

Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung technischer Chromschichten aus einem Chrom(III)-Elektrolyt

Von der Fakultät für Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik an
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dipl. - Ing. Jens Bohnet
aus Freudenstadt

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. E. Westkämper
Mitberichter: Univ.-Prof. Dr. Rainer Gadow

Tag der mündlichen Prüfung:
4. November 2009

Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart

2009

IPA-IAO Forschung und Praxis

Berichte aus dem
Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und
Automatisierung (IPA), Stuttgart,
Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und
Organisation (IAO), Stuttgart,
Institut für Industrielle Fertigung und
Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart
und Institut für Arbeitswissenschaft und
Technologiemanagement (IAT), Universität Stuttgart

Herausgeber:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. e.h. Dr.-Ing. e.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper
und


Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Hans-Jörg Bullinger
und

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Dieter Spath

 Universität
Stuttgart
Institut für Industrielle
Fertigung und Fabrikbetrieb


Fraunhofer Institut
Produktionstechnik und
Automatisierung

Jens Bohnet



Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung technischer Chromschichten aus einem Crom(III)-Elektrolyt

Nr. 490

JUST-JETTER VERLAG
Fachverlag · 71296 Heimsheim

Dr.-Ing. Jens Bohnet

Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. e.h. Dr.-Ing. e.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper

ord. Professor an der Universität Stuttgart

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Hans-Jörg Bullinger

ord. Professor an der Universität Stuttgart

Präsident der Fraunhofer-Gesellschaft, München

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Dieter Spath

ord. Professor an der Universität Stuttgart

Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO), Stuttgart

D 93

ISBN (10) 3-939890-54-5, ISBN (13) 978-3-939890-54-6

Jost Jetter Verlag, Heimsheim

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils gültigen Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Jost-Jetter Verlag, Heimsheim 2009.

Printed in Germany.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Druck: printsystem GmbH, Heimsheim

Geleitwort der Herausgeber

Über den Erfolg und das Bestehen von Unternehmen in einer marktwirtschaftlichen Ordnung entscheidet letztendlich der Absatzmarkt. Das bedeutet, möglichst frühzeitig absatzmarktorientierte Anforderungen sowie deren Veränderungen zu erkennen und darauf zu reagieren.

Neue Technologien und Werkstoffe ermöglichen neue Produkte und eröffnen neue Märkte. Die neuen Produktions- und Informationstechnologien verwandeln signifikant und nachhaltig unsere industrielle Arbeitswelt. Politische und gesellschaftliche Veränderungen signalisieren und begleiten dabei einen Wertewandel, der auch in unseren Industriebetrieben deutlichen Niederschlag findet.

Die Aufgaben des Produktionsmanagements sind vielfältiger und anspruchsvoller geworden. Die Integration des europäischen Marktes, die Globalisierung vieler Industrien, die zunehmende Innovationsgeschwindigkeit, die Entwicklung zur Freizeitgesellschaft und die übergreifenden ökologischen und sozialen Probleme, zu deren Lösung die Wirtschaft ihren Beitrag leisten muss, erfordern von den Führungskräften erweiterte Perspektiven und Antworten, die über den Fokus traditionellen Produktionsmanagements deutlich hinausgehen.

Neue Formen der Arbeitsorganisation im indirekten und direkten Bereich sind heute schon feste Bestandteile innovativer Unternehmen. Die Entkopplung der Arbeitszeit von der Betriebszeit, integrierte Planungsansätze sowie der Aufbau dezentraler Strukturen sind nur einige der Konzepte, welche die aktuellen Entwicklungsrichtungen kennzeichnen. Erfreulich ist der Trend, immer mehr den Menschen in den Mittelpunkt der Arbeitsgestaltung zu stellen - die traditionell eher technokratisch akzentuierten Ansätze weichen einer stärkeren Human- und Organisationsorientierung. Qualifizierungsprogramme, Training und andere Formen der Mitarbeiterentwicklung gewinnen als Differenzierungsmerkmal und als Zukunftsinvestition in *Human Resources* an strategischer Bedeutung.

Von wissenschaftlicher Seite muss dieses Bemühen durch die Entwicklung von Methoden und Vorgehensweisen zur systematischen Analyse und Verbesserung des Systems Produktionsbetrieb einschließlich der erforderlichen Dienstleistungsfunktionen unterstützt werden. Die Ingenieure sind hier gefordert, in enger Zusammenarbeit mit anderen Disziplinen, z. B. der Informatik, der Wirtschaftswissenschaften und der Arbeitswissenschaft, Lösungen zu erarbeiten, die den veränderten Randbedingungen Rechnung tragen.

Die von den Herausgebern langjährig geleiteten Institute, das

- Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA),
- Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO),
- Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart,
- Institut für Arbeitswissenschaft und Technologiemanagement (IAT), Universität Stuttgart

arbeiten in grundlegender und angewandter Forschung intensiv an den oben aufgezeigten Entwicklungen mit. Die Ausstattung der Labors und die Qualifikation der Mitarbeiter haben bereits in der Vergangenheit zu Forschungsergebnissen geführt, die für die Praxis von großem Wert waren. Zur Umsetzung gewonnener Erkenntnisse wird die Schriftenreihe „IPA-IAO - Forschung und Praxis“ herausgegeben. Der vorliegende Band setzt diese Reihe fort. Eine Übersicht über bisher erschienene Titel wird am Schluss dieses Buches gegeben.

Dem Verfasser sei für die geleistete Arbeit gedankt, dem Jost Jetter Verlag für die Aufnahme dieser Schriftenreihe in seine Angebotspalette und der Druckerei für saubere und zügige Ausführung. Möge das Buch von der Fachwelt gut aufgenommen werden.

Engelbert Westkämper Hans-Jörg Bullinger Dieter Spath

Danksagung

Mein Dank für die Unterstützung bei der Erstellung meiner Doktorarbeit gilt Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper und Univ.-Prof. Dr. Rainer Gadow.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Martin Metzner, Herrn Prof. Helmut Roßwag, Herrn Dr. Richard Suchentrunk und Herrn Herwig Krassnitzer. Sie alle haben die Arbeit mit Sachverstand, persönlichem Einsatz und Engagement unterstützt.

Ich möchte an dieser Stelle auch allen Mitarbeitern der Abteilung Schichttechnik am Fraunhofer IPA danken.

Liebe Mama, lieber Papa, es ist geschafft. Danke für drei Jahrzehnte bedingungslose Rückendeckung bei allen Höhen und Tiefen. Ohne Euch hätte das alles nicht geklappt.

Liebe Renate, danke für Deine Mühe, Hilfe und Geduld. Viele Stunden hast Du auf Dich genommen, um zu korrigieren und gegenzulesen. Wichtiger noch, Du hast mich in der ganzen, teilweise schwierigen Zeit ausgeglichen und mir Kraft gegeben.

Inhaltsverzeichnis

1. Die Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(III)- und Chrom(VI)-Elektrolyten.....	19
1.1 Unterscheidung der verschiedenen galvanischen Verchromungsverfahren.....	21
1.1.1 Zur Glanzverchromung.....	21
1.1.2 Zur Hartverchromung.....	22
1.1.3 Chrom(III)-Elektrolyte und Chrom(VI)-Elektrolyte.....	24
1.2 Gesundheitsrisiken bei der galvanischen Chromabscheidung aus Chrom(VI)-Elektrolyten.....	27
1.2.1 Gesundheitsrisiken verursacht durch Chrom(VI)-Verbindungen.....	27
1.2.2 Gesundheitsrisiken verursacht durch Chrom(III)-Verbindungen.....	29
1.3 Ziel dieser Arbeit.....	30
1.4 Vorgehensweise zur Entwicklung eines technischen Hartchromverfahrens auf Chrom(III)-Basis.....	30
2. Stand der Technik zur Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten.....	32
2.1 Entwicklungen bei der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten.....	32
2.2 Zusammenfassung des Standes der Technik.....	61
2.2.1 Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI).....	62
2.2.2 Chromsalze.....	63
2.2.3 Komplexbildner.....	63
2.2.4 pH-Überwachung.....	64
2.2.5 Chrom(II)-/ Chrom(III)-Mechanismus.....	65
2.2.6 Puffersubstanz.....	65
2.3 Fazit aus dem Stand der Technik.....	65
3. Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung.....	68
3.1 Wirkung der anodischen Überspannung auf die zum Einsatz kommenden Chrom(III)-Elektrolyte.....	68
3.2 Dreiwertige Chromverbindungen.....	71
3.2.1 Chromchlorid.....	72
3.2.2 Chromsulfat.....	72
3.2.3 Ammoniumchromalaun.....	73
3.2.4 Chromacetat.....	74
3.3 Komplexierung von Chrom(II)-Ionen im Elektrolyt.....	74
3.3.1 Grundlagen der Komplexierung.....	74
3.3.2 Wasser.....	76
3.3.3 Ammonium [NH ₄ ⁺].....	76
3.3.4 Harnstoff.....	77
3.3.5 Glyzin.....	79
3.3.6 Diethanolamin.....	80
3.3.7 Weitere Effekte auf Chrom(II) durch anodenbedingte Reaktionen.....	82
3.4 pH-Wert und Badüberwachung.....	82
3.4.1 Definition und Messung des pH-Werts.....	83
3.4.2 Einfluss des pH-Werts und weiterer physikalischer Größen auf die Schichtbildung.....	85
3.4.3 Analyse des im Elektrolyten gelösten Chroms.....	88
3.5 Puffern des Chrom(III)-Elektrolyts.....	88
4. Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten.....	93
4.1 Vermeidung der Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) an der Anode.....	93
4.1.1 Versuche zur Entstehung von Chrom(VI) in Chrom(III)-Elektrolyten.....	93
4.1.2 Versuche zur Chromabscheidung mit Mischoxid beschichteten Anoden.....	99

4.1.3 Trennung des Anoden- und des Kathodenraums durch eine anionenselektive Membran.....	101
4.1.4 Versuche mit verschiedenen Ausführungen von Membranzellen.....	104
4.2 Testreihe mit verschiedenen Chromsalzen.....	107
4.2.1 Versuchsaufbau zum Test mit verschiedenen Chromsalzen.....	107
4.2.2 Ansatz der Elektrolyte und Versuchsdurchführung.....	110
4.2.3 Versuche mit Chromchlorid.....	110
4.2.4 Versuche mit Chromsulfat.....	112
4.2.5 Versuche mit Ammoniumchromalaun	116
4.2.6 Versuche mit Chromacetat.....	123
4.2.7 Fazit aus den Untersuchungen verschiedener Chromsalze.....	124
4.3 Untersuchung verschiedener Komplexbildner.....	125
4.3.1 Versuche mit Harnstoff als Komplexbildner.....	125
4.3.2 Versuche mit Glyzin als Komplexbildner.....	129
4.3.3 Versuche mit Diethanolamin als Komplexbildner.....	137
4.3.4 Untersuchungen zum Verhalten des Komplexbildners Glyzin in Chromelektrolyten oberhalb von 50 °C.....	138
4.3.5 Fazit aus den Untersuchungen verschiedener Komplexbildner.....	140
4.4 Untersuchung zum Einfluss des pH-Werts auf die Chromabscheidung.....	141
4.4.1 Versuche mit Ammoniumchromalaun.....	143
4.4.2 Versuche mit Chromsulfat.....	145
4.4.3 Fazit aus den pH-Versuchen.....	147
4.5 Der Einfluss von puffernden Substanzen.....	148
4.5.1 Versuche ohne Puffer-Zusatz	149
4.5.2 Versuche mit Borsäure als Zusatz.....	154
4.5.3 Versuche mit Citronensäure als Zusatz.....	155
4.5.4 Versuche mit Aluminiumsulfat als Zusatz.....	158
4.5.5 Fazit aus den Pufferversuchen.....	167
4.6 Strukturanalysen durch Röntgenbeugung.....	167
4.6.1 Die Texturbestimmung der untersuchten Proben.....	171
4.6.2 Die röntgenografische Spannungsmessung.....	172
4.6.3 Texturen an Probekörpern.....	175
4.6.4 Fazit aus den Strukturanalysen und den Spannungsmessungen.....	181
5. Bau einer Versuchsgalvanik und Prüfung der Ergebnisse.....	183
5.1 Konzeption und Bau einer Versuchsanlage.....	183
5.1.1 Membrananoden.....	184
5.1.2 Getrennter Kreislauf für Anolyt und Chrom(III)-Elektrolyt.....	185
5.1.3 Kontinuierliche pH-Überwachung.....	186
5.1.4 Regeleinrichtung zur Dosierung von Lauge oder Säure.....	187
5.1.5 Pumpe mit Filter zur Reinigung des Chrom(III)-Elektrolyts.....	187
5.1.6 Gesamtanlage.....	188
5.2 Versuche in der Pilotanlage.....	188
5.2.1 Vorversuche mit Schlotterblechen.....	189
5.2.2 Probekörper.....	207
5.2.3 Probenbewertung.....	210
5.2.4 Fazit aus den Versuchen in der Pilotanlage.....	233
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	235
7. Anhang.....	238
7.1 Schliffbilder.....	238
7.1.1 Auswertung der Versuche mit den Profilkörpern.....	238
7.2 Analyseanweisungen.....	276

7.2.1 Analyse von Chrom(gesamt).....	276
7.2.2 Analyse von Chrom(II).....	277
7.3 Parameter zur Röntgenbeugung.....	279
7.3.1 Texturgradberechnung.....	279
7.3.2 Röntgenografische Spannungsmessung an Cr beschichteten zylindrischen Stahlproben.....	284
8. Literaturverzeichnis.....	287
8.1 Literatur zur Marktstudie.....	287
8.2 Literatur in Dissertationsschrift.....	289

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Chemische Struktur von Glyzin.....	42
Abb. 2: Schwefel-Kohlenstoff-Stickstoff Ligantensystem.....	44
Abb. 3: Theoretische Konzentration der verschiedenen Chromkomplexe im Verhältnis zu Glyzin.....	51
Abb. 4: Prozentuale Stromausbeute bei unterschiedlichen Glyzin/Chromchlorid Konzentrationen.....	52
Abb. 5: Schema des gepulsten Gleichstroms.....	54
Abb. 6: Stromausbeute bei steigendem kathodischen Potenzial.....	55
Abb. 7: Der Effekt von Aluminiumsulfat auf den nutzbaren Stromdichtebereich.....	61
Abb. 8: Arbeiten zum Thema Chromschicht aus Chrom(III)-Elektrolyten.....	66
Abb. 9: Oxidations- und Reduktionsvorgänge im Elektrolyt.....	68
Abb. 10: Pourbaix-Diagramm zur Darstellung der Anodenreaktion.....	70
Abb. 11: Chrom-Wasser-Komplex mit einem Zentralion.....	76
Abb. 12: Chrom-Ammonium-Komplex.....	77
Abb. 13: Harnstoff-Chromkomplex - einzähnig nach V.G.Rau,[RAU 82].....	79
Abb. 14: Glyzin-Chrom-Chelatkomplex.....	80
Abb. 15: Komplex zwischen zwei Diethanolaminen und einem Chromion.....	81
Abb. 16: Komplex zwischen zwei Diethanolaminen und zwei Chromionen.....	81
Abb. 17: Einfluss des pH-Werts auf die Chromabscheidung.....	86
Abb. 18: Bildung von Chromhydroxid.....	90
Abb. 19: Protolyse von Borsäure.....	92
Abb. 20: Versuchsaufbau zum Anodeneinfluss auf die Chrom(VI) Entwicklung.....	95
Abb. 21: Versuchsreihe mit Diethanolamin bei 7,5 A/dm ²	96
Abb. 22: Abbau von Chrom(VI) durch unterschiedliche Komplexbildner.....	97
Abb. 23: Versuchsreihe mit Glyzin.....	99
Abb. 24: Versuche zur Chromabscheidung mit Mischoxid beschichteten Anoden.....	100
Abb. 25: Prinzip der Anionenaustauschermembran.....	103
Abb. 26: Kleinversuchszelle der Fa. PCB GmbH mit geschlossenem Anodenraum.....	105
Abb. 27: Erste Versuche in PCA-Membranzelle.....	105
Abb. 28: Schema der gekapselten Anodenzelle.....	106
Abb. 29: Gekapselte Membranzelle.....	106
Abb. 30: Kleine Versuchszelle zur Chromabscheidung.....	108
Abb. 31: pH-Messzelle mit Förderpumpe.....	109
Abb. 32: Schlauchpumpen zum Regeln des pH-Werts.....	109
Abb. 33: Versuchsreihe mit Chromchlorid.....	111
Abb. 34: Reduktion von Chromsäure mit Schwefeldioxid.....	113
Abb. 35: Versuchsreihe mit Chromsulfat.....	114
Abb. 36: Versuche mit Ammoniumchromalaun.....	117
Abb. 37: Einfluss der Stromdichte auf die Chromabscheidung.....	119
Abb. 38: Versuche mit Chromacetat.....	124

Abb. 39: Erste Versuchsreihe mit dem Komplexbildner Harnstoff.....	127
Abb. 40: Zweite Versuchsreihe mit dem Komplexbildner Harnstoff.....	129
Abb. 41: Versuchsreihe mit Glyzin als Komplexbildner.....	131
Abb. 42: Versuche mit Diethanolamin als Komplexbildner.....	138
Abb. 43: Temperaturstabilität von Glyzin im Chrombad.....	140
Abb. 44: Versuchsbleche aus Kupfer.....	143
Abb. 45: Vermessen der Hoffläche.....	143
Abb. 46: Nutzbare Fläche bei Ammoniumchromalaun.....	145
Abb. 47: Nutzbare Fläche bei Chromsulfat.....	147
Abb. 48: Gegenüberstellung der nutzbaren Flächen.....	148
Abb. 49: Auswirkung der pH-Wert Verschiebung.....	149
Abb. 50: Ausbreitung von Sekundärwellen.....	169
Abb. 51: Diffraktometerprinzip nach der Bragg – Brentano – Anordnung	170
Abb. 52: Röntgenstrahlung am unverspannten Körper.....	173
Abb. 53: Röntgenstrahlung am verspannten Körper.....	174
Abb. 54: Schema der Pilotanlage.....	184
Abb. 55: Membrananoden in Versuchsanlage.....	185
Abb. 56: Verteiler der Strömungsführung des Anolyts.....	186
Abb. 57: pH-Messeinrichtung.....	187
Abb. 58: Übersicht Versuchsanlage.....	188
Abb. 59: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 0.....	190
Abb. 60: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 1.....	192
Abb. 61: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 2.....	193
Abb. 62: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 3.....	195
Abb. 63: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 4.....	196
Abb. 64: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 5.....	197
Abb. 65: Versuche mit Ammoniumchromalaun Grundelektrolyt VR 7.....	200
Abb. 66: Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 8.....	202
Abb. 67: Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 9.....	203
Abb. 68: Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 10.....	205
Abb. 69: Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 11.....	206
Abb. 70: Profilkörper zur Ermittlung des Einflusses des pH-Werts auf die Stromausbeute.....	208
Abb. 71: Querschnitt des Profilkörpers.....	209
Abb. 72: Querschnitt des Profilkörpers mit Potenzialdichte.....	209
Abb. 73: Stromdichte auf Profilkörper über Abwicklung des Umfangs.....	210
Abb. 74: Berechnungspunkte am Profilkörper.....	211
Abb. 75: Versuche mit Chromsulfat ohne Zusätze.....	214
Abb. 76: Versuche mit Chromsulfat und Aluminiumsulfat.....	216
Abb. 77: Versuche mit Chromsulfat, Aluminiumsulfat und Citronensäure.....	218
Abb. 78: Versuche mit Chromsulfat, Aluminiumsulfat und Citronensäure.....	220
Abb. 79: Versuche mit Ammoniumchromalaun ohne weitere Zusätze.....	224
Abb. 80: Versuche mit Ammoniumchromalaun mit Netzmittel.....	226
Abb. 81: Versuche mit Ammoniumchromalaun mit Aluminiumsulfat.....	230
Abb. 82: Versuche mit Ammoniumchromalaun mit Aluminiumsulfat.....	233

Kurzfassung

Die im Jahr 1843 von A. C. Becquerel entdeckte galvanische Verchromung aus wässrigen Lösungen ist eines der wichtigsten und am weitesten verbreiteten Verfahren der galvanischen Oberflächenveredelung. Chromschichten sind witterungsbeständig und resistent gegen Anlaufen. Des Weiteren sind Chromschichten aufgrund der sich ausbildenden hafftesten Chromoxidschicht an der Oberfläche beständig gegenüber den meisten Chemikalien.

Die galvanische Verchromung wird grundsätzlich in die dekorative Glanzverchromung mit Schichtdicken zwischen 0,3 μm bis maximal 2 μm und die technische Verchromung mit mehr als 2 μm Schichtdicke unterschieden. Die dazu eingesetzten Lösungen differenzieren sich in dreiwertige und sechswertige Chromelektrolyte.

Technische Chromschichten dienen als Korrosions- und Verschleißschutz. Diese Chromschichten werden heute aus Elektrolyten auf Basis von Chrom(VI)-Salz abgeschieden. Aufgrund der gesundheits- und umweltgefährdenden Wirkung von Chrom(VI) besteht schon seit langem der Wunsch, die galvanische Chromabscheidung technischer Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten zu ermöglichen. Eine im Zuge dieser Arbeit durchgeführte Marktstudie zeigt auf, dass aktuell keine handelsüblich erwerbbaeren Elektrolyte auf Basis von Chrom(III) verfügbar sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Verfahren zur Abscheidung technischer Chromschichten aus einem Chrom(III)-Elektrolyten zu entwickeln. In einem ersten Schritt werden dazu die erforderlichen Parameter aus der Literatur abgeleitet. In eigenen Versuchen werden dann verschiedene chemische und physikalische Parameter untersucht. Dazu gehören die organischen Zusätze Glyzin, Harnstoff und Diethanolamin sowie die anorganischen Zusätze Borsäure, Aluminiumsulfat und Citronensäure. Des Weiteren wird die Auswirkung des pH-Werts, der Temperatur und der Stromdichte untersucht.

Mit diesen Ergebnissen wird eine Versuchsgalvanik aufgebaut und die in den Vorversuchen gewonnenen Erkenntnisse überprüft. Dabei zeigt sich, dass die Abscheidung technischer

Chromschichten aus Chrom(III)-Elektolyten durch die Kombination aus angepasster Anlagentechnik, Chemie und geeigneter physikalischer Parameter möglich ist.

Abstract

A. C. Becquerel discovered electrodeposited chromium plating using aqueous solutions in 1843. The method has been used industrially since 1924 and is one of the most important and widely used surface finishing techniques.

