. A method according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the current (i_k) is so selected that the current density in the measuring cell (6) corresponds approximately to the current density in the electro-plating bath (1).

7. A method according to one of Claims 1 to 6, characterised in that, during the deposition, the temperature in the measuring cell (6) is held the same as the temperature in the electro-plating bath (1).

8. A method according to one of Claims 1 to 7, characterised in that, during the anodic removal, the temperature in the measuring cell (6) is held constant.

9. A method according to one of Claims 1 to 8, characterised in that the current (i_k) and the speed of rotation of the rotating disc electrode (10) are adjusted and/or controlled in dependence upon the electrolytic deposition conditions in the electro-plating bath (1).

10. A method according to one of Claims 1 to 9, characterised in that the current density in the electro-plating bath (1), and/or the exposure time, are regulated in dependence upon the current efficiency (η_k).

11. A method according to one of Claims 1 to 10, characterised in that, after the conclusion of the metal deposition and/or at the end of the measurement, the measuring cell (6) is cleansed with a rinsing liquid.

12. A method according to Claim 11, characterised in that for the chemical cleansing of the rotating disc electrode (10), a suitable rinsing liquid is used.

13. A method according to one of Claims 1 to 12, characterised in that the constant currents (i_k) and (i_a) are led across the rotating disc electrode (10) and a counter-electrode (11), arranged opposite thereto; and that in order to plot the potential-time curve, the potential between the rotating electrode (10) and a reference electrode (12) at constant voltage, is recorded.

14. A method according to Claim 13, characterised in that a metal disc (13) of the rotating disc electrode (10) and/or the kind of metal of the counter-electrode (11) are adapted to the electro-plating bath (1).

15. A method according to one of Claims 1 to 14, characterised in that in order to determine the variation, the time (t_a) for the anodic removal is determined by at least two measurements with different spacings between the rotating disc electrode (10) and the counter-electrode (11).

16. A method according to Claim 15, characterised in that in order to determine the variation, at least two measuring cells with different spacings between the rotating disc electrode (10) and the counter-electrode, are used.

17. A method according to one of Claims 1 to 16, characterised in that the control of all components which are required for the automatic performance of the method, and/or the measured value processing, is effected by a process control circuit (28).

Revendications

1. Procédé pour déterminer le rendement en courant et éventuellement la dispersion dans des bains galvaniques, selon lequel on prélève un échantillon du bain galvanique (1) et l'on dépose un métal à partir de ce bain dans une cellule de mesure (6) sous l'influence d'une tension continue négative, avec un courant constant (i_k) pendant un intervalle de temps prédéterminé (t_k) sur une électrode à disques (10), caractérisé par le fait que la couche déposée sur l'électrode rotative à disque (10) est déposée par voie anodique à l'aide d'une solution d'électrolyte appropriée moyennant l'inversion de polarité de la tension continue, et ce pour un courant constant (i_a) et

pendant un intervalle de temps (t_a) devant être déterminé et que le rendement en courant (η_k) est calculé selon la formule

$$\eta_k = \frac{i_a \times t_a \times \eta_a}{i_k \times t_k}$$

dans laquelle η_a désigne le rendement en courant du dépôt anodique.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'intervalle de temps (t_a) nécessaire pour le dépôt anodique du métal déposé est déterminé à partir de la courbe potentiel-temps.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que l'intervalle de temps (t_a) du dépôt anodique du métal déposé est déterminé à partir de la variation du potentiel de la courbe potentiel-temps.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que pour le dépôt anodique on utilise une solution d'électrolyte qui fournit un rendement en courant constant.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que pour le dépôt anodique on utilise une solution d'électrolyte qui fournit un rendement en courant constant de 100%.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on choisit un courant (i_k) de manière que la densité de courant dans la cellule de mesure (6) correspond approximativement à la densité de courant dans le bain galvanique (1).

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la température dans la cellule de mesure (6) est maintenue égale à la température dans le bain galvanique (1), lors du dépôt.

8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la température dans la cellule de mesure (6) est maintenue constante pendant le dépôt anodique.

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le courant (i_k) et la vitesse de rotation de l'électrode rotative à disques (10) sont réglés et/ou commandés en fonction des conditions du dépôt galvanique dans le bain galvanique (1).

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que la densité de courant dans le bain galvanique (1) et/ou la durée d'exposition sont réglés en fonction du rendement en courant (η_k).

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'à la fin du dépôt métallique et/ou à la fin de la mesure, on nettoie la cellule de meusre (6) avec un liquide de lavage.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé par le fait que pour le nettoyage chimique de l'électrode rotative à disque (10) on utilise un liquide de lavage correspondant.