Chromium's standard electrode potential suggests it should possess the properties of a relatively base metal and corrode similarly to iron. However, the rapid oxygen-induced formation of a passivation layer on the metal's surface means that chromium behaves much like a noble metal in practice. This explains why chrome surfaces are weatherproof, resistant to tarnishing, and resistant to most chemicals (with the notable exception of hydrochloric acid and hot sulphuric acid). The poor wettability of chromium with aqueous media and oils further increases its resistance to corrosion. Chromium plating can thus improve the durability and optical quality of various metallic components.

In general, there are two different procedures used for electrochemical chromium plating of components:

- Deposition of a decorative chrome layer of 0.3 - 2 μm thickness
- Deposition of hard chromium layers for technical applications, with thicknesses of up to several millimeters.

Chromium layers can be plated from hexavalent chromium electrolytes known as chromium(VI) electrolytes. It is also possible to use chromium electrolytes where the chromium is in trivalent form. These electrolytes are called chromium(III) electrolytes. The electrolytes used in practice today mostly involve chromium(VI).

Chromium(III) electrolytes are only used in a few cases involving decorative chromium plating, where the required thickness of the chromium layer is less than 1 μm . There is unanimous agreement that chromium(VI) is particularly hazardous to health. As a result,

there have long been efforts to replace chromium(VI) electrolytes with chromium(III) electrolytes for plating chrome layers over one micrometer (1 μm) thick. However, currently available Chromium(III)-based electrolytes are only suited to commercial applications involving decorative coatings with less than 1 μm thickness.

Thicker layers are of poor quality. With the electrolytes available today, deposition comes to a complete standstill at plate thicknesses greater than 3 μm . To date, all efforts to use these electrolytes for technical hard chrome plating have failed.

There is a growing trend in today's industrial sector towards environmentally sustainable production technology. This covers the environmental aspects of both manufacturing processes and product development. Conventional production technologies deserve particular attention in this context. A good example is electrochemical chrome plating, which has been in use for over 80 years. Continual development and modifications to the techniques used are necessary if the economic competitiveness of this long-established technology is to be maintained. This kind of progress is made possible in many areas through advances in materials technology. Further developments in the field of materials can also catalyze new product ideas

This dissertation identifies the factors which influence the outcome of chrome plating with chromium(III) electrolytes. These factors are then explored further with the help of experiments, allowing conclusions to be drawn on the conditions required for successful application of chromium(III) electrolytes in hard chrome plating. Practical issues tackled include membrane technologies, chemical buffer systems, pH regulation and complexing agents.

The following salts containing chromium(III) were examined as raw materials: ammonium chrome alum, chrome acetate, chrome chloride and chromium sulphate. Procedures dealing with the deposition of decorative chromium layers from chromium(III) electrolytes are not the focus of the work. The aim instead is to develop a procedure allowing the deposit of technical hard chrome layers greater than 1 μm thick.

Chapter 1 describes market research showing that there is no chromium bath currently available for the deposition of chromium layers for technical applications and which are based on less harmful and non-carcinogenic chromium(III) salts.

Chapter 2 offers a detailed review of the current body of research available on chrome deposition using trivalent electrolytes. A summary draws out the key insights from our current understanding in this field.

Chapter 3 uses these insights to develop a theory explaining the plating of technical layers using chromium(III) electrolytes. Chapter 4 tests and modifies this theory based on a series of individual small-scale experiments.

The knowledge gained through this work is sufficient to allow the development and construction of an appropriate pilot facility. This could be used to verify the experimental results at a technically-relevant scale and develop a chromium electrolyte which would allow the deposition of technical chromium coatings on simple geometries. The experiments show that ammonium chrome alum in particular is a suitable salt for plating technical chrome layers. Experiments also demonstrate that glycine is a suitable complexing agent for the deposit of chromium layers under atmospheric conditions.

A "buffer system" is also needed to complement the chromium salt and complexing agent. This buffer substance slows the sharp rise in pH in the immediate vicinity of the cathode. Aluminium sulphate proved suited to this role.

Suitable physical parameters were also examined in addition to the abovementioned chemical ones. The influence of pH on the deposited layers is very clear. Stable chrome plating is primarily possible for pH values between 2.1 and 2.3. In addition to the technical difficulties arising from the required (narrow) temperature and pH ranges, the cathode and the anode also need to be separated using membrane technology. This is to prevent the generation of hexavalent chrome compounds on the anode. The research saw the first ever use of anion-selective membranes. These allow complete encapsulation of the anode area.

Several hundred litres of chrome electrolyte were used and about 800 test items were coated in the course of this work. The numerous engineering, analytical and chemical challenges posed meant that only around 100 tests were evaluated directly in the work presented here. The remaining tests primarily involved repeat measurements or validation of previous results. As a result of the work carried out for this dissertation, various issues could be clarified concerning the deposition of technical chrome layers using trivalent chromium electrolytes. Nevertheless, it is the author's opinion that new issues have also emerged

which could not be addressed within the scope of the research. To begin with there is the elucidation of the mechanism through which chrome ions become complexed in the chrome electrolyte. Clear differences could be identified in terms of activity and impact between the complexing agents examined, namely urea, glycine and diethanolamine. However, the details of the actual complexing process remain unclear. It is also not clear why the complexing agents urea and diethanolamine can be used at temperatures up to 50 °C or why glycine ceases to function as a complexing agent (irreversibly) at temperatures above 42 °C. Various buffer substances were tested, and aluminium sulphate in particular was shown to have a demonstrably positive influence on the resultant chrome layer.

However, it is not possible to increase the amount of aluminium sulphate significantly above 0.05 mol/l, because higher concentrations produce insoluble sulphur and aluminium compound residues. These then interfere with the deposition of the chrome layer.

There is a need here to find alternative substances which can act as an adequate replacement for aluminium sulphate, but which remain soluble in the electrolyte at higher concentrations. Structural research using X-ray diffraction has shown that chrome layers deposited from trivalent chrome electrolytes can be strongly textured and have large residual stresses.

However, slight changes in relevant physical and chemical parameters can allow layers to be deposited which are almost lacking in texture or residual stresses.

The research did not yield clear information on the extent to which the texturing of the chrome layers correlates with residual stresses. Further research is therefore required in this area. The application of organic surfactants in chrome(III) electrolytes is only touched on briefly in this work. The chromium electrolytes used today are based on hexavalent chromic anhydrides. This makes it impossible to use organic surfactants, since they decompose very quickly in the chemically aggressive chrome electrolyte.

In contrast, nickel electrolytes owe their qualities predominantly to the use of organic additives. The organic additives familiar from nickel electroplating can be used for the first time ever thanks to the chromium(III) electrolytes developed here. Given the issues tackled here, there is considerable potential for further optimization. This in turn might allow chromium(III) electrolytes to achieve the technological breakthrough that nearly 100 years of development has yet to provide.

1. Die Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(III)- und Chrom(VI)-Elektrolyten

Die im Jahr 1843 von *A. C. Becquerel* entdeckte und seit dem Jahr 1924 industriell eingesetzte Verchromung aus wässrigen Lösungen [LAUSMANN 06] [DETTNER 66] gilt als eines der wichtigsten und meist genutzten Verfahren der Oberflächenveredelung. Nach seinem Normalpotenzial ist Chrom ein verhältnismäßig unedles Metall, welches sich korrosionstechnisch ähnlich wie Eisen verhalten sollte. Aufgrund der schnellen Passivierung der Oberfläche unter Sauerstoffeinwirkung verhält sich Chrom in der Praxis aber nahezu wie ein Edelmetall. Dadurch wird die Chromoberfläche wetter- und anlaufbeständig und ist gegen die meisten Chemikalien, außer Salzsäure und heißer Schwefelsäure, resistent. Diese Korrosionsbeständigkeit wird durch die schlechte Benetzbarkeit von Chrom durch wässrige Medien oder Öle noch weiter verbessert. Die Lebensdauer und die optische Qualität verschiedenster metallischer Bauteile können durch das Verchromen der Oberfläche erhöht werden. Generell wird bei der Beschichtung von Bauteilen mit Chrom zwischen zwei verschiedenen Verfahren unterschieden [LAUSMANN 06]:

- dem Abscheiden von dekorativem Glanzchrom im Bereich von 0,3 – 2 μm Schichtdicke und
- der Abscheidung von technisch genutzten Hartchromschichten mit Schichtdicken bis zu mehreren Millimetern.

Chromschichten können aus Chromatelektrolyten abgeschieden werden, in denen das Chrom im sechswertigen Zustand als komplexes Anion vorliegt. Diese Elektrolyte werden als Chrom(VI)- Elektrolyte bezeichnet. Möglich ist auch die Schichtbildung aus Elektrolyten, in denen das Chrom in dreiwertiger Form vorliegt. Diese werden dann als Chrom(III)-Elektrolyte bezeichnet.

In der Praxis eingesetzte Elektrolyte arbeiten heute überwiegend mit Chrom(VI)-haltigen Elektrolyten. In einigen wenigen Fällen kommen zur dekorativen Verchromung bei einer geforderten Schichtdicke kleiner 1 μm auch Chrom(III)-Elektrolyte zum Einsatz.

Da Chrom(VI) nach einhelliger Meinung stark gesundheitsgefährdend ist [AITIO 01], gibt es schon lange Bestrebungen, die Chrom(VI)-Elektrolyte auch bei der Hartverchromung und bei Schichtdicken über einem Mikrometer ($1\ \mu\text{m}$) durch Chrom(III)-Elektrolyte zu ersetzen. Die bisher verfügbaren Elektrolyte auf Chrom(III)-Basis lassen sich kommerziell nur im Bereich der dekorativen Beschichtung, bei einer Schichtdicke kleiner $1\ \mu\text{m}$, einsetzen. Abgeschiedene Schichten mit grösseren Schichtdicken sind qualitativ sehr schlecht. Ab Schichtdicken grösser $3\ \mu\text{m}$ kommt die Schichtbildung bei den heute verfügbaren Chromelektrolyten vollständig zum Erliegen. Alle Anstrengungen, die verfügbaren Elektrolyte auch im Bereich der technischen Hartverchromung einzusetzen, sind bisher gescheitert.

In der Industrie zeigt sich aktuell ein zunehmender Trend hin zu einer nachhaltigen Produktion. Dies betrifft unter anderem auch die ökologischen Aspekte der verarbeitenden Industrie, wie die Umweltaspekte bei der Produktentstehung. Besonderes Augenmerk verdienen dabei auch die konventionellen Produktionstechnologien, wie die bereits seit über 80 Jahren betriebene galvanische Verchromung. Um diese schon seit langer Zeit etablierte Produktionstechnik wirtschaftlich attraktiv zu halten, müssen auch hier eine beständige Weiterentwicklung und ein Wandel der verwendeten Verfahren stattfinden [WESTKÄMPER 07]. Dieser Fortschritt wird in vielen Bereichen durch die Weiterentwicklung der Werkstofftechnik ausgelöst. Neu- und Weiterentwicklungen von Werkstoffen können auch den Anstoss für neuen Produktideen geben [GADOW 00].

In der hier vorliegenden Arbeit werden nun die Faktoren ermittelt, welche die Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten beeinflussen. In Versuchen werden anschließend experimentelle Untersuchungen mit den ermittelten Faktoren durchgeführt. Dabei werden die Rahmenbedingungen für einen funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyt zur Hartverchromung aufgezeigt.

Dazu kommt eine Kombination aus einem Membran Verfahren, einem chemischen Puffersystem, einer angepassten pH-Regelung und einem Komplexbildner zum Einsatz. Als Chrom(III)-haltige Ausgangssubstanzen werden die Salze Ammoniumchromalaun, Chromacetat, Chromchlorid und Chromsulfat untersucht.

Generell werden Verfahren, welche sich mit der Abscheidung dekorativer Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten beschäftigen im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Ziel ist die Entwicklung eines Verfahrens, durch welches die Abscheidung technischer Hartchromschichten von Schichtdicken größer 1 µm möglich ist.

1.1 Unterscheidung der verschiedenen galvanischen Verchromungsverfahren

Elektrochemisch aufgebraute Hartchromschichten haben einen großen Anwendungsbereich, da sie das Verhalten von Werkstoffen gegenüber mechanischer, reibender und/oder korrodierender Art wesentlich verbessern. Während gegossenes Chrom verhältnismäßig weich und geschmeidig ist, besitzt galvanisch abgeschiedenes Chrom eine sehr große Härte [GAIDA 96]. Die Härte der oft glänzenden Chromschichten liegt in einem Bereich von 800 HV bis 1000 HV. Diese ist durch die Wahl der entsprechend zusammengesetzten Elektrolyte und durch eine Veränderung der Abscheidebedingungen innerhalb weiter Grenzen variabel [LAUSMANN 06]. Chromüberzüge sind in der Regel auch rissig. Es ist heute möglich durch Zugabe von verschiedenen Substanzen die Anzahl der Risse in der Chromschicht in weiten Bereichen zu steuern. Des weiteren kann die galvanische Verchromung nach [DETTNER 66], [LAUSMANN 06] und [GAIDA 96] in die Bereiche der Glanzverchromung und der Hartverchromung unterteilt werden. Als weitere Differenzierung zwischen den verschiedenen Verfahren der Verchromung kann zwischen der Abscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten und Chrom(VI)-Elektrolyten unterschieden werden.

1.1.1 Zur Glanzverchromung

Bei der Glanzverchromung werden auf das Werkstück sehr dünne Chromschichten mit Schichtdicken von 0,3 µm bis maximal 2 µm abgeschieden. Dabei reproduzieren die Chromschichten die darunter liegende Oberflächenstruktur. Aus diesem Grund ist für einen fehlerfreien, glänzenden Chromüberzug ein einwandfreies Untergrundmaterial wichtig. Mit steigenden Schichtdicken nimmt in der Regel der Glanzgrad der Oberfläche ab. Bei der Glanzverchromung von matten und von glänzenden Nickelüberzügen wird deshalb immer

der Glanzgrad der darunterliegenden Schicht reproduziert. Die Schichten können direkt auf Stahl, Messing, Aluminium, Bronze, Zink oder Kupfer aufgebracht werden. Diese Art von Chromschicht bietet aber aufgrund ihrer geringen Dicke und der in der Regel vorliegenden Rissigkeit nur einen schwachen Korrosionsschutz. Aus diesem Grund liegt unter der Glanzchromschicht in den meisten Fällen eine glänzende Nickelschicht. Die Glanzverchromung findet vor allem im dekorativen Bereich Anwendung. So werden bspw. Badarmaturen, Zierleisten oder Kunststoffoberflächen verchromt. Der typische Arbeitsablauf bei der Glanzverchromung stellt sich in der Regel folgendermaßen dar [GAIDA 96]:

- Aufbringen einer Grundnickelschicht auf das Werkstück
- dreifaches Spülen der vernickelten Bauteile
- Aktivieren der Nickelschicht in einer Chromsäurelösung
- Verchromen für drei bis fünf Minuten
- dreifaches Spülen
- Heißspülen
- und abschließend das Trocknen.

1.1.2 Zur Hartverchromung

Als Hartchromschichten werden Chromüberzüge mit Schichtdicken größer als 2 µm bezeichnet. Diese können direkt auf das darunterliegende Grundmaterial abgeschieden werden. In der Regel sind Hartchromschichten zwischen 10 µm und 100 µm dick. Es gibt aber auch Anwendungen, bei denen die Schichtdicke mehrere Millimeter betragen kann. Die Bezeichnung Hartchrom ist nach der Ansicht verschiedener Autoren eher unglücklich gewählt. Da Hartchromschichten in der Regel nicht härter als Glanzchromschichten sind. Die Härte dieser Art von galvanischem Chromüberzug kann je nach Wahl der Arbeitsparameter des verwendeten Elektrolyts und den enthaltenen Zusätzen in weiten Grenzen variiert werden. Hartchromschichten zeichnen sich im Gegensatz zu Glanzchromschichten durch einen guten Korrosionsschutz aus. Die Schichten sind anlaufbeständig und haben einen geringen Gleitwiderstand. Sie werden aufgrund ihres

hohen Verschleißwiderstandes und der hohen erreichbaren Härte zum Schutz von abrasiv beanspruchten Bauteilen eingesetzt. So findet man heute verchromte Stahlgusskokillen in Stahlwerken, verchromte Walzen in Walzwerken, verchromte Zylinderstangen bei Baumaschinen, verchromte Zylinder in der Druck- und Papierindustrie.

Es kann nahezu jedes Metall und jede Legierung hart verchromt werden. Voraussetzung ist, dass die Zusammensetzung bekannt und die Oberfläche in einen geeigneten Zustand gebracht wird. Dazu müssen zuerst alle Öle, Fette, Korrosionsprodukte, anhaftende Späne und Reste von Schleifmittel entfernt werden. Scharfe Ecken und Kanten sollen aufgrund der sich einstellenden schlechten Stromlinienverteilung vermieden werden.

Aus reiner Lösung von CrO_3 kann kein metallisches Chrom abgeschieden werden, sondern es wird fast ausschließlich Wasserstoff gebildet oder es bilden sich bräunliche, chromathaltige Schichten. Dem Elektrolyten müssen Fremdanionen, auch „Katalysator“ genannt, zugesetzt werden. Chromelektrolyte können nach der Art von zugesetzten Hilfsstoffen in verschiedene gebräuchliche Elektrolytgruppen unterteilt werden. Es wird differenziert in: schwefelsaure Elektrolyte, mischsaure - fluoridhaltig Elektrolyte, mischsaure - fluoridfreie Elektrolyte und SRHS (Self Regulating High Speed) Elektrolyte.

In schwefelsauren Elektrolyten kommt dissoziierte Schwefelsäure $[\text{SO}_4]^{2-}$ in Konzentrationen von 0,8 % - 1,2 % des Gehalts der im Wasser gelösten Chromsäure $\text{H}_2[\text{CrO}_3]_4$ zum Einsatz. Diese Elektrolyte gelten als Standardelektrolyte, mit denen die technische Verchromung in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts eingeführt wurde. Sie sind aufgrund ihrer einfachen Zusammensetzung auch heute noch häufig im Einsatz.

Mischsaure - fluoridhaltig Elektrolyte enthalten neben der gelösten Schwefelsäure $[\text{SO}_4]^{2-}$ zusätzlich Fluoride und/oder Siliconfluoride. Diese Bäder erreichen höhere Stromausbeuten als rein schwefelsaure Elektrolyte und erlauben auch größere Stromdichten. Daraus resultiert eine schnellere Chromabscheidung der gewünschten Chromschichtdicke. Neben der Abscheidegeschwindigkeit verbessern sich auch die Deckfähigkeit und die Tiefenstreuung der Elektrolyte. Der Nachteil dieser Bäder liegt in der hohen Aggressivität gegenüber Kunststoffen oder nicht abgedeckten und verdeckten Teilen der zu beschichtenden Werkstücke.

Mischsaure - fluoridfreie Elektrolyte Diese Elektrolyte realisieren die Vorteile der fluoridhaltigen Systeme, ohne jedoch deren Nachteile aufzuweisen. Sie sind die heute in der Praxis am weitesten verbreiteten Verchromungselektrolyte und enthalten in aller Regel Methansulfonsäure oder Methandisulfonsäure.

Bei den SRHS (Self Regulating High Speed) Elektrolyten werden die für die Chromabscheidung notwendigen Fremdionen in Form von schwer löslichen Verbindungen in die Elektrolyte eingebracht. Verwendung finden die Substanzen Strontiumsulfat [SrSO₄] oder Kaliumsiliziumhexafluorid [K₂SiF₆]. Diese schwer löslichen Salze werden im Überschuss den Chromelektrolyten zugegeben und lösen sich je nach Zustand des Bades auf. Diese Elektrolyte werden auch als Bäder mit „Bodensatz“ bezeichnet [METZNER 08].

1.1.3 Chrom(III)-Elektrolyte und Chrom(VI)-Elektrolyte

Nach der oben definierten Unterteilung in Glanz- und Hartchromelektrolyte kann hier nun auch noch zwischen Chromelektrolyten unterschieden werden, deren Basissalz eine Chromverbindung mit der Oxidationszahl (III) oder (VI) ist [DETTNER 66] [GAIDA 96] [LAUSMANN 06]. Im Folgenden werden sie als Chrom(III)-Elektrolyt und Chrom(VI)-Elektrolyt bezeichnet. Damit ergibt sich eine zwei Mal zwei Matrix mit den Feldern „Chrom(III)-Elektrolyt“ und „Chrom(VI)-Elektrolyt“ sowie „Hartchrom-Elektrolyt“ und „Glanzchrom-Elektrolyt“.

Bei einer im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Recherche wurden alle derzeit am Markt verfügbaren Chromelektrolyte in die folgende Matrix eingeteilt.

Die Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(III)- und Chrom(VI)-Elektrolyten

Hersteller	Chrom(III)-Basis		Chrom(VI)-Basis	
	Glanzchrom	Hartchrom	Glanzchrom	Hartchrom
Atotech	Trichrome Plus Trichrome Smoke	-	Unichrome CR 843 Plus, Lumachrome Plus, Black Chromium BC, Econochrome BK	HEEF 25 [3]
Coventya	Chrome 300	-	Chrome 200 [4]	-
Enthone	Tricolyte IV	-	ANKOR® 1120/1120 H [9]	ANKOR® 1127 CROMYLITE® 108 ENLOY® Ni-500 [9]
Mac Dermid	Envirochrome TriMac 3	-	Mach 2 MACHrome 8210	CHROMKLAD 2500 CHROMKLAD 1500 CHROMKLAD 500 [13]
PPS	TVC TriOnyx	-	HCR [19]	-
SurTec	SurTec 876	-	SurTec 870 Surtec 871 [22]	Surtec 875
Pavco Inc.	Hex-A-Gone	-	Coverkrome Catachrome DEC (24)	Catachrome PDR Catachrome LHC (24)
Chemtech Finishing Systems Inc.	TK-560	-	Quin-Tec 500 Series (Chrome Catalyst 501)	Quin-Tec 500 Series

Zu Pavco Inc.: Die Anmeldung zum Erhalt von Informationen bei der Website von Pavco Inc. wurde abgelehnt. Es wurden keine Informationen über die Produkte an das Fraunhofer-IPA weitergegeben. Eine anschließend durchgeführte Patentrecherche ergab, dass Pavco Inc. keine Patente zu Chrom(III)-Verfahren hält.

Zu Chemtech Finishing Systems Inc.: Das Unternehmen hat auf eine Anfrage des Fraunhofer-IPA's nicht reagiert. Auch telefonisch war keine Kontaktaufnahme möglich. Chemtech Finishing Systems Inc. gehört zur Heatbath Corporation und hält ebenfalls kein Patent zu Chrom(III)-Verfahren.

Aus der Studie geht hervor, dass es bisher am Markt keinen Hartchromelektrolyt auf Basis eines dreiwertigen Chromsalzes gibt. Dies ist umso erstaunlicher, da es mehrere Elektrolyte im Bereich der Glanzverchromung auf Basis von Chrom(III)-Salzen gibt. Ein Hartchromelektrolyt auf Basis von Chrom(III) kann einen der großen Nachteile bei der galvanischen Verchromung beseitigen. Chrom(VI)-Verbindungen sind sehr giftig, auch in kleinen Mengen krebserregend und gelten als erbgutschädigend [AITIO 01].

In der folgenden Tabelle sind die Daten der verfügbaren dreiwertigen Chromelektrolyte einander gegenübergestellt. Bei einigen Herstellern konnte keine Information über die mögliche Endschichtdicke erhalten werden. Es sind dann die Angaben zu der Abscheiderate in die Spalte der Endschichtdicke eingetragen. Auf Nachfrage bei den Elektrolytherstellern, wie lange die Beschichtungszeit denn dauern soll, wurden Zeiten zwischen drei Minuten und zehn Minuten angegeben.

Unternehmen	Produkt	Chromgehalt in g/l	Anodenmaterial	Stromdichte in A/dm ²	Erreichbare Schichtdicke	Arbeits-temperatur
Atotech [1]	Tri-chrome Plus	20 - 23	Graphit mit Titan-klemmen	8 - 11	> 1,5 µm	30 °C
Atotech [2]	Tri-chrome Smoke	20 - 23	Graphit mit Titan-klemmen	8 - 11	> 1,5 µm	38 °C
Coventya [5][6][7] [8]	Chrome 300	18 - 21	Graphit mit Titan-klemmen	8 - 12	> 1 µm	32 °C
Enthone [10][11] [12][13]	Tri-crolyte IV	ca. 20	Graphit mit Kupfer / Titan-klemmen	10,8-21,6	?	32 °C
Mac Dermid [14][15] [16][17] [18]	Envirochrome	8 - 12	ENVIROCHR OME Anoden(14)	4 - 6	0,3 - 0,5 µm	55 °C
	TriMac3	10 - 20	TriMac 3 Anoden(16)	7 - 15	max. 0,3µm	50 °C-60 °C

Unternehmen	Produkt	Chromgehalt in g/l	Anodenmaterial	Stromdichte in A/dm ²	Erreichbare Schichtdicke	Arbeitstemperatur
PPS [20][21]	TVC	20 - 24	Graphit mit Titan-klemmen	8 - 16	0,05 µm/min max 10 min	32 °C
	TriOnyx	20 - 24	Graphit mit Titan-klemmen	8 - 16	0,05 µm/min max 10 min	32 °C
SurTec [23][24] [25]	SurTec 876	8 - 19	Graphit mit Titan-klemmen	8 - 19	0,15 - 0,25 µm/min 3 - 10 min	32 °C

Diese Zusammenfassung zeigt, dass sich auch keiner der am Markt verfügbaren Elektrolyte zur Abscheidung von dicken Schichten eignet. Beim Überschreiten der maximalen angegebenen Schichtdicke wird der Chromüberzug rissig und/oder porig und löst sich vom Untergrund.

1.2 Gesundheitsrisiken bei der galvanischen Chromabscheidung aus Chrom(VI)-Elektrolyten

Um die Gesundheitsrisiken bei der galvanischen Chromabscheidung besser zu verdeutlichen, soll hier eine kurze Zusammenfassung aus Studien erfolgen, die sich eingehend mit den Risiken ausgehend von Chrom(VI)- und Chrom(III)-Verbindungen beschäftigen.

1.2.1 Gesundheitsrisiken verursacht durch Chrom(VI)-Verbindungen

Dreiwertige Chromverbindungen kommen in Erzen oder Salzverbindungen in der Natur vor. Gediogenes Chrom oder sechswertige Chromverbindungen müssen zuerst aus den natürlich vorkommenden Chrom(III)-Verbindungen durch technische Prozesse gewonnen werden.

Chrom(III)-Verbindungen werden zur Farb- und Pigmentherstellung, zum Gerben von Leder und dem Schutz von Holz verwendet. Chrom(VI)-Verbindungen werden überwiegend zur galvanischen Schichtabscheidung verwendet. Metallisches Chrom dient der Legierung von Eisen und der Erzeugung von Hochtemperatur beständigen Speziallegierungen, den so genannten „Superalloys“. Sehr viele verschiedene Studien haben den Einfluss von

Chromverbindungen auf den menschlichen Körper zum Thema. Dieser wurde durch Tierversuche, Krebsuntersuchungen und Feldversuche ermittelt. Hier soll eine kurze Zusammenfassung der vorliegenden Studien erfolgen.

Aus einer im Jahr 2001 durch *A. Aitio* veröffentlichten Studie zu den „Gesundheitlichen Einflüssen verursacht durch die Chrombeschichtung“ „Health effects of occupational exposures in chrome plating“ kann zusammenfassend entnommen werden [AITIO 01]:

Die größte gesundheitliche Gefahr geht vom, bei der galvanischen Verchromung entstehenden, Chromsäurenebel aus. Sechswertige Chromverbindungen verursachen beim direkten Kontakt Hautirritation und in selteneren Fällen Irritationen der Atemorgane. Über längere Zeit hinweg sind sechswertige Chromverbindungen erbgutschädigend und krebserregend.

Bei seiner Studie an Arbeitern, die im Bereich der Verchromung tätig sind, kommt er zu folgenden Schlüssen: Es treten Schäden an den Nasenschleimhäuten bei den Arbeitern auf, die über längere Zeit einer Chrom(VI)-Konzentration von mehr als $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ausgesetzt sind. Steigt die Konzentration des Öfteren über $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an, ist mit dem Verlust der Nasensecheidewand zu rechnen.

Um das Risiko von Lungenkrebs zu ermitteln, wurde in Großbritannien in den Jahren 1972 bis 1997 eine Studie in 54 Firmen an Arbeitern in der galvanischen Verchromung und Vernicklung durchgeführt. Dabei zeigte sich ein deutlich erhöhtes Risiko, an Krebs zu erkranken. Dieses erhöhte Risiko wird dabei nicht auf die Kombination mit Nickel zurückgeführt. Da 85 % der untersuchten Arbeiter Raucher sind, kann die Studie nicht mit letzter Sicherheit nachweisen, dass das deutlich erhöhte Lungenkrebsrisiko auf den Umgang mit sechswertigen Chromverbindungen zurückzuführen ist. Die Ergebnisse deuten aber stark auf ein erhöhtes Risiko hin. Die gesamte Studie von *Aitio* kommt zu den Schlüssen [AITIO 01]:

- Arbeiter in der galvanischen Verchromung haben ein erhöhtes Risiko an Lungenkrebs zu erkranken.
- Sechswertige Chromverbindungen schädigen das Erbgut. Obwohl noch nicht bewiesen ist, in wie weit sich dies auf eine Krebserkrankung auswirkt, sollte der Kontakt mit diesen Substanzen so weit wie möglich vermieden werden.

- Die bei der galvanischen Verchromung entstehenden Aerosole verursachen Schäden an der Nasenscheidewand und an den Schleimhäuten.

1.2.2 Gesundheitsrisiken verursacht durch Chrom(III)-Verbindungen

Eine von der *International Agency for Research on Cancer (IARC)* 1990 durchgeführte Studie, wertet verschiedene Untersuchungen in Deutschland, Italien, Japan, England und den USA an Arbeitern in der Farbindustrie und der Leder verarbeitenden Industrie aus. Diese Studie kommt zu verschiedenen Schlüssen: Arbeiter in der Farb- und Lederindustrie sind in der Regel einer Vielzahl verschiedenartiger Chromverbindungen ausgesetzt. Diese umfassen sowohl metallisches Chrom, Chrom(III)- und Chrom(VI)-Verbindungen. Arbeiter, die Chrom(VI)-Verbindungen bei der Produktion oder beim Umgang mit Pigmenten ausgesetzt sind, haben dabei ein deutlich erhöhtes Risiko an Lungenkrebs zu erkranken. Die Arbeiter, die nur metallischem Chrom oder ausschließlich Chrom(III)-Verbindungen ausgesetzt sind, zeigen kein erhöhtes Risiko an Krebs zu erkranken [IARC 90]. Die *IARC* kommt zu dem Schluss, dass es keine stichhaltigen Hinweise darauf gibt, dass Chrom(III)-Verbindungen zu einem erhöhten Krebsrisiko führen [IARC 89]. Zusammengefasst kommt die Studie in Bezug auf dreiwertige Chromverbindungen zu folgendem Schluss:

Metallisches Chrom oder Chrom(III)-Verbindungen können nicht als krebserregend für Menschen eingestuft werden.

Aus der Zusammenfassung einer Untersuchung der „*United States Environmental Protection Agency*“ (*US EPA*) kann entnommen werden: Während es kaum Zweifel daran gibt, dass Chrom(VI)-Verbindungen krebserregend sind, bleibt die Gefährdung durch dreiwertiges Chrom aber umstritten. Da alle bisher vorliegenden Studien eine Kombination aus Chrom(III) und Chrom(VI) untersuchen, muss die gesundheitliche Gefährdung durch Chrom(III) neu und von Chrom(VI) getrennt untersucht werden [US EPA 98]. Eine darauf folgende Untersuchung durch die *United States Toxicology Program (US NTP)* empfiehlt der *American Conference of Governmental Hygienists (ACCGIH)* folgende Einstufungen [NURMINEN 06]:

- Metallisches Chrom und Chrom(III)-Verbindungen sind als nicht krebserregend einzustufen.
- Wasserlösliche Chrom(VI)-Verbindungen sind als krebserregend einzustufen.
- Nicht wasserlösliche Chrom(VI)-Verbindungen sind als krebserregend einzustufen.

1.3 Ziel dieser Arbeit

Durch die Analyse des Markts und die gesundheitlichen Probleme, die sich durch die Verwendung von Chrom(VI) ergeben, wird deutlich, dass ein großes wissenschaftliches und auch ökologisches Interesse daran besteht, sechswertige Chromelektrolyte durch Chrom(III)-Elektrolyte zu ersetzen. Die durchgeführte Marktstudie zeigt, dass es am Markt derzeit kommerzielle Elektrolyte gibt, um die sechswertigen Glanzchromelektrolyte durch dreiwertige Glanzchromelektrolyte ersetzen zu können.

Die durchgeführte Marktstudie zeigt aber auch, dass es aktuell weltweit keinen Anbieter gibt, bei dem ein Chrom(III)-Elektrolyt bezogen werden kann, mit dem Hartchromschichten mit Schichtdicken deutlich größer als 3 μm abgeschieden werden können. Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Entwicklung eines Verfahrens, das die Bildung von dicken Chromschichten aus einem Chrom(III)-Elektrolyt ermöglicht.

Ein weiteres Ziel ist es, Schichten zu erzeugen, die einem direkten Eigenschaftsvergleich mit den Schichten aus Chrom(VI)-Elektrolyten standhalten. Dies bezieht sich auf eine erreichbare Härte von mindestens 800 HV bis 1000 HV, einer vergleichbaren Stromausbeute und einer in etwa gleich hohen Abscheidengeschwindigkeit.

1.4 Vorgehensweise zur Entwicklung eines technischen Hartchromverfahrens auf Chrom(III)-Basis

Die Aussagen in Bezug auf die Eignung der verschiedenen kommerziellen Glanzchromelektrolyte auf Basis dreiwertiger Chromsalze zur Abscheidung von dicken Chromschichten weichen stark voneinander ab.

Aus diesem Grund wird durch eine Literaturrecherche in Kapitel 2 geklärt, welche Ansätze bisher existieren, um aus Chrom(III)-Salzen dicke Hartchromschichten abzuscheiden. Dazu muss bis weit in das 19. Jahrhundert zurückgegriffen werden, da sich zu Beginn der

galvanischen Chromabscheidung die Entwicklung vorwiegend auf Elektrolyte, basierend auf Chrom(III)-Salzen, konzentrierte. Ende des 20. Jahrhunderts wurden kaum Patente zu diesem Thema beantragt oder wissenschaftliche Beiträge veröffentlicht. Erst in den letzten Jahren hat das Interesse - auch aufgrund neuer gesetzlicher Rahmenbedingungen - wieder stark zugenommen.

Aus den Schlüssen, die sich aus der Literaturstudie ergeben, können die signifikanten Einflussfaktoren bei der Entwicklung eines Hartchromelektrolyts auf Basis von Chrom(III) abgeleitet werden.

In Kapitel 3 werden dann die theoretischen Ansätze erarbeitet, die notwendig sind, um aus dreiwertigen Chromelektrolyten die Abscheidung von technischen Hartchromschichten zu ermöglichen.

Kapitel 4 dient der Prüfung und der Überarbeitung der zuvor entwickelten Theorie. Die Einflussfaktoren werden dort einer experimentellen Überprüfung unterzogen. Es wird geklärt, in wie weit die aus der Literatur abgeleiteten Theorien mit den Versuchen übereinstimmen und an welchen Punkten noch zusätzlicher Klärungsbedarf besteht.

Nach dem Abschluss der experimentellen Untersuchungen wird eine Pilotanlage nach den aus der Theorie und dem Experiment gewonnenen Erfahrungen aufgebaut. Diese Pilotanlage dient der Beschichtung erster praxisnaher Bauteile mit einer Hartchromschicht aus einem Chrom(III)-Elektrolyt. Die Ergebnisse der Prüfung fließen in Kapitel 5 ein.

Am Ende erfolgt in Kapitel 6 eine Zusammenfassung der aus der Theorie, den Versuchen und dem Praxistest gemachten Erfahrungen. Hier erfolgt ein Ausblick in wie weit das Verfahren in der Industrie Anwendung finden kann, und welche Punkte einer zusätzlichen Klärung bedürfen.

2. Stand der Technik zur Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten

Die Entwicklung der galvanischen Chromabscheidung begann bereits Mitte des 19. Jahrhunderts. Bis ca. 1920 erfolgte die Entwicklung der galvanischen Chromabscheidung aus Chrom(III)- und aus Chrom(VI)-Elektrolyten weitgehend parallel. Mit den Erkenntnissen von *E. Liebreich* in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts konnte sich aber die galvanische Chromabscheidung aus sechswertigen Chromelektrolyten gegenüber der Abscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten durchsetzen. Da die Entwicklung der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten weit weniger Erfolg versprechende Ergebnisse zeigte, beschäftigten sich ab 1930 deutlich weniger Wissenschaftler mit der galvanischen Chromabscheidung aus dreiwertigen Elektrolyten. Um ein besseres Verständnis für die Mechanismen und die Entwicklungsgeschichte der Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten zu erlangen, soll hier zuerst die Entwicklungsgeschichte der Chromabscheidung aus wässrigen Lösungen dargestellt werden. Dadurch kann anschließend in einer Zusammenfassung auf den Stand der Technik bei der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten geschlossen werden.

2.1 Entwicklungen bei der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

Im Jahr 1797 gelang es *L. N. Vauquelin* erstmals metallisches Chrom aus dem von *J. G. Lehmann* 1766 entdeckten Krokoid zu isolieren [LAUSMANN 06] [DETTNER 66]. Die damals vorgeschlagene Bezeichnung „Chrom“ - aus dem griechischen „das Vielfarbige“ - sorgte zuerst für Streit, da der Entdecker selbst an der metallischen Form des Chroms keine besondere Farbigkeit entdecken konnte. Die Bezeichnung „Vielfarbig“ bezieht sich jedoch eher auf die Farben der aus Chrom gebildeten Verbindungen. Diese reichen von einem hellen gelb bei $[\text{HCrO}_4]^-$ (Chromat) in Wasser über orange bei $[\text{HCr}_2\text{O}_7]^-$ (Dichromat) bis dunkelrot $[\text{HCr}_n\text{O}_{(3n+1)}]^-$ (Polychromate) für Chrom(VI)-Verbindungen. Chrom(III)-Verbindungen können in grünen und violetten Verbindungen vorliegen. Die unter Luftabschluss möglichen Chrom(II)-Verbindungen haben ein helles Himmelblau.

Ab Mitte des 19. Jahrhunderts begannen die Arbeiten zur Entwicklung der Abscheidung von metallischem Chrom aus wässrigen Lösungen. Die erste bekannte Beschreibung einer elektrolytischen Abscheidung von Chrom aus wässriger Lösung findet sich in einem im Jahr 1843 erschienenen Buch von *A. C. Becquerel* [BECQUEREL 43]. *Becquerel* schlägt die Abscheidung von metallischem Chrom aus gemischten zwei- und dreiwertigen Chrom-Lösungen vor. Im Jahr 1848 erhielt *J. De Busy* ein Patent zur Abscheidung von Chrom aus Chrom(III)-Chloridlösungen [FR 3564]. Die ersten nachgewiesenen Schichten konnten im Jahr 1853 von *C. J. E. Junot* abgeschieden werden [KASPER 33]. *R. W. Bunsen* beschrieb 1854 die Chromabscheidung aus heißen Chrom(III)-Chloridlösungen mit Anoden aus Kohle und Kathoden aus Platin, bei welcher Anolyt und Katholyt durch ein poröses Diaphragma getrennt werden. Aus dem Jahr 1890 stammen Patente von *E. Placet* und *J. Bonnet*, die sich zuerst mit der Chromabscheidung aus dreiwertigen Elektrolyten und später aus sechswertigen Elektrolyten beschäftigten und deren Arbeiten sich an den Erkenntnissen von *Bunsen* orientieren.

Moeller und *Street* arbeiteten im Jahr 1899 mit einer konzentrierten Chromalaunlösung, welcher große Mengen an Natriumsulfat zugesetzt wurden. Auch bei diesen Versuchen wurde der Elektrolyt durch ein Diaphragma getrennt. *Moeller* und *Street* berichten von einer Stromausbeute (η) von bis zu 40 % bei der Abscheidung von metallischem Chrom aus den von ihnen entwickelten Elektrolyten. Die Stromausbeute für einen dreiwertigen Chromelektrolyt berechnet sich nach folgender Formel:

$$\eta = \frac{(m \cdot z \cdot F)}{(M \cdot I \cdot t)} \quad (2.1)$$

Dabei gilt:

- η = Wirkungsgrad (dimensionslos)
- m = Masse des an der Kathode abgeschiedenen Metalls in Gramm (g)
- z = Ladungszahl des an der galvanischen Abscheidung beteiligten Metallions (bei dreiwertigen Chromelektrolyten $z = 3$, bei sechswertigen Chromelektrolyten $z = 6$)
- $F = 96485,3399 \pm 0,0024 \text{ C/mol}$

- M = Molare Masse des an der Kathode abgeschiedenen Metalls, bei Chrom 51,996 g/mol
- I = Strom in A
- t = Zeit in s

In schneller Folge wurden anschließend Arbeiten von *Cowper-Coles*, *Feree*, *Neumann* und *Glaser* veröffentlicht. *Cowper-Coles* benutzte im Jahr 1900 ein ähnliches System wie *Moeller* und *Street*, bei dem der Elektrolyt aus Chromchloridlösung bestand. *Feree* untersuchte im Jahr 1901 Chrom(III)-Elektrolyte, die auf konzentrierten Chromchlorid- und Kaliumchromchlorid-Lösungen basierten. Er konnte Stromausbeuten bis hin zu 45% realisieren. Die beiden Wissenschaftler *Neumann* und *Glaser* untersuchten im Jahr 1901 den Einfluss der Temperatur auf die Qualität der abgeschiedenen Schichten. Sie konnten auf Kathoden aus Kohlenstoff metallisches Chrom mit einer Stromausbeute von bis zu 85% abscheiden.

LeBlance erwähnte 1904 erstmals die Abscheidung von metallischem Chrom aus Chromalaunlösungen. Im Jahr 1905 wurde eine Studie von *Carveth* und *Mott* veröffentlicht, welche sich eingehend mit der Chromabscheidung aus Chromchlorid- und Chromsulfat-Elektrolyten beschäftigt. In ihren Untersuchungen kommen *Carveth* und *Mott* zu dem Schluss, dass eine erhöhte Badtemperatur eine negative Auswirkung auf die Stromausbeute und auf die Schichtqualität bei der Chromabscheidung hat.

Dony-Henault analysierte 1906 noch einmal die Daten von *Carveth* und *Mott* und kam zu dem Schluss, dass sich der erkannte Einfluss der Temperatur auf die abgeschiedene Schichtqualität auf die Bildung der „grünen“ Chromsalzmodifikation zurückführen lässt. Viele Chrom(III)-Salze können in zwei verschiedenen Strukturformeln im Elektrolyt gelöst sein. So wird bspw. das Chromchlorid in der

„violetter Modifikation“ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^+\text{Cl}_3$ durch Erhitzen in die

„grüne Modifikation“ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+\text{Cl}_2$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}$ überführt.

Dony-Henault kam zu dem Schluss, dass eine gute Chromabscheidung nur aus der „violetter“ Chrommodifikation möglich ist. Diese Erkenntnis wurde von vielen der anschließend auf diesem Thema forschenden Wissenschaftlern übernommen.

F. Salzer meldet in den Jahren 1907 und 1909 die ersten in der Praxis angewandten Patente zur Chromabscheidung an [DRP 225769]. Diese Patente beschreiben erstmalig die Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(VI)-Elektrolyten und beinhalten die Zugabe von Schwefelsäure in den jeweils verwendeten Elektrolyt.

Aufgrund der Erkenntnisse von *E. Liebreich*, der neben der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten später auch an Elektrolyten auf Chrom(VI)-Basis arbeitete und 1920 ein Patent über die Chromabscheidung aus Chrom(VI)-Elektrolyten anmeldete, konnte sich ab ca. 1923 die technisch einfachere Abscheidung von metallischem Chrom aus Chrom(VI)-Elektrolyten gegenüber der Abscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten durchsetzen. Während die Entwicklung der Chromabscheidung aus Chrom(VI)-Elektrolyten ab den 1920er Jahren stürmisch voranschreitet, konnte sich die Abscheidung von metallischem Chrom aus Chrom(III)-Bädern nicht in größerem Massstab durchsetzen. Da die Entwicklungsgeschichte von drei- und sechswertigen Chromelektrolyten ab diesem Zeitpunkt weitgehend unabhängig voneinander verläuft, fokussiert sich diese Arbeit auf die Entwicklung der Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten.

Sigrist, Winkler und *Wantz* betonten in ihrer Arbeit von 1924 die Bedeutung eines Diaphragmas für die Qualität der aus wässrigen Chrom(III)-Elektrolyten abgeschiedenen Schichten. Sie kommen damals zu dem Schluss, dass aus Chrom(VI)-Elektrolyten abgeschiedene Schichten bessere optische und mechanische Eigenschaften aufweisen als Schichten, die aus Chrom(III)-Elektrolyten abgeschieden wurden. In den darauf folgenden Jahren arbeiteten die Wissenschaftler *Traube, Burmeister* und *Stahn* (1925) *Pamfilov, Fillippuichev* (1929) und *Britton, Westcott* (1931) mit Chromsulfat- und Chromchlorid-Elektrolyten. Die von ihnen durchgeführten Arbeiten stellten die früheren Arbeiten von *Carveth* und *Mott* nach, führten aber nicht zu einer wirklichen Weiterentwicklung der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten.