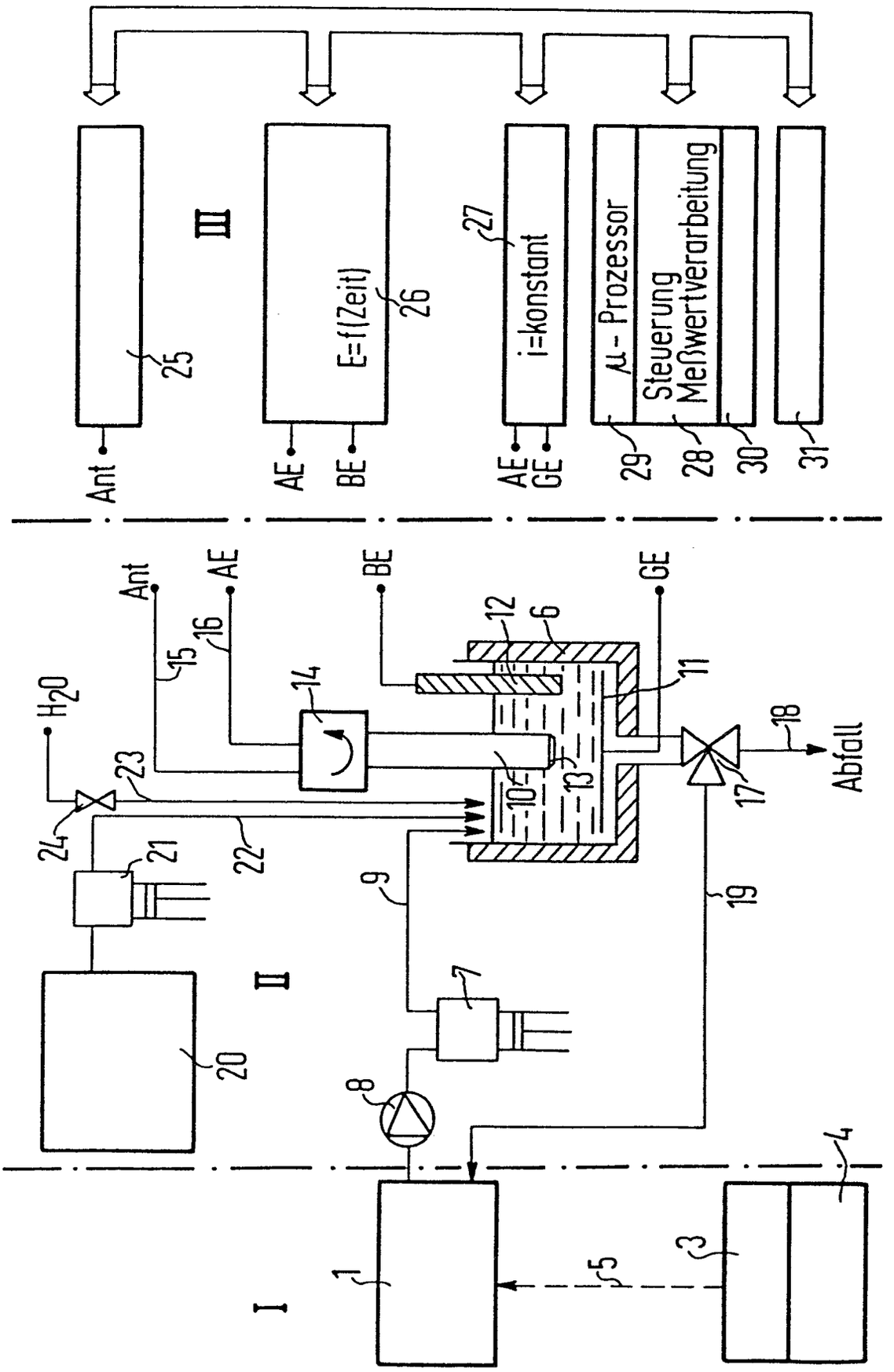
13. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que les courants constants (i_k) et (i_a) sont introduits par l'intermédiaire de l'électrode rotative à disque (10) et d'une contre-électrode (11) disposée en vis-à-vis de la précédente, et que pour l'enregistrement de la courbe potentiel-temps, on enregistre le potentiel entre l'électrode rotative (10) et une électrode de référence (12) qui possède une tension constante.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé par le fait qu'un disque métallique (13) de l'électrode rotatif à disque (10) et/ou le type de métal de la contre-électrode (11) sont adaptés au bain galvanique (1).

15. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que pour la détermination de la dispersion, on détermine l'intervalle de temps (t_a) nécessaire pour le dépôt anodique en effectuant au moins deux mesures à des distances différentes entre l'électrode rotative à disque (10) et la contre-électrode (11).

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé par le fait que pour la détermination de la dispersion, on utilise au moins deux cellules de mesure placées à des distances différentes entre l'électrode rotative à disque (10) et la contre-électrode.

17. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que la commande de tous les composants nécessaires pour la mise automatique du procédé et/ou le traitement des valeurs de mesure sont réalisés par un circuit (28) de commande de processus.


III
Ant
25
E=f(Zeit)
26
AE
BE
27
i=konstant
AE
GE
µ- Prozessor
Steuerung
Meßwertverarbeitung
29
28
30
31
II
H2O
Ant
AE
BE
GE
15
16
14
12
6
11
23
10
13
18
Abfall
17
24
21
22
9
19
20
7
8
I
1
5
3
4