Fuseya und *Sasaki* arbeiteten ebenfalls mit Chrom(III)-Elektrolyten und fassten im Jahr 1931 erstmals die Schichtabscheidung aus der „grünen Modifikation“ als Ausgangsform zur metallischen Chromabscheidung ins Auge. In ihrer Arbeit kommen sie zu dem Schluss, dass zur Abscheidung guter Schichten die „grüne Modifikation“ genutzt werden sollte, und dass

der Säuregehalt in den Elektrolyten reguliert werden muss. Damit widersprechen sie den Erkenntnissen von *Dony-Henault* aus dem Jahr 1906.

Britton und *Westcott* unternahmen im Jahr 1932 weitere Untersuchungen mit Chromacetat, Chromtartraten und Chromoxalaten als Ausgangsmaterial zur Chromabscheidung. Die Resultate waren abgesehen von Versuchen mit Ammoniumchromoxalat jedoch eher unbefriedigend. Alle diese Versuche wurden nach Aussage von *Kasper* unter Luftabschluss in einer Kohlendioxid Atmosphäre durchgeführt [KASPER 33].

Die aus dem Jahr 1933 stammende Arbeit von *Charles Kasper* beschäftigt sich ausführlich mit der Abscheidung von metallischem Chrom aus Chromelektrolyten mit einer niedrigen Oxidationsstufe. *Kasper* scheint damals bewusst neben Chrom(III)- auch Chrom(II)-haltige Elektrolyte untersucht zu haben. Er erkannte bereits zu diesem frühen Zeitpunkt die Nachteile der sechswertigen Chromelektrolyte in Bezug auf die niedrige Stromausbeute und die damals noch sehr engen Prozessparameter. Er berichtet, dass ein wichtiger Teil seiner Arbeit die Aufarbeitung der damals zum Teil widersprüchlichen Literatur zum Thema Abscheidung von Chrom aus Chrom-Elektrolyten mit einer niedrigeren Oxidationsstufe war. „...*The purpose of this investigation was to consider critically the contradictory literature on this subject...* Ziel ist die spätere Durchführung von Experimenten mit Bädern, die „vielversprechend erscheinen. „...*and to make further experiments that appeared to have promise*“. Die Anforderungen an ein solches Bad sind damals klar definiert:

- Die abgeschiedenen Schichten sollen hell und glänzend sein.
- Es muss ein Betrieb über einen großen Stromdichtebereich möglich sein.
- Die Schichtbildung soll in einem weiten Temperaturbereich erfolgen.
- Die Stromausbeute sollte bei mindestens 15 % gerechnet auf sechswertige Chromelektrolyte liegen.
- Die Bäder müssen preiswert, stabil und einfach zu überwachen sein.

In seinen Untersuchungen weist *Kasper* auf die Bedeutung des Chrom(II)-Gehalts bei der Abscheidung von metallischem Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten hin. In seinen Arbeiten werden sowohl Elektrolyte auf Basis von Chrom(II) und auch Chrom(III) untersucht. Er kommt später zu dem Schluss, dass sich aus zwei- und dreiwertigen Chromelektrolyten

keine Schichten abscheiden lassen, die in Konkurrenz zu den Schichten aus Chromsäurebädern treten können.

Im Jahr 1938 griff *Wade* die Arbeit von *Kasper* wieder auf und führt Untersuchungen mit der Zugabe von Ammoniumoxalat und Citronensäure in den Elektrolyt durch. Er berichtet von einer zunächst ansteigenden Stromausbeute über die Beschichtungsdauer, die dann aber nach Erreichen eines Maxima wieder stark zurückgeht und dann letztendlich gegen null geht. Dies deutet auf die Bildung von Chrom(VI) im Elektrolyt hin. Er berichtet auch davon, dass Chromschichten aus gealterten Elektrolyten bessere Schichteigenschaften aufweisen als Schichten aus neu angesetzten Elektrolyten, was auf die Ausbildung der „grünen“ Chrommodifikation schließen lässt [WADE 38].

Das vermutlich erstmals im industriellen Maßstab einsetzbare Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung dicker Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten beruht auf der Forschungsarbeit eines Teams um *R. R. Lloyd*. Dieses mehrjährige Entwicklungsprogramm zielte ursprünglich darauf ab, aus in den USA verfügbaren Erzen mit einem niederen Anteil an wichtigen Metallen, Reinmetalle zu gewinnen. Dieses Verfahren wurde am *U. S. Bureau of Mines* Anfang der 1940'er Jahre entwickelt und in einem Patent von 1946 erstmals veröffentlicht [US 2507475].

Der von *Lloyd* verwendete Elektrolyt setzt sich laut seiner Patentschrift aus 20 g/l bis 40 g/l Kochsalz [NaCl], 30 g/l bis 50 g/l Ammonium [NH₄] und 18 g/l bis 60 g/l Chrom [Cr] zusammen. In einer späteren Veröffentlichung von 1946 wird die Herstellung des Elektrolyts und die Elektrolyt-Zusammensetzung genau erläutert [LLOYD 46]. Des Weiteren wird auch die Herstellung des zur Abscheidung verwendeten Chrom(III)-Salzes beschrieben. Dieses wird durch die Zugabe von Schwefeldioxid [SO₂] zu Natriumchromoxid [Na₂CrO₄] erzeugt. In dieser Veröffentlichung wird darauf hingewiesen, dass erfolgversprechende Bäder zur Abscheidung dicker Chromschichten immer eine Trennung des Anolyt- und Katholyt-Raums benötigen und aus Ammonium, Sulfat- und Chloridsalzen des Chroms bestehen. Er beschreibt auch bereits den negativen Einfluss von Verunreinigungen der Elektrolyte durch Metalle wie Nickel und nicht weiter spezifizierten organischen Verbindungen, die zu dunklen Schichten und einer schlechten Stromausbeute führen. Ein wesentlicher Bestandteil der von *Lloyd* durchgeführten Arbeiten bestand in der Erzeugung reiner Chromsalze, die

den Anforderungen der galvanischen Abscheidung gerecht wurden. In seinen Arbeiten weist er darauf hin, dass sich der pH-Wert des Katholyts nur schwierig regeln lässt. Dies wird auf die stark unterschiedliche Durchlässigkeit des Diaphragmas für H^+ und die in dem Katholyt enthaltenen Sulfationen zurückgeführt.

Lloyd weist auch auf die Bedeutung der „grünen Modifikation“ des Chrom(III)-Salzes zur Chromabscheidung hin. Diese wird durch ein halbstündiges Erhitzen der Lösung auf 80 °C erzeugt. Dicke Chromabscheidungen sind laut Lloyd nur aus Chrom(III)-Elektrolyten in der „grünen Modifikation“ möglich.

Er benennt den Einfluss von Chrom(II) als wichtigen Faktor bei der galvanischen Chromabscheidung „*The most important variables and their effects which we determined are: divalent chromium concentration; sulfite addition; purity of electrolyte; pH; electrolyte temperature; current density and the concentration of chromium, sodium and ammonium salts*“. In den von ihm durchgeführten Versuchen hat sich herausgestellt, dass eine Konzentration von ca. 0,4-0,5 mol/l Chrom(II) und ca. 0,4-0,5 mol/l Chrom(III) zu einer Stromausbeute von bis zu 45 % führt. Aufgrund der Notwendigkeit, die Oxidation von Chrom(II) zu Chrom(III) zu verhindern, muss der Anodenraum durch ein Diaphragma von dem Kathodenraum getrennt werden.

Im Jahr 1948 wurde eine Pilotanlage gebaut, durch die ca. 32 kg Chrom pro Tag gewonnen werden konnten [LLOYD 48]. In einem zwei Jahre später von Lloyd veröffentlichten Bericht werden zahlreiche Verbesserungen beim Abscheideprozess von Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten benannt [LLOYD 50]. Lloyd gibt eine für die Chromabscheidung optimale Temperatur von 46 °C und darüber an. Des Weiteren einen pH-Wert von 2,45 bis 2,65, einen Chromgehalt von 40 g/l Chrom sowie eine Stromdichte von ca. 8,6 A/dm². Dieses Verfahren eignet sich aber ausdrücklich nur zur Chromgewinnung aus Chrom(III)-Salzen. Es weist die Nachteile auf, dass im Anoden-Raum beträchtliche Mengen an Chrom(VI) entstehen. In den Berichten wird erwähnt, dass nach einem 48-stündigen Versuch in einer Pilotanlage 17g/l Chrom(VI) gebildet wurde. Das Verfahren arbeitet außerdem nur unter Luftabschluss oder einer inerten Gasatmosphäre [LLOYD 47].

In der Patentschrift von 1944 beschäftigt sich L. Skala erstmalig mit der Produktion eines Chrom-Ammonium-Chlorid Komplexes, der speziell an die Bedürfnisse zur elektrolytischen

Chromabscheidung aus Chrom(III)-Salzen angepasst wurde [US 2,470,378]. Laut der Patentschrift von *Skala* muss ein Chrom(III)-Salz so gestaltet sein, dass das Chromion im kationischer Teil des Chromsalzes zur Verfügung steht. In Elektrolyten auf Basis von Chromanhydrid $[\text{CrO}_3]$ liegt das Chrom im Anion vor. Zur Abscheidung muss das Chromion als Kation zur Verfügung gestellt werden. Dies geschieht laut *Skala* bei der Abscheidung aus Chrom(VI)-Elektrolyten dadurch, dass dem Elektrolyt Katalysatoren in Form von Schwefelsäure oder Flurverbindungen zugegeben werden. Für ein funktionierendes Verfahren auf Basis eines Chrom(III)-Salzes ist es zwingend erforderlich das an der Abscheidung beteiligte Chromion kationisch zur Verfügung zu stellen.

Im Jahr 1948 reichte *J. Ixci* in Frankreich ein Patent mit dem Titel „*Elektrolyt für die galvanische Chromabscheidung und Verfahren zu dessen Herstellung*“ ein [GB 697,225]. Dieses Patent wurde nahezu zeitgleich in den USA, Frankreich, Kanada, Deutschland und Großbritannien beantragt. Seine Erfindung zeichnet sich maßgeblich dadurch aus, dass er ein Chromsalz verwendete, welches eine Aminbasis besitzt und in dem Chrom an den Säurerest einer organischen Mono- oder Dicarbonsäure gebunden ist.

C. A. Snavely erhielt 1954 ein Patent Chrom(III)-Elektrolyt, das in wesentlichen Teilen aus Ammoniumchromsulfat (auch als Ammoniumchromalaun bezeichnet) $[(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$ besteht. In seiner Patentschrift weist er darauf hin, dass der Gebrauch eines Diaphragmas beim Betrieb dieses Bades vorteilhaft ist. In seiner Arbeit wird dem Elektrolyt neben dem Ammoniumchromsulfat auch Ammoniumeisensulfat zugesetzt. Dadurch kann eine Chromeisenlegierung abgeschieden werden, die auch zu höheren Temperaturen hin ihre Härte behält. Die von ihm patentierten Bäder arbeiten bei Temperaturen um die 47 °C und bei einer Stromdichte von ca. 16 A/dm² [US 2,693,444].

Eine wirkliche Weiterentwicklung bei der Verchromung aus Chrom(III)-Elektrolyten stellt das im Jahr 1955 erteilte Patent an *T. Yoshida* dar. In seiner Patentschrift beschreibt er erstmalig die komplexierende Wirkung von dem Elektrolyt zugegebenen Harnstoff. Insbesondere geht *T. Yoshida* auf den Einfluss der „Elektrolytalterung“ ein. Er beschreibt die Bildung von verschiedenen Chrom(III)-Komplexen, die sich in einem einfachen Chromsulfat-Elektrolyt in Abhängigkeit von der Zeit und der Elektrolyttemperatur ausbilden. Einer der wesentlichen Gründe, warum seine „Vorgänger“ keine reproduzierbaren

Schichten aus den Chrom(III)-Elektrolyten abscheiden konnten, sieht *Yosida* in der ungenügenden Badalterung der verwendeten Elektrolyte. In Leitfähigkeitsmessungen mit verschiedenen Elektrolyten kommt er zu dem Schluss, dass sich ein Gleichgewicht nach ca. 45 Stunden Alterung im Elektrolyt bei der jeweiligen Temperatur einstellt. Er berichtet in seiner Patentschrift von der Pufferwirkung des ungebundenen Harnstoffs an der Kathode. Des Weiteren erwähnt er die Bildung von Chrom(VI) im Elektrolyt während der Schichtabscheidung. Obwohl er sich auf die Ergebnisse von *Lloyd* stützte, arbeitet das von ihm entwickelte Bad ohne ein Diaphragma. Er berichtet, dass ein Chrom(VI)-Gehalt von 1,5 g/l im Elektrolyt akzeptabel ist. Überschüssiges Chrom(VI) wird durch die Zugabe von H_2O_2 reduziert. Im Jahr 1956 erhielt *Yosida* ein weiteres Patent, bei dem er sich auf die Abscheidung von Chromeisenlegierungen bezieht. Auch hier wird dem Elektrolyt Harnstoff zugesetzt [US 2,766,196].

Ein Jahr darauf erhielt *M. R. Zell* ein Patent auf einen Chrom(III)-Elektrolyt, das sich auf die Arbeiten von *Yosida* stützt. *Zell* erweiterte dies aber wieder um ein Diaphragma und setzte dem Bad zusätzlich Formamid in einer geringen Dosierung zu [US 2,801,214]. Erstmals in der Literatur ist auch seine Empfehlung, im Anolytraum verdünnte Schwefelsäure zu nutzen. Laut *Zell* können dadurch die Stromausbeute und die Qualität der abgeschiedenen Schicht maßgeblich gesteigert werden [ZELL 57].

1958 beschäftigte sich *W. H. Safranek* mit dem Zusatz von Glanz- und Komplexbildnern in den Elektrolyten sowie mit der Legierungsabscheidung von Chromnickel-, Chromkobalt- und Chromeisenlegierungen. Es scheint, als habe er nur das Patent von *Yoshida* um weitere organische Zusätze erweitert.

Wirklich neu in seiner Patentschrift ist der erstmalige Zusatz von Borsäure als Puffersubstanz im Chrom(III)-Elektrolyt, welchen *Safranek* sich in den Schutzrechten aber nicht explizit sicherte [US 2,822,326].

G. R. Schaer erweiterte 1960 die Patente von *Safranek*. *Schaer* beschäftigte sich mit den Problemen, die sich mit den von *Safranek* entwickelten Bädern ergaben, wie beispielsweise die enge pH-Wert Toleranz und die schlechte Streufähigkeit. Für die weitere Entwicklung wichtig ist der in diesem Patent erstmalig auftauchende Hinweis, dass der pH-Wert während der Abscheidung durch die Zugabe von Säure gesteuert werden kann. Es wird auch die

Zugabe von Borsäure zum Elektrolyt beschrieben, um den pH-Wert im Kathodenfilm konstant zu halten [US 2,927,066]. Im Jahr 1961 stellte *Y. Kodama* bei einem Festvortrag in der ehemaligen DDR seine neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse zur elektrolytischen Metallgewinnung von Chrom aus Ammoniumchromalaun Lösungen vor. Besondere Aufmerksamkeit richtete er auf die Abhängigkeit zwischen der Kathodenstromdichte und dem Kathodenpotenzial sowie der Kathodenstromdichte und dem Stromwirkungsgrad bei verschiedenen pH-Werten im Katholyt. Die Versuche wurden in einer Zelle durchgeführt, in der der Anolyt und der Katholyt durch ein Diaphragma aus Aluminiumoxid getrennt wurde. Untersucht wurden die Parameterbereiche des pH-Werts von pH 1,0 bis pH 3,5 und der Stromdichte von 0,1 A/dm² bis 15 A/dm², bei einer Temperatur von 55 °C. Das Potenzial an der Kathode wurde mit einer Kalomel-Elektrode gemessen. Die Stromausbeute wurde über die Bestimmung der an der Kupferkathode gebildeten Wasserstoffmenge ermittelt. Neben der Wasserstoffbildung wurde auch die Menge der gebildeten Chrom(II)-Ionen im Katholyt bestimmt. Er stellte erstmals den Zusammenhang von Chrom(II)-Bildung, pH-Wert sowie Stromdichte für die Abscheidung von metallischem Chrom an der Kathode dar [KODAMA 61].

Mit dem Patent von *A. J. Deyrup* tauchte erstmals die Kombination eines Komplexbildners mit einer Puffersubstanz in einem Chrom(III)-Elektrolyt auf. *A. J. Deyrup* setzte dem von ihm patenierten Elektrolyt Glycolsäure und Borsäure zu. Des Weiteren wird der Zusatz von Octyl-Alkohol als Glanzbildner patentiert [US 3,006,823].

Ab dem Jahr 1969 begann eine Gruppe Wissenschaftler unter der Leitung von *D. J. Barclay* mit intensiven Untersuchungen zum Thema Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromlösungen [BARCLAY 70]. Die ersten Veröffentlichungen befassten sich mit dem Einfluss von Thiocyanat auf die elektrochemische Oxidation von Chrom(II)-Lösungen. Als Thiocyanate (veraltet auch Rhodanide) werden die anorganischen Salze und die organischen Ester der unbeständigen Thiocyansäure [HSCN] bezeichnet. Der Name „Rhodanid“ leitet sich vom griechischen Wort für „Rose“ ab, da Thiocyanatlösungen eine rote Farbe besitzen. Das Thiocyanat-Ion [SCN⁻] kann sich als Ligand in Komplexen sowohl über das Stickstoff-Atom als auch über das Schwefel-Atom an ein Metallion binden. Das dem Elektrolyt zugesetzte Thiocyanat fungiert nach dem Verständnis von *Barclay* als „Elektronenbrücke“

an der Kathode und macht dadurch die Abscheidung von metallischem Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten möglich.

Zwei Jahre später beantragte *Barclay* ein Patent, welches im April 1974 erteilt wurde [UK 1431639]. Er beschreibt einen Elektrolyt, welches sich aus einem Chrom(III)-Salz, Thiocyanat und Borsäure zusammensetzt. Interessant ist der erstmalige Einsatz einer Kationenauschermembrane zur Trennung des Anolyt- und des Katholyt-Raums. Parallel zu der Arbeit von *Barclay* veröffentlichte *C. Barnes* 1977 seine Forschungsergebnisse. *Barnes* beschäftigte sich mit der Abscheidung metallischen Chroms aus Chromchlorid und Chromsulfat. Aus einem im Jahr 1977 veröffentlichten Artikel geht aber nicht hervor, ob und wie der Anoden vom Kathoden-Raum getrennt wurde. Es werden auch keinerlei Angaben zur exakten Badzusammensetzung publiziert [BARNES 77]. Erst in dem wenig später von ihm beantragten Patent [1552263 UK] werden Einzelheiten zu dem von ihm entwickelten Bad benannt. Er sicherte sich den Anspruch auf die Verwendung der Aminosäure Glyzin in Chrom(III)-Elektrolyten (siehe Abb.1).

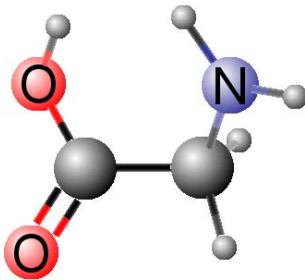
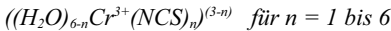


Abb. 1: Chemische Struktur von Glyzin

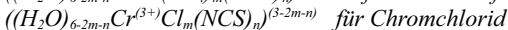
Glyzin, auch Glykokoll, Glykoll oder Aminoessigsäure genannt, ist eine proteinogene Aminosäure. Sie ist die kleinste und einfachste proteinogene Aminosäure und der einfachste Vertreter der α -Aminosäuren. Die Rolle des Glyzins im Elektrolyt wird in dem von ihm beantragten Patent aber nur recht trivial als Substanz, durch die abgeschiedene Chromschichten eine hellere Farbe erhalten, beschrieben. „... *Glycine is additionally advantageous, because the chromium deposit usually has a lighter colour*“. Aus dem Patent

geht nicht hervor, ob er die Rolle des Glyzins als Komplexbildner bei der Chromabscheidung erkannt hat oder nicht.

D. J. Barclay beantragte im Mai 1977 eine Erweiterung seines im Jahr 1974 erteilten Patents [UK 1582711]. In dieser Erweiterung wurde detailliert auf das Komplexierungsverhalten von Chrom(III)-Ionen und Thiocyanat eingegangen. *Barclay* beschreibt den gebildeten Komplex im Allgemeinen so:



Da dieser Komplex laut *Barclay* reaktionsträge ist, ersetzt er diesen durch einen Chromsulfat- oder Chromchlorid-Thiocyanat-Komplex. Diese haben folgende Summenformeln:



Im Anschluss daran beantragte er in rascher Folge fünf weitere Patente [UK 2071151], [UK 1596995], [E 32610 B], [CH 644157 A5] und [UK 1602404]. Er verfolgt weiterhin den Ansatz der Komplexierung des Chrom-Ions. In den oben genannten Patenten greift er auf die Idee von *J. Ward* und *C. Barnes* zurück [DE 2550615] und erweitert den Komplexbildner Thiocyanat um Glyzin oder andere Aminosäuren. Zusätzlich fügt er seinen Bädern Acetat $[CH_3COO^-]$ und ein Netzmittel zu, wie von *J. Gyllenspetz* und *S. Renton* bereits 1974 beschrieben [UK 1455580], [UK 1455841].

Parallel zu *Barclay* arbeitet *N. Deemann* an einem Chrom(III)-Elektrolyt. Die von ihm entwickelten Elektrolyte enthalten neben einer dreiwertigen Chromverbindung eine Verbindung mit der Struktur $[NCS]$ und ihren Abwandlungen (siehe Abb. 2). In der von *Deemann* 1981 beantragten Patentschrift wird die Wirkungsweise der im Patent verwendeten $[N-C-S]$ -Verbindungen nicht weiter erläutert. Im Einzelnen setzen sich die von *Deemann* patentierten Bäder aus Chromsulfat, Chromchlorid, Borsäure, und einer beliebigen $[N-C-S]$ -Verbindungen (mit einer molaren Masse kleiner 300) zusammen. Die Konzentration der bei *Deemann* verwendeten Chromsalze beträgt nur zwischen 0,5 g und

15 g Chrommetall im Elektrolyt. *Deemann* beschreibt die erzeugten Abscheidungen selbst als eher schlecht und von minderer Qualität [UK 2093861].

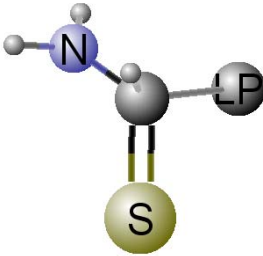


Abb. 2: Schwefel-Kohlenstoff-Stickstoff Ligandensystem

D. L. Snyder verglich im Jahr 1979 ausführlich das unterschiedliche Korrosionsverhalten von dekorativen Chromschichten, welche aus dreiwertigen und aus sechswertigen Chromelektrolyten auf Probeblechen abgeschieden wurden. Dabei wurden die Proben sowohl standardisierten Korrosionstests als auch einer Freilandbewitterung unterzogen. *Snyder* kommt in seiner Untersuchung zu dem Schluss, dass Chromschichten, abgeschieden aus dreiwertigen Chromelektrolyten, hinsichtlich des Korrosionswiderstands durchaus mit Schichten aus sechswertigen Chromelektrolyten konkurrieren können [SNYDER 79].

J. Datta veröffentlichte 1982 eine Arbeit über die dekorative Verchromung aus Chrom(III)-Elektrolyten. Er fasst die wesentlichen Schwierigkeiten bei der Abscheidung von Chrom aus dreiwertigen Elektrolyten zusammen:

- Durch das hohe Potenzial an der Kathode und der daraus resultierenden Wasserstoffentwicklung kommt es zu einem lokalen Anstieg des pH-Wertes an der Kathode. Dies muss durch eine geeignete Puffersubstanz kompensiert werden, um die Bildung von Chromhydroxid $[\text{Cr}_2(\text{OH})_3]$ zu verhindern.
- Die in wässrigen Chromlösungen vorliegenden Hexaquochrom $^{(3+)}$ -Ionen müssen durch einen geeigneten Komplexbildner umkomplexiert werden, um eine metallische Chromabscheidung zu ermöglichen, da sich aus Hexaquochrom $^{(3+)}$ -Ionen laut *Datta* nur schwarze Chromschichten abscheiden lassen.

- Nach den Erkenntnissen von *Datta* erfolgt die Chromabscheidung über die Stufen Chrom(III) zu Chrom(II) zu metallischem Chrom. Er kommt zu dem Schluss, dass für eine Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten insbesondere die gebildeten Chrom(II)-Ionen stabilisiert und vor der Rückoxidation zu Chrom(III) geschützt werden müssen.
- Um die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) an der Anode zu verhindern, müssen die Elektroden entweder durch ein Diaphragma voneinander getrennt werden, oder es muss dem Elektrolyt ein Stoff zugegeben werden, der an der Anode bevorzugt oxidiert wird.

Alle von *Datta* getroffenen Erkenntnisse beziehen sich ausschließlich auf Bäder, mit denen dekorativ verchromt wird. Er selbst schlägt einen Elektrolyt aus Chromsulfat, Borsäure [H₃BO₃] und als Komplexbildner Citrat vor. Laut den Berichten von *Datta* ist es möglich Chromschichten abzuscheiden, die in ihren optischen und mechanischen Eigenschaften mit Schichten, erzeugt aus konventionellen Chrom(VI)-Elektrolyten, konkurrieren können. Interessant ist auch, dass *Datta* das unterschiedliche Abscheideverhalten von frisch angesetzten und gealterten Elektrolyten beschreibt. *Datta* trifft aber keine direkte Aussage, welche Lösungen für eine Abscheidung besser geeignet sind [DATTA 82].

Eine ebenfalls aus dem Jahr 1982 datierte Veröffentlichung von *L Gianelos* richtet ihren Fokus auf die Vorteile beim Betrieb von Chrom(III)-Elektrolyten. Von *L Gianelos* wird insbesondere die bessere Streufähigkeit der Chrom(III)-Elektrolyte im Vergleich zu konventionellen sechswertigen Chromelektrolyten herausgestellt. Die von *Gianelos* beschriebenen Chrombäder eignen sich aber nur für die dekorative Chromabscheidung von Schichten mit einer Stärke von weniger als einem Mikrometer (1 µm) [GIANELOS 82].

Um das Jahr 1985 starteten *C.U. Chrisholm* und *M.R. El-Sharif* ihre Arbeit an dreiwertigen Hartchromelektrolyten. Die ersten Arbeiten beschäftigten sich noch mit der Abscheidung von Chrom-Nickel-Legierungen aus Dimethylformamid Bädern. Diese setzten sich aus 90 Volumen-% Dimethylformamid und 10 Volumen-% Wasser zusammen. Es wurden 270 g/l Chromchlorid [CrCl₃ 6H₂O], 100 g/l Nickelchlorid [NiCl₂ 6H₂O], 10 g/l Borsäure [H₃BO₃] sowie 1g/l Vanadiumsulfat [VSO₄] zugegeben. Die Beschichtungszeit betrug

zwischen 10 und 45 Minuten. In diesen Versuchen stellten die beiden Wissenschaftler fest, dass insbesondere die Badtemperatur für die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten verantwortlich ist. So kann aus Bädern bei einer Temperatur von 7 °C eine Schicht abgeschieden werden, die bis zu 88 % Chrom enthält. Mit steigender Badtemperatur verändert sich das Verhältnis rapide. Bei 40°C abgeschiedene Schichten enthalten nur noch 5 % Chrom und 95 % Nickel. Des Weiteren wird von einem höheren Chromanteil in Bereichen größerer Stromdichten berichtet [CHRISHOLM 85].

Ein Jahr später veröffentlichten *A. Watson, C. U. Chrisholm* und *M.R. El-Sharif* eine Arbeit, in der die Rolle von Chrom(II) und Chrom(VI) in Chrom-Nickel-Bädern genauer untersucht wird. Es wurden sowohl Chrombäder in der „grünen“ als auch in der „violetten Modifikation“ untersucht. Des Weiteren fanden auch Versuche mit Legierungsbädern auf Chrom-Nickel-Basis statt. Sie beschreiben, dass zu Beginn aus der „violetten Modifikation“ nur sehr schlechte Schichten abgeschieden werden können. Aber schon nach wenigen Minuten erreichen die Schichten aus der „violetten Modifikation“ gleichartige Eigenschaften wie die aus der „grünen Modifikation“ abgeschiedenen Schichten [WATSON 86]. In einer später veröffentlichten Schrift gelangen sie zu der Auffassung, dass ein erhöhter Chrom(VI)-Anteil in den von ihnen verwendeten Elektrolyten einen negativen Effekt auf die Qualität der galvanisch erzeugten Schichten hat. Alle von ihnen durchgeführten Versuche wurden in einem Dimethylformamid/Wasser-Elektrolyten unternommen. Außerdem handelt es sich immer um abgeschiedene Chrom-Nickel- oder Chrom-Nickel-Eisen-Legierungen mit einem Chromanteil von unter 25 % [EL-SHARIF 88]. *A. Watson, C.U. Chrisholm* und *M.R. El-Sharif* untersuchten auch den Einfluss von Chrom(II) auf die Qualität der abgeschiedenen Chromschichten. In einem im Jahr 1990 veröffentlichten Artikel gehen sie erstmals auf die Komplexbildungsmechanismen verschiedener organischer Badzusätze ein. Die Autoren kommen in ihrem Artikel zu dem Schluss, dass ein zu hoher Chrom(II)-Anteil im Elektrolyt die Abscheidung behindert [WATSON 90].

Parallel zu den Arbeiten von *A. Watson, C.U. Chrisholm* und *M.R. El-Sharif* veröffentlichte *P. Benaben* eine Arbeit über die Abscheidung von Hartchrom aus dreiwertigen Chromelektrolyten. *Benaben* gibt an, dass es mit seinem Verfahren möglich ist, Hartchrom-

schichten mit Stärken von bis zu 150 μm und Härten von bis zu 1100 HV bei Stromdichten bis zu 110A/dm² abzuscheiden. Wie sich der Elektrolyt genau zusammensetzt, und bei welchen pH-Werten der Elektrolyt betrieben wird, kann der Veröffentlichung von *Benaben* nicht entnommen werden. Es findet keine Trennung des Kathoden- und Anodenraums statt. Erstaunlich ist, dass sich das von ihm entwickelte Verfahren trotz seiner einfachen Durchführbarkeit und Stromausbeuten von bis zu 30 % nicht industriell durchsetzen konnte [BENABEN 89].

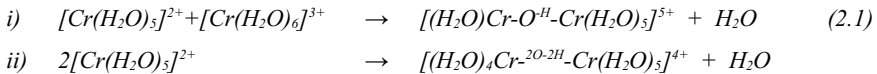
Neben der Arbeit von *P. Benaben* arbeiteten *M. Takaya*, *M. Matsunaga* und *T. Otaka* an der Mitabscheidung von Kohlenstoff in die gebildete Chromschicht. Dazu geben sie einem Chrom(III)-Elektrolyt Kaliumformiat [KCOOH] zu. In einem an die Abscheidung angeschlossenen Temperprozess kann eine Härtesteigerung der Chromschichten durch Ausbildung von Chromcarbid [Cr₂₃C₆] auf bis zu 1600 HV erreicht werden. Die Autoren geben an, dass die Gefüge zwischen 1,8 % und 5 % Kohlenstoff enthalten [TAKAYA 87].

V. A. Paramanov, *G. M. Florianovich* und *Y. A. Larchenko* untersuchten im Jahr 1994 die Abscheidung von dünnen Chromschichten. Dabei geht es um die Abscheidung von Chromschichten auf der Innenseite von Konservendosen. Da dafür keine großen Schichtdicken erforderlich sind, versuchten sie einen Chromelektrolyt auf Basis von Chromsulfat und Harnstoff zu entwickeln. Mit diesem Elektrolyt gelingt es, innerhalb von 1 bis 2,5 Sekunden haftfeste Chromschichten auf die Innenseite von Konservendosen aufzubringen. Die Veröffentlichung berichtet von Stromausbeuten von bis zu 20 % bei kathodischen Stromdichten von 3 bis 6 A/dm². Es wurden ebenso Versuche zur Legierungsabscheidung mit Eisen unternommen. Auf die Problematik der Chrom(VI) Bildung an der Anode wird in dieser Veröffentlichung nicht eingegangen [PARAMANOV 94].

I. Czako-Nagy und *M. El-Sharif* untersuchten im Jahr 1993 die Legierungsabscheidung aus Chrom-Kobalt-Elektrolyten. Dabei kommen nahezu identische Elektrolyte zum Einsatz, wie bereits in den von *M. El-Sharif* in den Jahren 1988 bis 1990 durchgeführten Versuchen. Der Artikel erweckt den Anschein, dass sich die Forschung an diesem Punkt weg von der reinen Chromabscheidung hin zur Legierungsabscheidung entwickelt [CZAKO-NAGY 94].

Ebenfalls im Jahr 1994 wurde ein Patent von *G. E. Shahin* eingereicht, in dem die Abscheidung von Chromschichten bzw. Chromoxidschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten gesichert wird. Die von *Shahin* beschriebenen Elektrolyte setzen sich aus Chromsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumformiat zusammen. Die Formiatzusätze verhindern die Oxidation von dreiwertigem zu sechswertigem Chrom an der Anode [US 5,294,326] [DE 69607782].

Von *S. Duan* und seinen Mitarbeitern wurde im Jahr 1995 ein Artikel zum Thema der Hartverchromung aus dreiwertigen Chromelektrolyten veröffentlicht. Es kommt ein Elektrolyt zum Einsatz, der sich aus Chromchlorid oder Chromsulfat, Ammoniumchlorid, Borsäure sowie Ameisensäure, Essigsäure, Harnstoff und/oder Oxalsäure zusammensetzt. *Duan* gibt in seinem Artikel erstmals einen Anhaltspunkt, aus welchem Grund bei konventionellen dreiwertigen Verchromungselektrolyten nach wenigen Mikrometern (μm) Schichtdicke die Chromabscheidung zum Erliegen kommt. *Duan* führt dies auf den steigenden pH-Wert im Kathodenfilm und die Bildung von polynuklearen Chromkomplexen zurück. Nach *Duan* bilden sich folgende Chromkomplexe aus [DUAN 95]:



Auf der jährlichen technischen Konferenz in Birmingham präsentierte *M. El-Sharif* im Jahr 1994 seine fortgeführten Entwicklungen zum Thema der Hartchromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten mit Glycin Zusatz. In dieser Arbeit wurden vor allem die Einflüsse der Badtemperatur und der Stromdichte auf die Qualität der abgeschiedenen Schichten untersucht. *M. El-Sharif*, *S. Ma* und *C. Chrisholm* untersuchten im Jahr 1995 ausführlich den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Schichtbildung von Chrom aus Chromchlorid basierenden Chrom(III)-Elektrolyten. Sie kamen zu der Erkenntnis, dass der größte Einfluss auf die Abscheidengeschwindigkeit der gebildeten Chromschicht auf die Temperatur des Chromelektrolyts zurückgeführt werden kann. Es kann vereinfacht gesagt werden, je höher die Elektrolytemperatur, desto höher die mögliche kathodische Stromdichte, desto größer die erzielbare Abscheidengeschwindigkeit. Zusätzlich berichtet *EL-*

Sharif von einer Härteabnahme bei steigenden kathodischen Stromdichten. Dies steht im Widerspruch zu dem aus sechswertigen Chromelektrolyten bekannten Verhalten. Sie geben in ihrer Arbeit an, dass etwa alle 100 Ah/l Elektrolyt Glycin zugegeben werden muss [EL-SHARIF 95].

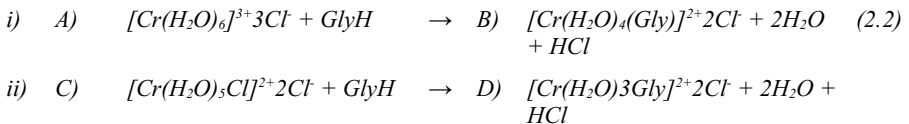
In später veröffentlichten Arbeiten beschreibt *El-Sharif* Weiterentwicklungen der von ihm favorisierten Chromchlorid-Glycin-Elektrolyte. Eine Arbeit aus dem Jahr 1999 ist dabei von besonderem Interesse, da hier erstmals auf die Komplexbildungsmechanismen zwischen dem Chromion und Glycin eingegangen wird. *El-Sharif* geht davon aus, dass Glycin und Chrom über die am Glycin enthaltene $[H_2N]$ -Gruppe und $[OH]$ -Gruppe einen Chelatkomplex ausbilden. *El-Sharif* ermittelt ein molares Glycin - zu Chrom - Verhältnis von 1:1 als zu bevorzugendes Mischungsverhältnis bei der Chromabscheidung. Bei diesem Mischungsverhältnis bildet sich laut seiner Veröffentlichung bevorzugt ein Komplex, bei dem ein Chromion mit einem Glycinmolekül einen Chelatkomplex ausbildet. Die Bezeichnung Chelatkomplex steht für Komplexverbindungen, bei denen ein Ligand mindestens zwei Koordinationsstellen (Bindungsstellen) des Zentralions, in dem hier beschriebenen Fall Chrom, einnimmt. Dies bedeutet, dass im Fall des Chromions eine ringförmige Struktur ausgebildet wird. *El-Sharif* liefert damit auch erstmalig einen Ansatz der erklärt, warum nur Stromausbeuten von maximal 50% bei der Chromabscheidung von metallischem Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten erreichbar sind [EL_SHARIF 99].

In ihrer Dissertation aus dem Jahr 1996 beschäftigt sich *B. Voss* intensiv mit der elektrochemischen Abscheidung von Chrom aus dreiwertigen und aus sechswertigen Chromelektrolyten. Sie untersucht dabei den Einfluss von Badzusätzen, durch welche der Einbau von Kohlenstoff und/oder von Phosphor in eine Chromschicht ermöglicht wird, um die Ausbildung amorpher Phasen zu erreichen. In ihren Untersuchungen erkennt sie die Neigung der dreiwertigen Chromelektrolyte zur Ausbildung von Komplexen. Diese erschweren ihrer Ansicht nach die Chromabscheidung und die Badanalytik erheblich. *Voss* gibt an, dass erst durch den Zusatz von hypophosphoriger Säure eine metallische Abscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten ermöglicht wurde [VOOS 96].

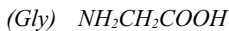
Im Jahr 1997 beschäftigten sich *C. Arslan* und *P. F. Dupy* mit der anodischen Oxidation von dreiwertigem zu sechswertigem Chrom bei der Elektrochromgewinnung nach dem Verfahren

von *Lloyd*. Die kathodische Schichtabscheidung wird von ihnen nicht weiter optimiert. Das Hauptaugenmerk bei dieser Untersuchung liegt auf Experimenten mit verschiedenen Anodenmaterialien. Durch die Wahl eines geeigneten Anodenmaterials kann die Entstehung von sechswertigem Chrom im Anolyt verringert werden. Dazu wird die Sauerstoffüberspannung im Anolyt abgesenkt. Dies beeinflusst nicht nur die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI), sondern senkt auch den Energieverbrauch durch die niedrigere Anodenüberspannung. Es werden konventionelle Blei-Silber-Anoden mit Anoden aus Titan, die einmal mit einer Iridiumoxid- und einmal mit einer Blei-Iridium-Beschichtung versehen sind, verglichen. *Arslan* und *Dupy* errechnen die Energieeinsparung pro kg abgeschiedenem Chrommetall mit ca. 3 kW/h, wenn statt konventionellen Blei-Silber-Anoden Anoden aus Titan mit einer Iridiumoxid-Schicht verwendet werden [ARSLAN 97].

J. McDougall, *M. El-Sharif* und *S. Ma* veröffentlichten im Jahr 1998 die Fortführung ihrer Arbeiten mit Chrom(III)-Glyzin-Elektrolyten. In dieser Arbeit wird ausschließlich ein Chromchlorid-Elektrolyt untersucht. Es werden die möglichen chemischen Reaktionen während der Präparation des Elektrolyts und die Reaktionen im Verlauf der elektrochemischen Chromabscheidung ermittelt. Dabei stehen die in Formel 2.2 mögliche Chrom-Glyzin-Komplexe zur Diskussion. Wird weiteres Glyzin zugegeben, ist die Wahrscheinlichkeit, dass dieses mit Komplex *A*) reagiert größer als mit *B*), da Glyzin eine negative Ladung hat und deshalb bevorzugt mit dem positiv geladenen Komplex *A*) reagiert. Eine weitere Reaktion ergibt sich aus der möglichen Chromchlorid Form *C*) nach *D*).



Dabei gilt:



Durch eine modellhafte Rechnung kommen sie zu dem Schluss, dass sich bei einer molaren Konzentration von Glyzin und Chrom im Verhältnis von 1:1; 2:1 und 3:1 die maximale Stromausbeute realisieren lässt (siehe Abb. 3).

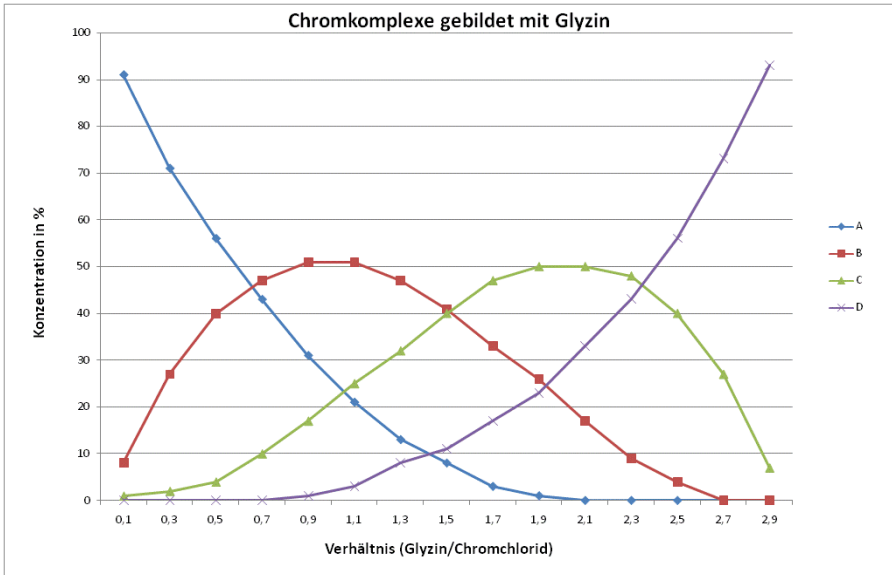


Abb. 3: Theoretische Konzentration der verschiedenen Chromkomplexe im Verhältnis zu Glyzin

Anschließend setzten *J. McDougall*, *M. El-Sharif* und *S. Ma* 15 verschiedene Chrom-Glyzin Elektrolyte an und überprüften diese hinsichtlich der erreichbaren Stromausbeuten. Dabei stellten sie fest, dass sich die maximale Stromausbeute bei einer Glyzin-Chrom-Konzentration von 1,1:1 bis 1,2:1 erreichen lässt (siehe Abb. 4). Das Team von *J. McDougall* kommt zu dem Schluss, dass Chrom-Glyzin-Komplexe nach Struktur *B* für die Abscheidung von metallischem Chrom aus dreiwertigen Chromelektrolyten geeignet sind. Ihrer Ansicht nach ist es erforderlich, gezielt Komplexe nach dieser Struktur zu erzeugen, um hohe Stromausbeuten realisieren zu können [MC DOUGALL 98].

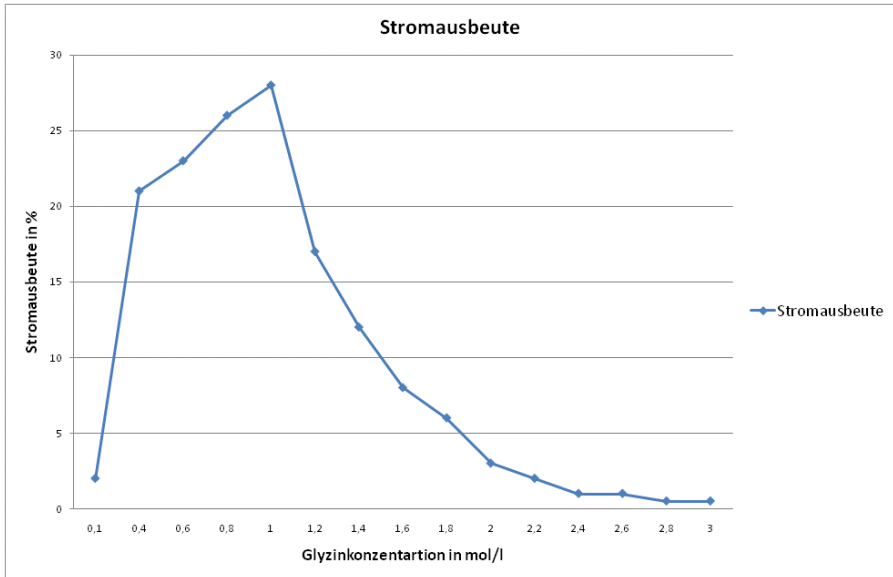


Abb. 4: Prozentuale Stromausbeute bei unterschiedlichen Glyzin/Chromchlorid Konzentrationen

Von *A. Rousseau* und *P. Benaben* wird im Jahr 1999 ein Verfahren vorgestellt, durch welches sich Chrom-Nickel-Multilagen aus einem einzelnen Beschichtungselektrolyten abscheiden lassen. Dazu kommt ein Chromchlorid Elektrolyt $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ mit einer Konzentration von 1,2 mol/l zum Einsatz. Diesem Bad wird 0,2 mol/l Nickelsulfat $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ zugegeben. Das Bad wird bei 50 °C in einer 5 dm³ fassenden Beschichtungszelle betrieben. Der pH-Wert des Elektrolyts beträgt ca. pH 0. Durch Wechseln der Stromdichte zwischen 40 bis 80 A/dm² konnten abwechselnd Nickel oder Chromschichten abgeschieden werden. Dabei wurde die Stromdichte von 40 A/dm² zehnmal so lange gehalten, wie die Stromdichte von 80 A/dm². Beim Betrieb mit niedriger Stromdichte wurden reine Nickel Schichten auf der Stahlkathode abgeschieden. Bei hohen Stromdichten wurden Chromschichten mit 10 % Nickel Anteil erzeugt. Die Schichten erreichen Härten je nach Chromanteil zwischen 600 bis 800 HV. Die erzeugten Schichten wurden anschließend einer Temperbehandlung unterzogen und die Härte der Schichten

anschließend im Querschliff vermessen. Bei Versuchen mit Tempertemperaturen von 400 °C konnten Härten bis 1000 HV in der Schicht erreicht werden [ROUSSEAU 99].

Durch die Arbeit von *P Abbott* eröffnet sich im Jahr 1999 ein ganz neuer Weg zur Abscheidung von metallischen Chromschichten aus dreiwertigen Chromsalzen. *Abbott* beantragte ein Patent über „*Ionische Flüssigkeiten*“. Er erhebt den Anspruch auf Salze, die unterhalb von 100 °C flüssig werden, vorzugsweise bereits nahe der Umgebungstemperatur. Diese Flüssigkeiten eignen sich als stark polare Lösemittel in Batterien, Brennstoffzellen und Bädern zur galvanischen Metallabscheidung. *Abbott* berichtet in einem im Jahr 2000 beantragten Patent von einem Galvanisierungsbad, welches sich aus Chrom(III)-Chlorid-Hexahydrat-Cholinchlorid in einem Verhältnis von 2:1 zusammensetzt. Es wurden mehrere Beschichtungsversuche in Hull-Zellen mit unterschiedlichem Basismaterial unternommen. Dabei wurde die Temperatur der ionischen Flüssigkeit auf 60 °C eingestellt. Es konnten graugrüne bis mattgraue Chrom-Niederschläge auf Probeblechen erzeugt werden [DE 60109182] [DE 60020942.3].

Im Jahr 2001 veröffentlichten *R. P. Renz* und sein Team die Ergebnisse einer von der *U. S. Environmental Protection Agency* unterstützten Forschungsarbeit. Auch diese Arbeit hatte zum Ziel einen funktionsfähigen dreiwertigen Chromelektrolyt zur Hartverchromung zu entwickeln. *Renz* geht davon aus, dass sich der pH-Wert des Chromelektrolyts unmittelbar an der Kathode stark erhöht und dadurch Chromhydroxid [$\text{Cr}(\text{OH})_3$] abgeschieden oder ausgefällt wird. Dies führt dazu, dass die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten nach wenigen Mikrometer (μm) zum Erliegen kommt. Diesem Mechanismus soll in der von ihm vorgestellten Arbeit durch gepulsten Strom entgegengewirkt werden. Dazu wird das zu beschichtende Bauteil für eine bestimmte Zeit kathodisch geschaltet, dann erfolgt eine Umkehrung der Polarität und das zu beschichtende Bauteil wird kurz anodisch geschaltet (s. Abb. 5).

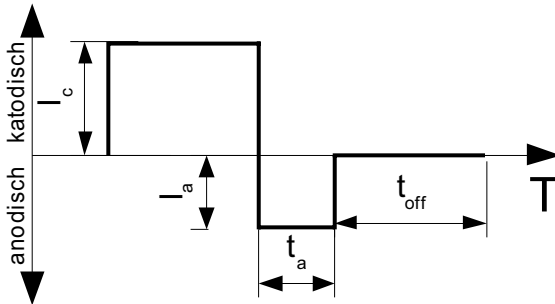


Abb. 5: Schema des gepulsten Gleichstroms

Der von *Renz* beschriebene Chromelektrolyt setzt sich aus Chromsulfat $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, Kaliumchromsulfat $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, Ammoniumsulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, Borsäure $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, Ameisensäure (wird auch als Methansäure bezeichnet) $[\text{HCOOH}]$ und einem nicht näher beschriebenen Netzmittel zusammen. Das Team berichtet von abgeschiedenen Schichten mit einer Stromausbeute von bis zu 30 %. Bei Versuchen mit verschiedenen Konzentrationen an Borsäure und Ammoniumsulfamat konnten Schichten mit bis zu $213 \mu\text{m}$ Dicke abgeschieden werden. Dazu wurde eine kathodische Stromdichte von 25 bis 35 A/dm^2 verwendet. Die kathodische Zeit t_c betrug zwischen 80 und 90 % der Gesamtzeit T . Die anodische Zeit t_a betrug zwischen 3 bis 5 % der Gesamtzeit T . Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass insbesondere die niedrigeren Stromdichten zu besseren Schichtergebnissen führen. In der Arbeit bleibt die Problematik der Entstehung des sechswertigen Chroms an den anodisch geschalteten Oberflächen unerwähnt [RENZ 01].

Nahezu zeitgleich zu *Renz* untersuchten an der *University of Chemical Technology, Moscow* *V. V. Kuznetsov* und sein Team die Kinetik der elektrischen Reduktion von dreiwertigen Chromionen aus Sulfatlösungen. Auch sie verfolgten das Ziel dicker Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten. Dazu wurde das Stromdichte-Potenzial-Verhalten an dreiwertigen Chromelektrolyten auf Basis von Chromsulfat untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Bildung von zweiwertigem Chrom und dessen Einfluss auf die metallische Chromabscheidung geschenkt. Es handelt sich bei dieser Untersuchung um

einen Chromsulfatelektrolyt mit Zusätzen an Aluminiumsulfat $[Al_2(SO_4)_3]$, Harnstoff $[CH_4N_2O]$ oder Natriumformat $[HCOONa]$. Dabei wurde die Stromausbeute zur Bildung von Wasserstoff, metallischem Chrom sowie die Bildung von zweiwertigem Chrom quantitativ bestimmt. Die Versuche wurden in einer Versuchszelle durchgeführt, bei der der Anoden- und Kathodenraum voneinander getrennt waren. Durch die Versuche wird deutlich, dass sich in einem negativen Potenzialbereich von -0,95 V bis -1,3 V besonders geeignete Bedingungen zur Bildung von metallischem Chrom ergeben (siehe Abb. 6).

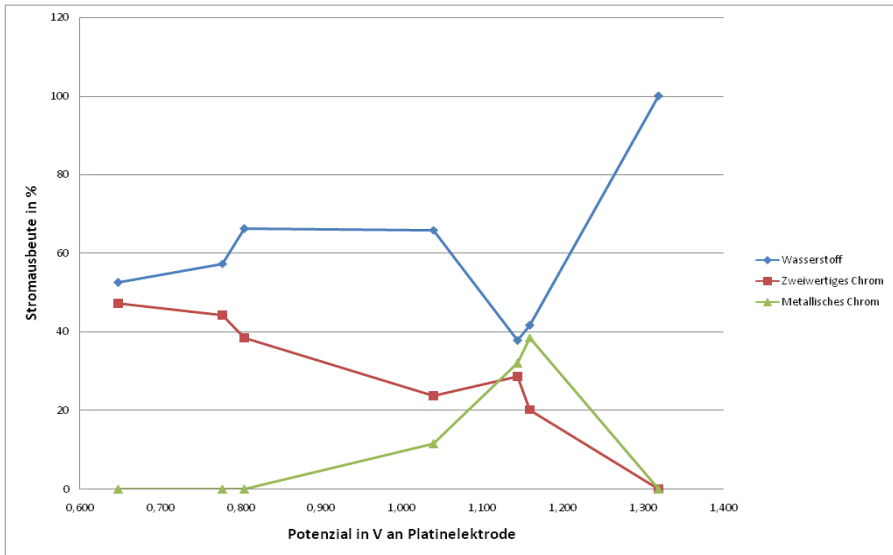


Abb. 6: Stromausbeute bei steigendem kathodischen Potenzial

Nach Ansicht von *Kuzenetsov* beeinflusst die Bildung von Chrom(II) die Abscheidung von metallischem Chrom dadurch, dass für die metallische Chromabscheidung chemisch inerte Chrom(III)-Komplexe zu reaktionsfähigen Komplexen katalysiert werden. In dieser Arbeit wird auch von der stabilisierenden Wirkung von organischen Substanzen auf die zweiwertigen Chromverbindungen ausgegangen. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass der Anteil von zweiwertigen Chromverbindungen im Elektrolyt keinen Einfluss auf die Abscheidung von metallischem Chrom hat. Der für die Chromabscheidung limitierende

Faktor ist die Geschwindigkeit, mit der dreiwertiges Chrom aus umwandelbaren Komplexen heraus gelöst werden kann [KUZNETSOV 01].

Im Jahr 2002 wird von *K. Kuzmann* und seinem Team die Abscheidung von Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen untersucht. Bei diesen Versuchen handelt es sich um die Abscheidung von Legierungen aus einem Elektrolyt, welcher sich zu 0,8 Mol aus Chromchlorid, 0,2 Mol Nickelchlorid, 0,05 Mol Eisenchlorid, 0,5 Mol Ammoniumchlorid, 0,5 Mol Kochsalz, 0,15 Mol Borsäure, 0,45 Mol Aluminiumchlorid und 1 Mol Glyzin zusammensetzt. Bei ihren Versuchen können, abhängig von Stromdichte, Elektrolyttemperatur und Strömungsgeschwindigkeit, Schichten mit bis zu 89-Gewicht-% Chrom erzeugt werden. Eine reine Chromabscheidung ist aber nicht möglich. Ebenso wird nicht auf die mögliche Entstehung von Chrom(VI) an der Anode eingegangen [KUZMANN 02].

Bei der Konferenz „*Advanced Coatings against Corrosion and Wear 2002*“ in Nizza (Frankreich) hielt *P. Benaben* einen Vortrag zur Abscheidung von Hartchromschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten. Er berichtete von den Fortschritten bei der Abscheidung von dicken Chromschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten sowie der Einlagerung von Partikeln in Chromschichten. Er stellte die Randbedingungen eines aktuell laufenden Forschungsprojekts mit dem Namen „*Ecochrom*“ vor. Bei dem durch *Benaban* beschriebenen Verfahren wird eine sechswertige Chromlösung durch die Zugabe von Ethanol oder durch Schwefeldioxid [SO₂] zu einem dreiwertigen Chromelektrolyt reduziert. Aus diesen Elektrolyten können laut *Benaben* dicke Chromschichten abgeschieden werden. In seinem Vortrag macht *Benaben* keine näheren Angaben zu den genauen Abscheidebedingungen oder zur genauen Elektrolytzusammensetzung. Er berichtet von einem neu angelaufenen Forschungsprojekt zur Hartchrombeschichtung aus dreiwertigen Chromelektrolyten mit dem Namen „*Ecochrom*“, welches durch ein nicht näher beschriebenes Konsortium aus 20 Partnern, mit einem Budget von 11 Millionen Euro, durchgeführt werden soll [BENABEN 02]¹.

Ebenfalls im Jahr 2002 veröffentlichte *M. Bestetti* einen Artikel, bei dem Alternativen zur konventionellen Hartverchromung aus sechswertigen Chromelektrolyten untersucht werden.

(1) Auf schriftliche Nachfrage bei Herrn Benaben, welche Ergebnisse durch das „*Ecochrom*“ Projekt erreicht werden konnten, wurde mir mitgeteilt, dass die Ergebnisse zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Dissertation aus Geheimhaltungsgründen vorerst nicht veröffentlicht werden können.

Unter anderem werden auch Chromschichten, abgeschieden aus dreiwertigen Chromelektrolyten, untersucht. Der verwendete Chromelektrolyt setzt sich aus Chromsulfat, Oxalsäure, Harnstoff, Methanol und Magnesiumsulfat zusammen. Insbesondere die Verwendung vom Magnesiumsulfat $[\text{MgSO}_4]$ ist hier erstaunlich. Bei einer Temperatur von $20\text{ }^\circ\text{C}$ und Stromdichten bis 40 A/dm^2 konnten Farradaysche Stromausbeuten von 25 bis 30 % erreicht werden. *M. Bestetti* beschreibt aber auch das Problem, dass bei längeren Beschichtungszeiten und zunehmender Schichtdicke die Stromausbeute stark absinkt und schließlich ganz zum Erliegen kommt. *Bestetti* kommt zu dem Schluss, dass:

- Dreiwertige Chrombäder im Bereich niedriger Stromdichten geringe Stromausbeuten liefern.
- Der Chrom(II)-Gehalt der Chrombäder und seine Wirkung auf die Chromabscheidung besser verstanden werden muss.
- Der Anstieg des kathodennahen pH-Werts ein Schlüsselfaktor für den Abscheidestopp der Chromschicht nach einer kurzen Abscheidezeit ist.

Die Rolle des zweiwertigen Chroms, welches sich im Lauf der Abscheidung bildet, muss genauer untersucht werden, um dickere Chromschichten zu ermöglichen [BESTETTI 02]. Mit der Fragestellung, warum die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten nach dem Erreichen einer bestimmten Abscheidezeit zum Erliegen kommt, beschäftigten sich auch *A. Rousseau* und *P. Benaben*. Dazu stellen sie drei mögliche Erklärungen auf:

- Mit zunehmender Abscheidungsdauer bilden sich im kathodennahen Film Chromkomplexe, die für die metallische Chromabscheidung inert sind. Dadurch kommt die Abscheidung zum Erliegen.
- In die sich bildende Chromschicht werden inerte Partikel eingelagert, an denen keine weitere Abscheidung von metallischem Chrom mehr möglich ist.
- Es kommt zu einer Knospenbildung, durch die die aktive Oberfläche stark vergrößert wird. Dadurch sinkt die effektive Stromdichte und damit das negative Potenzial an der Kathode ab und die Chromabscheidung kommt zum Erliegen.

Diese Theorien werden durch experimentelle Versuche überprüft. Dazu wurden Probekörper mit einer Stromdichte von 80 A/dm^2 für jeweils 20 Minuten beschichtet. Um den Kathodenfilm wieder zu regenerieren, kam Gleichstrom zum Einsatz. In den Experimenten stellte sich heraus, dass dadurch keine Verbesserung zu erreichen war. Anschließend wurden in weiteren Versuchen die Proben nach jeweils 10 Minuten Beschichtungszeit entnommen und diese mit Wasser und Filterpapier an der neu gebildeten Oberfläche gereinigt. Auch durch diese Maßnahme konnte keine Verbesserung erreicht werden. In weiteren Versuchen wurde die Oberflächenrauheit der abgeschiedenen Schichten vermessen. Es konnte dabei eine deutliche Knospenbildung im Bereich hoher Stromdichten nachgewiesen werden. Dies führt zu einer Zunahme der für die Abscheidung relevanten Oberfläche.

Dadurch sinkt die an der Kathode wirkende Stromdichte unterhalb der für die Chromabscheidung notwendige Mindeststromdichte ab und die Chromabscheidung kommt zum Erliegen. *A. Rousseau* und *P. Benaben* vertreten die Ansicht, dass zu einer gleichmäßigen Chromabscheidung die kathodische Stromdichte bezogen auf die Fläche konstant gehalten werden muss [ROUSSEAU 02].

Y. B. Song und *D. -T. Ching* untersuchten an der Clarkson University, USA die Stromausbeute und das Polarisationsverhalten von Chrom(III)-Elektrolyten. Zu diesem Zweck wurden Abscheidungen an rotierenden Elektroden unter polarografischen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden zwei Elektrolyte bestehend aus:

- 0,4 Mol Chromchlorid [CrCl_3] mit Zusätzen von,
- 1,5 Mol Ammoniumchlorid [NH_4Cl],
- 0,5 Mol Kaliumchlorid [KCl],
- 0,7 Mol Borsäure [H_3BO_3],
- 0,1 Mol Ammoniumbromid [NH_4Br],
- 0,2 g/l Natriumdodecylsulfat [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$],
- 0,6 Mol Ammoniumformat [HCOONH_4] als Komplexbildner,
- 0,2 Mol Natriumacetat [NaOOCCH_3] als Komplexbildner

sowie ein zweiter Ansatz ohne Ammoniumformat und Natriumacetat untersucht.

Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, dass eine Abscheidung von metallischem Chrom aus Elektrolyten ohne Komplexbildner nicht möglich ist. Des Weiteren gehen sie davon aus, dass die metallische Chromabscheidung über zwei Stufen von Chrom(III) über ein komplexiertes Chrom(II) zu metallischem Chrom erfolgt. Damit stehen sie im Widerspruch zu den Ergebnissen von *Kuznetsov* aus dem Jahr 2001 [SONG 02].

A. Edigaryan wurde im Jahr 2005 ein Patent zur galvanischen Beschichtung mit Chrom aus dreiwertigen Chromelektrolyten zugesprochen. Das von ihm patentierte Verfahren verwendet einen Elektrolyt, welcher sich folgendermaßen zusammensetzt:

- Kaliumchromalaun $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ von 50 g/l bis 500 g/l oder
- Chromsulfat $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ von 50 g/l bis 300 g/l und
- Natriumoxalat $[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ oder } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ von 10 g/l bis 100 g/l und
- Aluminiumsulfat $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ von 20 g/l bis 150 g/l und
- Natriumfluorid $[\text{NaF}]$ von 5 g/l bis 30 g/l.

Nach der Patentschrift ist bei der Verwendung einer platinieren Titananode keine Trennung zwischen dem Anoden- und dem Kathodenraum notwendig. Der Elektrolyt arbeitet bei einer Temperatur von 33°C bis 48°C und bei Stromdichten zwischen 25 A/dm² bis 60 A/dm², der pH-Wert des Elektrolyts liegt zwischen pH 1 bis pH 2,2. Die erreichbare Härte der Schichten wird mit bis zu 1000 HV angegeben [US 2005/0284769 A1].

Eine aus dem Jahr 2006 stammende Veröffentlichung von *D. Snyder* vergleicht das Korrosionsverhalten und den Farbeindruck von Chromschichten, abgeschieden aus konventionellen und aus dreiwertigen Chromelektrolyten. Auf die für die Untersuchung eingesetzten Elektrolyte wird hier nicht weiter eingegangen. Dabei handelt es sich um dreiwertige Chromelektrolyte mit dem Namen *TriChrome®-White* und *TriChrome®-Plus* der Firma Atotech. Durch Farbmessungen wird klar, dass sich mit Hilfe dieser dreiwertigen Chromelektrolyte mittlerweile ein Farbeindruck erreichen lässt, der nahezu dem der Schichten aus sechswertigen Chromelektrolyten entspricht. Des Weiteren kommt *Snyder* zu dem Schluss, dass aktuelle dreiwertige, dekorative Chromschichten einen vergleichbaren, wenn nicht sogar besseren Korrosionsschutz bieten, als konventionelle Chromschichten aus sechswertigen Chromelektrolyten. Diese Chromelektrolyte eignen sich aber ausdrücklich

nur zur dekorativen Verchromung. Das Abscheiden dicker Chromschichten $>10\mu\text{m}$ ist mit diesen Elektrolyten nicht möglich [SNYDER 06].

L. Baosong untersucht im Jahr 2006 die Abscheidung von Chrom-Phosphor-Schichten aus Chrom(III)-Elektrolyten. Es kommt dabei ein Elektrolyt zum Einsatz, welcher sich folgendermaßen zusammensetzt:

- Chromsulfat [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]
- Natriumhypophosphit [$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]
- Malonsäure [$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$]
- Borsäure [H_3BO_3]
- Natriumsulfat [Na_2SO_4]
- Aluminiumsulfat [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$].

Neu ist hier die Verwendung von Aluminiumsulfat. Als schwieriges Problem bei der Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten erweist sich der doch enge Stromdichtebereich, bei dem eine Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten überhaupt möglich ist. Unterhalb eines bestimmten negativen Potenzials an der Kathode scheidet sich nur Wasserstoff ab und es wird Chrom(II) gebildet. Oberhalb einer kritischen Stromdichte steigt der pH-Wert im kathodennahen Film sehr stark an. Dies deckt sich auch mit den von *Kuznetsov* durchgeführten Untersuchungen (siehe dazu Abb. 6 Seite 55). *Baosong* kann durch die Zugabe von Aluminiumsulfat eine deutliche Vergrößerung des nutzbaren Stromdichtebereichs erreichen. Dies wird durch die puffernde Wirkung von Aluminiumsulfat möglich, welches bei einem pH-Wert um pH 5 [$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$]³⁺ Ionen formt und dadurch die Bildung von Chromhydroxid ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) bremst (siehe Abb. 7) [BAOSONG 06a]. Eine aus dem gleichen Jahr stammende Veröffentlichung von *Baosong* untersucht den Einfluss von verschiedenen Anodenmaterialien auf die Entstehung von Chrom(VI) in dreiwertigen Chromelektrolyten. Er kommt dabei zu dem Ergebnis, dass an Titananoden, beschichtet mit Iridiumoxid und Tantaloxid, besonders wenig sechswertiges Chrom entsteht und eine hohe Lebensdauer von dreiwertigen Chromelektrolyten möglich ist. In dieser Veröffentlichung wird aber keine Aussage darüber getroffen, wie dick die abgeschiedenen

Chromschichten sind. Des Weiteren wird mit den Anoden nur eine Stunde lang im Chromelektrolyt gearbeitet [BAOSONG 06b].

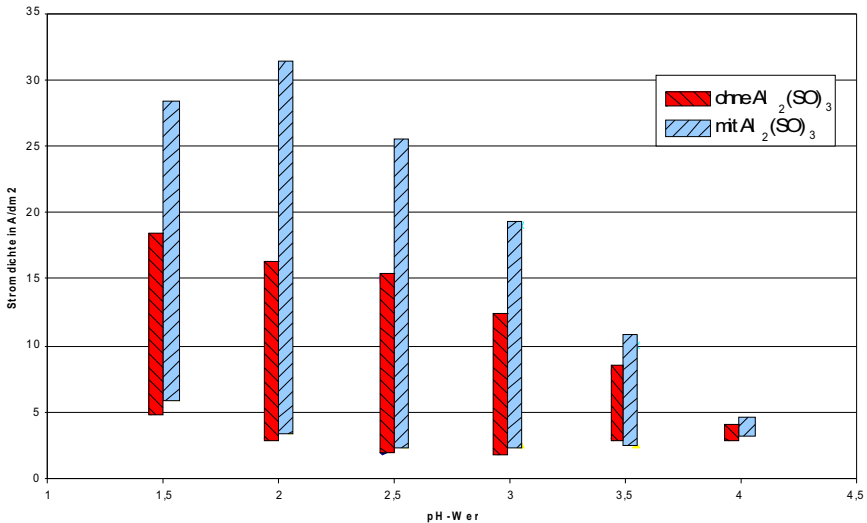


Abb. 7: Der Effekt von Aluminiumsulfat auf den nutzbaren Stromdichtebereich

2.2 Zusammenfassung des Standes der Technik

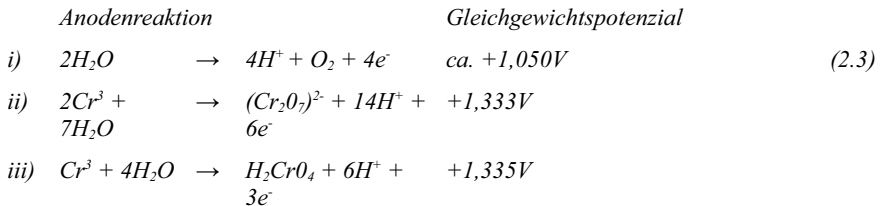
Durch die Auswertung der in der Vergangenheit durchgeführten Forschungsarbeiten können die wesentlichen Einflussfaktoren, die für eine technisch umsetzbare Hartchromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten relevant sind, in insgesamt sechs Bereiche gegliedert werden:

- die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI),
- das für die Abscheidung genutzte Chromsalz,
- der genutzte Komplexbildner und der Einfluss von Chrom(II),
- der Einfluss des pH-Werts,
- Chrom(II) / Chrom(III) Mechanismus.
- die geeignete Puffersubstanz.

Alle diese Faktoren haben auf die Abscheidung von dicken Hartchromschichten einen signifikanten Einfluss. Ihre Wirkung soll in den folgenden Unterpunkten herausgearbeitet werden.

2.2.1 Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI)

An der Anode bildet sich durch das angelegte positive Potenzial bei der galvanischen Beschichtung in Chrombädern Sauerstoff nach der Formel 2.3 *i*). Dies stellt bei diesem Prozess die erwünschte Reaktion dar. Neben Sauerstoff bildet sich in Chromelektrolyten, unabhängig davon ob sie dreiwertige oder sechswertige Chromverbindungen enthalten, Chrom(VI) nach den Gleichungen *ii*) und *iii*). Welche der Reaktionen an der Anode bevorzugt abläuft, ist vom verwendeten Anodenmaterial abhängig. Die hier dargestellten Werte gelten für Platinelektroden in einem Chromelektrolyt bei 25°C.



Da eine Verunreinigung des Chrom(III)-Elektrolyts mit Chrom(VI) die Schichtabscheidung stark beeinträchtigt und die verwendeten Elektrolyte wiederum toxisch werden lässt, muss die Entstehung von sechswertigem Chrom unterbunden werden. Dies kann durch die Verwendung eines Anodenmaterials erreicht werden, welches eine möglichst kleine Überspannung für die Reaktion *i*), und eine möglichst große Überspannung für die Reaktionen *ii*) und *iii*) hat.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Elektrolyt, welcher mit der Anode in Berührung kommt, von dem Elektrolyt zu trennen, welcher mit der Kathode in Kontakt kommt. Dazu kommt in der Regel eine Trennung der beiden Elektrolythälften in einen Anolyt - (in Kontakt mit der Anode) - und einen Katholyt - (in Kontakt mit der Kathode) - in Frage. Eine

solche Trennung kann durch die Verwendung eines teildurchlässigen Diaphragmas oder einer ionentauschenden Membran erreicht werden.

Beim Aufbau einer galvanischen Beschichtung nach dieser Art kann im Anodenraum ein chromfreier Elektrolyt, wie bspw. verdünnte Schwefelsäure [H_2SO_4], zum Einsatz kommen. Der Stromtransport zwischen Anodenraum und Kathodenraum wird dann durch die Wanderung von Ionen durch das Diaphragma oder die Membrane hindurch gewährleistet [ARSLAN 97].

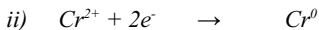
2.2.2 Chromsalze

Die Literatur berichtet von verschiedenartigen dreiwertigen Chromsalzen, welche als Ausgangssubstanz zur galvanischen Hartchromabscheidung genutzt werden können. Es wurden die Chromsalze Chromchlorid, Chromsulfat, Ammoniumchromsulfat, Kaliumchromsulfat und Chrom-[NCS]-Verbindungen in wässrigen Lösungen untersucht. Auch kamen Lösungen dreiwertiger Chromverbindungen in organischen Lösemitteln zum Einsatz. *Benaben* beschrieb die Herstellung eines für die Chromabscheidung verwendbaren Chromelektrolyts, bei der in eine Chromsäureanhydrid-Lösung Ethanol gegeben wird [BENABEN 89]. Eine Besonderheit stellt sicher der Chromelektrolyt auf Basis eines bei Raumtemperatur flüssigen Salzes nach *Abbott* dar [DE 60109182]. Nach der Auswertung aller, für diese Arbeit zugänglichen bislang veröffentlichten Artikel, kann keine klare Aussage getroffen werden, welches Chromsalz für die Verwendung als Basismaterial zur galvanischen Hartchromabscheidung am besten geeignet ist. Hier besteht nach wie vor Klärungsbedarf.

2.2.3 Komplexbildner

Nach den Erkenntnissen der meisten hier ausgewerteten Literaturstellen durchläuft die Reduktion bei der galvanischen Abscheidung von Chrom zwei Stufen. Von Chrom(III) über Chrom(II) zu metallischem Chrom. Es gibt auch eine dieser Ansicht widersprechende Arbeit von *Kuzenetsov* [KUZENETSOV 01]. Er geht von einer direkten Abscheidung aus speziellen dreiwertigen Chromkomplexen aus. Die auch von *Kuzenetsov* verwendeten organischen Zusätze im dreiwertigen Chromelektrolyt werden zur Stabilisierung dieser

speziellen Chromkomplexe benötigt. Die Arbeit von *Kuzentsov* steht damit aber im direkten Widerspruch zu den bereits früh durchgeführten Entwicklungen von *Rosenbaum* und *Lloyd* [LLOYD 50], die in Versuchsanlagen gezeigt haben, dass auch eine Chromabscheidung aus dreiwertigen Chrombädern ohne die Zugabe von komplexierenden Substanzen, unter Luftabschluss möglich ist. Dies deckt sich auch mit Versuchen, die im Vorfeld zu dieser Arbeit durchgeführt wurden. Es kann also mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die Reduktion von dreiwertigem zu metallischem Chrom über die Zwischenstufe des zweiwertigen Chroms nach den Reaktionsgleichungen 2.4 i) und ii) abläuft.



Da Chrom(II)-Verbindungen sehr schnell im umgebenden Luftsauerstoff oxidieren, müssen diese Chromverbindungen im Elektrolyt stabilisiert werden, da eine metallische Chromabscheidung nur aus Chrom(II) möglich ist. Darauf weisen auch eigene Experimente hin, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die Aufgabe der in diesem Zusammenhang als Komplexbildner bezeichneten Substanzen liegt darin, zu verhindern, dass an der Kathode gebildete zweiwertige Chromionen durch umgebenden Luftsauerstoff zu dreiwertigem Chrom oxidiert werden. Dazu wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von unterschiedlichen Substanzen wie bspw. Harnstoff, Glyzin oder Thiosulfat untersucht. Bislang kann aber keine Aussage darüber getroffen werden, welche Substanz für die Abscheidung von dicken Chromschichten am besten geeignet ist. Auch die jeweilige Wirkungsweise der zum Einsatz kommenden Komplexbildner ist nur am Rande oder gar nicht ergründet.

2.2.4 pH-Überwachung

In den Arbeiten von *Cowper-Coles* [KASPER 33] und *Schaer* [US 2,927,066] wird die starke Abhängigkeit der gebildeten Chromschicht vom pH-Wert des verwendeten Elektrolyten erwähnt. Auch in den Arbeiten von *Basong* [BASONG 06] finden sich

Hinweise auf den Einfluss des pH-Werts auf die abgeschiedene Chromschicht und die erreichbare Stromausbeute. Wie in der Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Arbeiten erkenntlich ist, wurde diesem Thema bislang aber nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Aufgrund dessen soll bei der hier vorgenommenen Untersuchung der pH-Wert genau überwacht und die Auswirkungen des pH-Werts auf die abgeschiedene Schicht untersucht werden.

2.2.5 Chrom(II)-/ Chrom(III)-Mechanismus

Arbeiten, die sich mit dem Einfluss des zweiwertigen und des dreiwertigen Chroms auf eine Hartchromabscheidung beschäftigen, stehen immer in Verbindung zu komplexierenden Substanzen. Aufgrund dieser bereits in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Erkenntnisse wird dieser Mechanismus mit der Komplexierung zusammen in Kapitel 3.3 untersucht.

2.2.6 Puffersubstanz

Im Verlauf der metallischen Chromabscheidung verändert sich der pH-Wert in der unmittelbaren Nähe der Kathode. Da dies zur Ausfällung von Chromhydroxid führt, wird den Elektrolyten bei den Untersuchungen von *Basong* [BASONG 06] Aluminiumsulfat zugegeben. In Arbeiten von *El-Sharif* [EL_SHARIF 99] wird Borsäure verwendet. Fest steht nur, dass eine puffernde Substanz verwendet werden muss. Welche und in welcher Menge bedarf noch der Klärung.

2.3 Fazit aus dem Stand der Technik

In Abb. 8 sind alle für diese Arbeit geprüften Literaturstellen nach den in Kapitel 2.2 definierten Schwerpunkten graphisch geordnet. Diese vereinfachte Darstellung erlaubt eine etwas bessere Übersicht der bereits in Kapitel 2.1 ausgeführten Entwicklungen. In der Grafik wurden die in der Vergangenheit geleisteten Arbeiten mit dem Namen des jeweiligen Wissenschaftlers zu einem der in Kapitel 2.2 definierten fünf Schwerpunkthemen zugeordnet. Arbeiten, die sich mit mehreren Ansätzen beschäftigen, wurden entweder mehrfach dargestellt oder nach den „wesentlichen Weiterentwicklungen“ eingeordnet.

Dabei wurde der in der Vergangenheit bislang getrennt untersuchte „Chrom(II)- und Chrom(III)- Mechanismus“, sowie die Forschungsarbeiten, die sich mit „Komplexbildnern“ beschäftigen, zu einer Kategorie zusammengefasst, da es zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit als gesichert gilt, dass die Abscheidung über die Stufen Chrom(III) zu Chrom(II) zu metallischem Chrom abläuft. Dieser Vorgang ist in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre nur unter Verwendung eines Komplexbildners möglich.

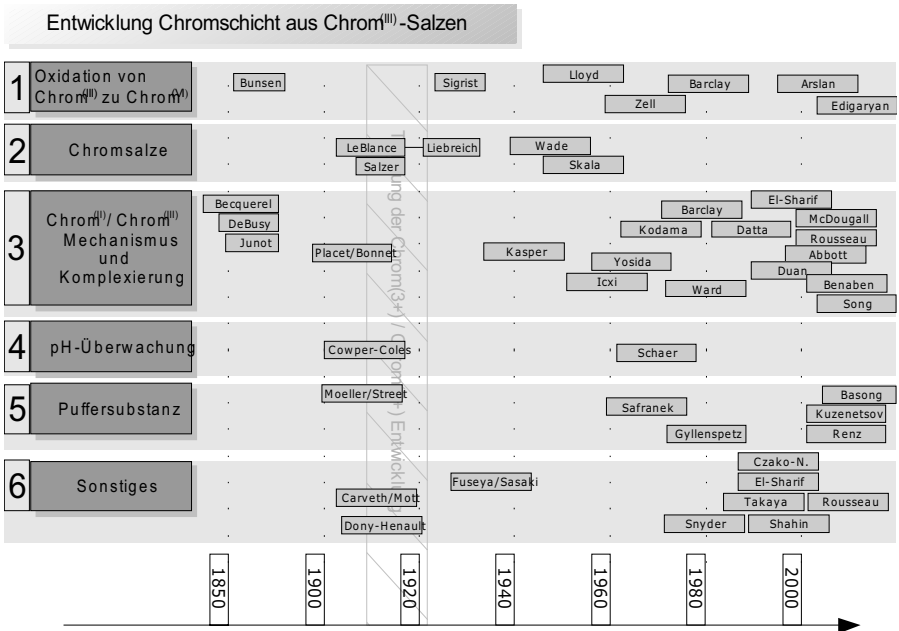


Abb. 8: Arbeiten zum Thema Chromschicht aus Chrom(III)-Elektrolyten

Da für eine erfolgreiche Chromabscheidung alle in der Grafik herausgearbeiteten Punkte einen signifikanten Einfluss haben, muss das Zusammenwirken dieser verschiedenen Faktoren untersucht werden.

Es zeigt sich, dass bei der Untersuchung von geeigneten Chromsalzen als Ausgangssubstanz für einen dreiwertigen Verchromungselektrolyt seit den späten 1960er Jahren keine vergleichenden Untersuchungen mehr durchgeführt wurden. Aus diesem Grund werden in

dieser Arbeit Versuche an unterschiedlichen Chromsalzen durchgeführt. Neu ist hier auch eine Untersuchung von Chromacetat. Diese Salze wurden bislang keiner Untersuchung unterzogen.

Die Einflüsse von Komplexbildnern sind bereits erschöpfend untersucht worden. Es kann aber nach wie vor keine Aussage darüber getroffen werden, welcher Komplexbildner für die Abscheidung aus dreiwertigen Hartchromelektrolyten am geeignetsten ist. Des Weiteren liegt auch keine klare Vorstellung darüber vor, wie die Komplexbildner im Chrombad wirken. In dieser Arbeit soll die Wirkungsweise der Komplexbildner bei der Abscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten erläutert werden. Anhand dieser Theorie ist es eventuell möglich auch einen anderen als die bislang untersuchten Komplexbildner Glyzin und Harnstoff zu verwenden.

Durch die Grafik wird deutlich, dass insbesondere zu dem Thema der pH-Wert Überwachung der Elektrolyte nur wenige Arbeiten durchgeführt wurden. Die letzte bekannte Arbeit beschäftigte sich in den späten 1970er Jahren mit diesem Thema. Da diesem Einflussfaktor bislang nur wenig Aufmerksamkeit zu Teil wurde, soll in dieser Arbeit der Einfluss des pH-Werts auf die Bildung einer dicken Hartchromschicht untersucht werden.

Die Erforschung der Wirkungsweise von Puffersubstanzen rückte in der jüngeren Vergangenheit stärker in den Fokus von Forschungsarbeiten. In der hier durchgeführten Untersuchung wird der Einfluss der Puffersubstanz auf die abscheidbare Chromschicht ebenfalls mit beachtet.

Alle diese Faktoren haben nach eingehendem Studium der bislang vorliegenden Literaturstellen einen signifikanten Einfluss auf die Abscheidung von dicken Chromschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten. Im folgenden Kapitel sollen nun die vielversprechendsten Lösungsansätze zur Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung von dicken Chromschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten herausgearbeitet werden.

3. Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

3.1 Wirkung der anodischen Überspannung auf die zum Einsatz kommenden Chrom(III)-Elektrolyte

Bei der Abscheidung von metallischem Chrom aus Chrom(VI)-Elektrolyten wird immer ein Teil der Chrom(VI)-Ionen an der Kathode zu Chrom(III) reduziert und an der Anode wieder zu Chrom(VI) oxidiert. Dadurch bildet sich in einem Standardchromelektrolyt je nach Wahl der Flächenverhältnisse zwischen Anode und Kathode, der Abscheidetemperatur und der Elektrolyt-Zusammensetzung ein gewisser Anteil von Chrom(III) in der Lösung. Siehe dazu Abb. 9 [HORSTHEMKE 01].

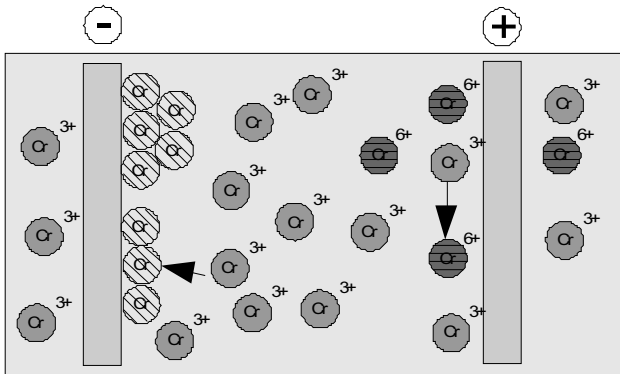
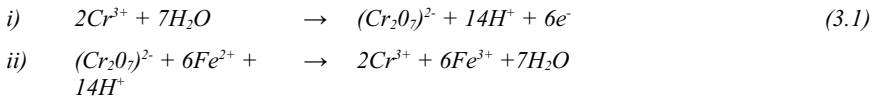


Abb. 9: Oxidations- und Reduktionsvorgänge im Elektrolyt

Bei der Abscheidung von Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten kommt es an der Anode zum selben Effekt. Es bildet sich im Elektrolyt sehr schnell Chrom(VI) an der Anode (siehe dazu Formel 3.1 i)). Ab einer gewissen Verunreinigung der Chrom(III) Elektrolyte mit Chrom(VI) kommt die metallische Chromabscheidung zum Erliegen (siehe dazu 4.1). Durch die Bildung von Chrom(VI) wird der Elektrolyt dann auch toxisch und muss entsorgt, oder

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

durch die Zugabe eines chemischen Reduktionsmittel wie bspw. Eisen⁽²⁺⁾ (siehe *ii*)) entgiftet werden.



Besonders deutlich ist dies in einem sogenannten *Pourbaix*-Diagramm dargestellt (auch Potential-pH-Diagramm genannt). *Pourbaix*-Diagramme sind eine grafische Darstellung von Redoxpotentialen von Halbreaktionen, jeweils für die verschiedenen Oxidationsstufen eines Elements, in Abhängigkeit des pH-Werts. Es wird ein kartesisches Koordinatensystem verwendet, wobei auf der Abszisse der pH-Wert steht und auf der Ordinate das Normalpotenzial. Normalerweise werden die Diagramme für eine Temperatur von 25 °C und einer Konzentration von 1 mol/l erstellt. Entwickelt wurden diese Diagramme im Jahre 1938 von *Marcel Pourbaix*. In Abb. 10 sind die möglichen Reaktionen von Chrom in wässriger Lösung dargestellt. Die fett eingezeichnete Linie stellt dabei die Potenziellinie zur Bildung von Sauerstoff dar. Unmittelbar darüber sind die Potenziellinien zur anodischen Bildung von Chrom(VI) aus Chrom(III) zu erkennen.

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

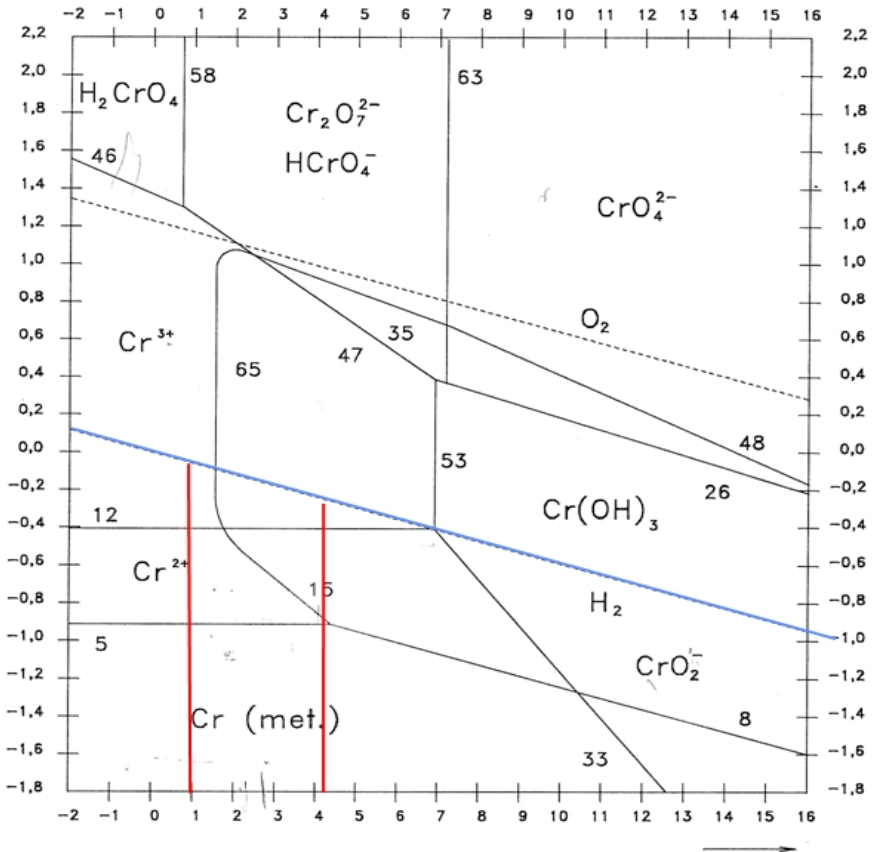


Abb. 10: Pourbaix-Diagramm zur Darstellung der Anodenreaktion

Um eine Anreicherung von Chrom(VI) im Chrom(III)-Elektrolyt zu verhindern, kommen generell zwei Möglichkeiten in Betracht. Entweder man verhindert die Oxidation von dreiwertigem zu sechswertigem Chrom oder man setzt dem Elektrolyten gleich eine reduzierende Substanz zu, die das an der Anode entstehende sechswertige Chrom wieder zu dreiwertigem Chrom reduziert.

Schon bei den frühen Versuchen durch *Bunsen* im 19. Jahrhundert wurde dieser Zusammenhang erkannt. Dies konnte damals durch eine Trennung des Anoden- und Kathodenraums mit einem Diaphragma aus Ton erreicht werden.

In den heutigen kommerziell erhältlichen dreiwertigen Chromelektrolyten zur dekorativen Verchromung wird zumeist eine reduzierende Substanz zugesetzt. So wird den Elektrolyten der Fa. Atotech Eisen⁽²⁺⁾-Sulfat und/oder Alkohol zugesetzt (bestimmt durch eigene chemische Analyse - siehe dazu *Formel 3.1 ii*). Diese Substanzen sind beide dazu geeignet, eventuell entstehendes Chrom(VI) wieder zu Chrom(III) zu reduzieren [ATOTECH 04a] [ATOTECH 04b]. In der hier durchgeführten Untersuchung sollte generell auf den Zusatz von reduzierenden Substanzen verzichtet werden, da diese oft nachdosiert werden müssen und in der Behandlung des Abwassers zu weiteren Schwierigkeiten führen können.

Ein weiterer Ansatz sieht die generelle Unterdrückung der Oxidation dreiwertigen Chroms an der Anode nach *Formel 3.1 i* vor. Um die Oxidation des im Elektrolyt enthaltenen Chrom(III) zu Chrom(VI) zu verhindern, kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

- Das für die Entwicklung von Sauerstoff notwendige positive Potenzial an der Anode muss so weit abgesenkt werden, dass dieses deutlich unterhalb des Potentials für die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) liegt und dadurch im Wesentlichen Sauerstoff entwickelt wird.
- Es muss verhindert werden, dass die Anode überhaupt in Kontakt mit Chrom(III) kommt. Damit ist eine Oxidation ebenfalls ausgeschlossen.

Beide Möglichkeiten werden im Zuge der vorliegenden Arbeit untersucht.

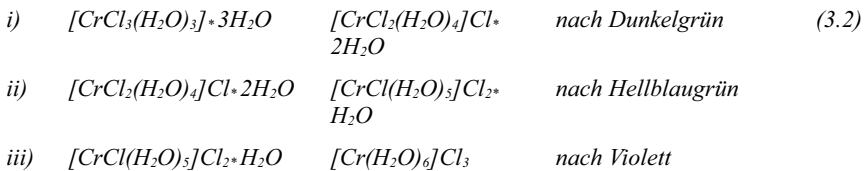
3.2 Dreiwertige Chromverbindungen

Im Verlauf dieser Arbeit werden verschiedene Chrom(III)-Verbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Chromlieferant in galvanischen Hartchrombädern untersucht. Dazu empfehlen sich vorwiegend Salze, die im Chemiehändler ohne größere Probleme beschafft werden können, bzw. Salze, die sich auf relativ einfache Art und Weise herstellen lassen. Des Weiteren sollen Ausgangssubstanzen verwendet werden, die deutlich weniger toxisch sind als die zu ersetzende Chromsäure. Somit ergeben sich durch diese Kriterien vier

verschiedene denkbare Ausgangssubstanzen zur galvanischen Hartchromabscheidung. Diese sind: Chromchlorid, Chromsulfat, Ammoniumchromalaun sowie Chromacetat.

3.2.1 Chromchlorid

Chromtrichlorid $[CrCl_3]$, hier als Chromchlorid bezeichnet, wird beim Erhitzen von metallischem Chrom oder einem Chromoxid in einem Chlorgasstrom oberhalb von 1200 °C gebildet. Chromchlorid kondensiert bei ca. 600°C als glänzende, violettrote Kristallblättchen. In reinem Zustand ist Chromchlorid $[CrCl_3]$ in Wasser unlöslich. In Gegenwart von Spuren von zweiwertigen Chromverbindungen oder eines Reduktionsmittels löst es sich unter starker Wärmeentwicklung leicht als Hexahydratchromchlorid $[CrCl_3 \cdot 6H_2O]$ mit einer dunkelgrünen Farbe auf. Bei längerem Stehen bei Raumtemperatur färbt sich die Lösung über blaugrün nach violett. Dieser Farbwechsel beruht auf einer Hydratations-Isomerie. Das heisst, dass beim Lösen primär komplexgebundene Chlorionen allmählich im Austausch gegen Wasser in ein ionogen gebundenes Chlor übergehen (siehe dazu Formel 3.2 i) bis iii)).



Beim Erwärmen der violetten Lösung spielt sich der umgekehrte Vorgang ab, so dass die Lösung wieder grün wird. Dieser Vorgang ist beliebig wiederholbar.

3.2.2 Chromsulfat

Chrom⁽⁺³⁾ bildet mit allen Oxosäuren stabile Salze. Darunter ist Chromsulfat $[Cr_2(SO_4)_3]$ besonders wichtig. Chromsulfat kommt in Form gelatineartiger, tiefgrüner Blätter in den Handel. Chromsulfat bildet sich beim Auflösen von Chromhydroxid $[Cr(OH)_3]$ in Schwefelsäure und kristallisiert bei längerem Stehen der Lösung in Form violetter Kristalle aus. Diese besitzen die Struktur $[(Cr(H_2O)_6)_2 \cdot (SO_4)_3]$. Die violette Farbe der wässrigen

Lösung schlägt beim Erwärmen in grün um, da - in Analogie zu Chromchlorid - komplex gebundenes Wasser durch Sulfatgruppen ersetzt wird [HOLLEMANN 07].

3.2.3 Ammoniumchromalaun

Als Alaune (lat. Alumen, frz. Alun, engl. Alum) bezeichnete Substanzen haben immer die Zusammensetzung $[M^{+}M^{3+}(SO_4)_2]$. Wobei $[M^{+}]$ einwertige Metallkationen wie Alkalimetalle und Thallium oder auch Ammonium sind. $[M^{3+}]$ können nahezu alle dreifach positiv geladenen Metallkationen sein, am häufigsten handelt es sich um Aluminium, Chrom und Eisen. Sämtliche Alaune kristallisieren im regulären System, meist in der Oktaederform zu großen Kristallen. Diese können bis zu mehreren Zentimetern Kantenlänge erreichen.

- i) $M^{+}M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ *Alaunkonfiguration allgemein* (3.3)
- ii) $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ *Kaliumchromalaun*
- iii) $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ *Ammoniumchromalaun*

Das Ammoniumchromalaun kristallisiert in einer dunkelvioletten und oktaedrischen Form. Durch Erwärmen verändert sich die Farbe zu einem dunklen Grün. Bisherige Untersuchungen in [US 2507475] und [2093861 UK] schreiben als Prozessvorschrift das mehrstündige Aufheizen der Chromlösung auf ca. 80°C vor. Durch diese Vorgehensweise wandelt sich die Kristallstruktur von Ammoniumchromalaun von der violetten zur der grünen Form. In der grünen Form kann wesentlich mehr Chromsalz im galvanischen Bad in Lösung gebracht werden. Das in den Untersuchungen verwendete Ammoniumchromalaun wird von der Treibacher Industrie AG zur Verfügung gestellt. Es wird nach einer Verfahrensbeschreibung von [REMPFER 04] erzeugt. Dazu wurde Ethanol in eine Lösung von $[(NH_4)_2Cr_2O_7]$ und $[H_2SO_4]$ getropft. Das sich bildende Ammoniumchromalaun fällt aus.

3.2.4 Chromacetat

Chromacetat $[Cr(CH_3COO)_3]$ kann durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid $[H_2O_2]$ in Eisessig $[CH_3COOH]$ gelöstem Chromsäureanhydrid $[CrO_3]$ gebildet werden. Chromacetat

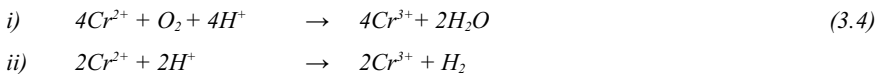
wird in der Photoindustrie und in der Textilindustrie als Färbemittel sowie zum Gerben von Leder verwendet. Bei Chromacetat handelt es sich um ein grünes Pulver, welches sich relativ gut in heißem Wasser löst.

3.3 Komplexierung von Chrom(II)-Ionen im Elektrolyt

3.3.1 Grundlagen der Komplexierung

Dreiwertige Chromionen zeichnen sich durch eine hohe Tendenz zur Bildung von kationischen, neutralen und anionischen Komplexen aus. Es sind Tausende von Komplexen bekannt, bei denen Chrom fast immer sechsfach (oktaedrisch) koordiniert ist. Am besten untersucht sind die Komplexe mit Ammoniak $[NH_3]$, die sogenannten „Aminkomplexe“. In dem „Grenz-Ion“ $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ kann dabei Ammoniak ganz oder teilweise durch Amine $[(R-NH_2), (R_2-NH), (R_3-N)]$, Wasser $[H_2O]$, Alkohole $[R-OH]$, Äther $[OR_2]$, Säurereste $[X]$ und/oder mehrzählige Liganden $[L-L]$ ersetzt werden [HOLLEMANN 07]. Liganden sind Substanzen, bei denen jeweils ein Atom als Lewis-Base (Koordinationsstelle) wirksam werden kann. So kann bspw. Ammoniak mit Chrom den Ammoniumchromalaun $[NH_4Cr^{(3+)}(SO_4)_2]$ bilden.

Diese Liganden - auch Komplexbildner genannt - verhindern eine schnelle Reaktion des umgebenden Luftsauerstoffs mit den bei der Abscheidung gebildeten zweiwertigen Chromionen (siehe dazu Formel 3.4 i)). Neben der schnellen Oxidation mit dem umgebenden Luftsauerstoff ist auch eine langsamer ablaufende Oxidation durch Protonen nach ii) möglich.



Als mehrzählige Liganden werden Substanzen bezeichnet, in denen mehrere Atome eines Moleküls dazu fähig sind, einen Komplex auszubilden. Bei der Komplexbildung können die verschiedenen Lewisbasen eines mehrzähligen Komplexes gleichzeitig an benachbarten Koordinationsstellen eines Zentral-Ions angreifen. Ethylendiamin $[EDA]$ bildet z.B. mit

Cobalt den Komplex $[Co(EDA)_3]^{3+}$ aus. Da jedes Ethylendiamin-Molekül zwei Lewis-Basen (Koordinationsstellen) besitzt, werden insgesamt sechs Koordinationsstellen um das Co^{3+} -Ion herum besetzt, so dass ein oktaedrischer Komplex entsteht. Dabei muss sich jedes Molekül um das Co-Ion herum biegen, damit die Koordinationsstellen jeweils ineinander greifen können.

Es wird deutlich, dass die Koordinationsstellen mehrzähliger Liganden weit auseinander liegen müssen, damit diese Anordnung möglich ist. Man bezeichnet Komplexe, in denen das Zentralion von mehrzähligen Liganden in solcher Weise umfasst wird, als Chelate (aus dem griechischen - chele - Krebssehne). Chelate sind oft stabiler als Komplexe mit ähnlichen einzähligen Liganden. Diese Beobachtung, dass Komplexe mit mehrzähligen Liganden meist stabiler sind als solche mit einzähligen, bezeichnet man als Chelateffekt. Liganden, die durch eine komplexe Bindung an ein Zentralion gehalten werden, können sich nicht mehr frei in der Lösung bewegen. Die Konzentration der gelösten Moleküle in einem Lösemittel wie bsw. Wasser kann deshalb erhöht werden [BROWN 88]. Aufgrund dieser Eigenschaft ermöglichen Komplexbildner bspw., dass mehr Salz in Wasser gelöst werden kann, als es ohne den Zusatz eines Komplexbildners möglich wäre.

Diese Komplexart ermöglicht auch eine zeitweise Stabilisierung des an der Kathode gebildeten Chrom(II), aus dem im Anschluss metallisches Chrom abgeschieden werden kann. Nun stehen eine Vielzahl verschiedenartiger Komplexbildner zur Verfügung, durch die das gebildete Chrom(II) stabilisiert werden kann. Diese Arbeit beschränkt sich auf fünf verschiedene Arten von Komplexbildnern. Es sollen sowohl einzählige als auch mehrzählige Komplexbildner untersucht werden.

3.3.2 Wasser

Der nach dieser Vorstellung einfachste „Komplexbildner“ ist Wasser. Durch das Lösen von dreiwertigem Chrom in Wasser wird das Chromion mit einer Solvathülle umgeben (siehe Abb. 11). Es wird „hydratisiert“. Dieser Komplex mit einem einzähligen Liganden ist schwach und kann die Reaktion von zwei- zu dreiwertigem Chrom nicht aufhalten. Im Gegenteil, es kommt sogar zu einer Oxidation zwischen den gelösten Protonen und dem

zweiwertigen Chrom nach der Formel 3.4 ii) auf Seite 74. Eine Komplexierung alleine durch Wasser ist also nicht möglich.

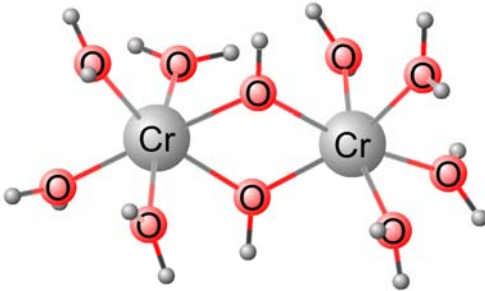
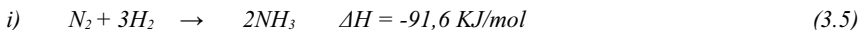


Abb. 11: Chrom-Wasser-Komplex mit einem Zentralion

3.3.3 Ammonium $[\text{NH}_4^+]$

Ausgangsstoff zur Bildung von Ammonium ist Ammoniak. Dieses wird meist aus Synthesegas $[\text{N}_2 + 3\text{H}_2]$ hergestellt. Die technische Umsetzung findet in einem Kreislaufprozess statt. Dabei wird das sich bildende Ammoniak aus dem Prozess entfernt und das nicht verbrauchte Synthesegas wieder dem Reaktor zugeführt. Die Reaktion findet im Allgemeinen bei 400 °C bis 500 °C und einem Druck zwischen 250 bar bis 350 bar statt. Heutige Anlagen haben oft eine Kapazität von bis zu 1500 t Ammoniak am Tag.



Ammonium entsteht durch die Reaktion von Ammoniak mit Protonen. Ammoniak ist ein einzähniger Komplexligand und bildet mit in Wasser gelöstem Chrom(III) einen Komplex mit oktaedrischer Struktur wie in Abb. 12 dargestellt, aus. Aminkomplexe können durch Versetzen von Chromoxid mit $[\text{NH}_3]$ oder mit einem Amin hergestellt werden [BÜCHEL 98]. Bei der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten wurde des Öfteren mit Ammoniumchromalaun als Ausgangsstoff gearbeitet (siehe dazu *Snavely 1954* und *Kodama 1961*). Die

Autoren kommen zu dem Schluss, dass eine Abscheidung aus Ammoniumchromalaun Elektrolyten ohne die Zugabe eines stärkeren Komplexbildners nicht möglich ist. Es ist also davon auszugehen, dass sich während der Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) diese Art von Komplexen bilden. Aufgrund dieses Mechanismus ist eine Abscheidung in Bädern mit nur Ammonium als Komplexbildner nicht möglich. Das sich bildende zweiwertige Chrom wird wieder zu dreiwertigem Chrom oxidiert, bevor es als metallisches Chrom abgeschieden werden kann.

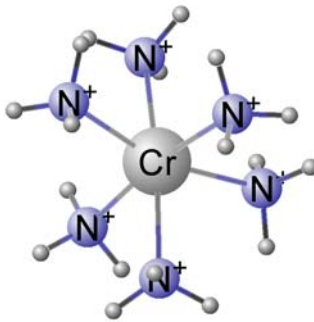


Abb. 12: Chrom-Ammonium-Komplex

3.3.4 Harnstoff

Harnstoff, auch Urea (engl.) oder Kohlensäurediamid, ist eine organische Verbindung, die von vielen Tieren als ein Endprodukt des Stoffwechsels von Stickstoffverbindungen (z. B. Aminosäuren) im sogenannten Harnstoffzyklus produziert und im Urin ausgeschieden wird. Reiner Harnstoff ist ein weißer, kristalliner, schwach nach Ammoniak riechender, ungiftiger und hygienisch unbedenklicher Feststoff. Harnstoff war die erste synthetisch hergestellte organische Verbindung. Sie wurde im Jahr 1773 von *Hilaire Rouelle* als Substanz entdeckt und im Jahr 1828 von *Friedrich Wöhler* erstmals durch Reaktion von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat künstlich synthetisiert. Dies widerlegte die damals verbreitete Vorstellung, dass organische Substanzen grundsätzlich nur von Lebewesen durch die so genannte „Vis

vitalis“ (Lebenskraft) hergestellt werden können, und ebnete den Weg für die organische Chemie.

Harnstoff ist die Stickstoffverbindung mit dem größten Produktionsvolumen weltweit und stellt in der Agrarwirtschaft den bevorzugten Stickstoffdünger dar. Die Herstellung von Harnstoff erfolgt technisch aus Ammoniak und Kohlendioxid. Da bei der Herstellung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese aus Erdgas oder Erdöl Kohlendioxid zwangsweise mit anfällt, bietet sich im Allgemeinen die Koppelung einer Harnstofffabrik mit einer Ammoniaksyntheseanlage an. Die Erzeugung erfolgt über zwei Reaktionsstufen aus Ammoniak und Kohlenstoffdioxid zu Ammoniumcarbamat und anschließend unter hohem Druck und hoher Temperatur (ca. 250 bar und 200 °C) zu Harnstoff [BÜCHEL 98].



In bislang zugänglichen Literaturstellen wird den Chromelektrolyten immer wieder Harnstoff als Komplexbildner zugesetzt (siehe dazu u. a. *Yoshida 1955; Paramanov 1994; Duan 1995 und Renz 2001*). Harnstoff bietet die Möglichkeit entstehendes Chrom(II) zu komplexieren. Dadurch kann auch eine Verzögerung der Rückoxidation zu dreiwertigem Chrom erreicht werden. Diese Substanz soll laut Literaturstellen die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten ermöglichen. Komplexe mit Harnstoff können entweder über eine einzähnige Verbindung von statten gehen - nur mit dem Sauerstoffatom - oder es besteht die Möglichkeit, dass sich mit Harnstoff als zweizähnigem Ligand ein Chelatkomplex ausbildet. In diesem Fall kann sich zwischen Chrom und Harnstoff ein vieratomiger Chelatkomplex bilden.

Chelatkomplexe sind deutlich stabiler als Komplexe mit einem einzähnigen Liganden. In der Literatur ist eine Vielzahl verschiedener Harnstoff-Chrom-Komplexe aufgeführt. Welcher Komplex sich letztlich bildet, hängt vom pH-Wert der Lösung, der Temperatur, den Konzentrationen von Komplexbildner und der Menge von Chrom im Elektrolyt ab. Da es schwierig ist, den Aufbau des Komplexes zu bestimmen, sollen hier als Beispiel ein einzähniger Harnstoff-Chromkomplex nach *V. G. Rau* in Abb. 13 dargestellt werden.

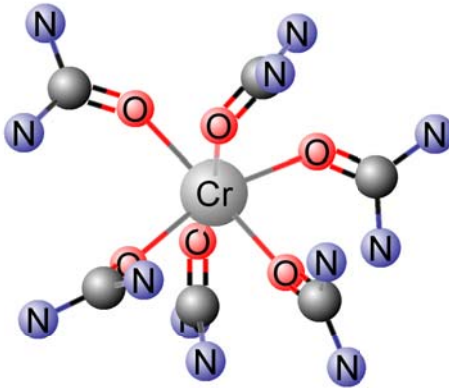
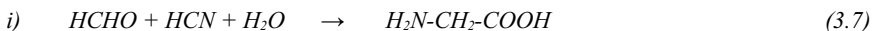


Abb. 13: Harnstoff-Chromkomplex - einzähnig nach V.G.Rau,[RAU 82]

3.3.5 Glyzin

Glyzin, auch Glykol oder Aminoessigsäure genannt, ist ein weißer Feststoff. Glyzin gehört zu den natürlich vorkommenden Aminosäuren und ist ein Baustein der Proteine (Eiweißstoffe) der meisten lebenden Organismen einschließlich des Menschen. Glyzin ist die einfachste und leichteste Aminosäure (Aminoessigsäure) und entsteht bei der Reaktion von Formaldehyd $[HCHO]$, Blausäure $[HCN]$ und Wasser nach Gleichung 3.7 i).



In der Literatur wird des Öfteren auf Glyzin als Komplexbildner in dreiwertigen Chromelektrolyten verwiesen. Glyzin bietet die Möglichkeit der Bildung eines Chelatkomplexes kann aber im Gegensatz zu Harnstoff einen Fünfring mit dem Chrom ausbilden. Komplexe mit fünf Atomen im Ring sind in der Regel deutlich stabiler als solche mit nur vier Atomen im Chelat, wie der bereits beschriebene Komplex mit Harnstoff. In den Untersuchungen sollen die Elektrolyte mit Harnstoff bzw. Glyzin miteinander verglichen werden. Damit soll

ermittelt werden, welchen Einfluss der jeweilige Komplexbildner auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten ausübt.

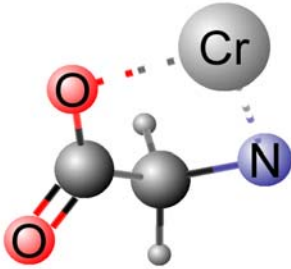


Abb. 14: Glyzin-Chrom-Chelatkomplex

3.3.6 Diethanolamin

Ein bislang nicht untersuchter Komplexbildner bei der Chromabscheidung aus Chrom(III) ist Diethanolamin. Diethanolamin bildet mit Chrom(III) einen Chelatkomplex. Gegenüber Glyzin und Harnstoff kann es einen größeren Ring bilden. Dadurch entstehen stabilere Komplexverbindungen des Chromions. Diethanolamin verfügt über ein Stickstoffatom mit zwei Ethanolgruppen. Dadurch sind verschiedene Formen der Komplexierung denkbar. Es kann ein Chelatkomplex zwischen einer Ethanolgruppe und dem Stickstoffatom ausgebildet werden. Mit der zweiten Ethanolgruppe kann eine weitere Koordinationsstelle am Chrom besetzt werden. Dadurch ist es möglich mit zwei Diethanolaminen ein Chromion in einen stabileren Komplex zu überführen (siehe dazu Abb. 15).

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

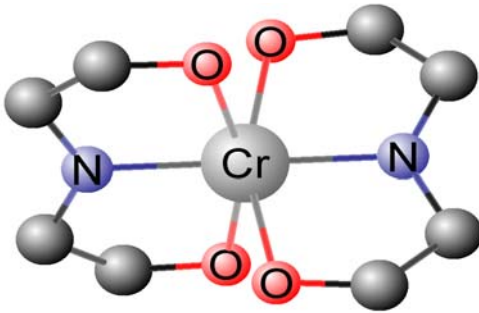


Abb. 15: Komplex zwischen zwei Diethanolaminen und einem Chromion

Es sind aber auch Bindungen mit nur einem Diethanolamin und Chrom denkbar, bei dem die freien Stellen dann durch Wasser besetzt werden.

Des Weiteren sind auch Bindungen zwischen mehreren Chromionen und Diethanolamin möglich. Dadurch können größere Komplexe gebildet werden, die sich eventuell besser für die Abscheidung aus Chrom(III) Elektrolyten eignen als solche mit nur einem Chromion. Dabei kann es eventuell Parallelen zu den in Chrom(VI)-Elektrolyten gebildeten Dichromaten und den Polychromaten geben (siehe dazu Abb. 16).

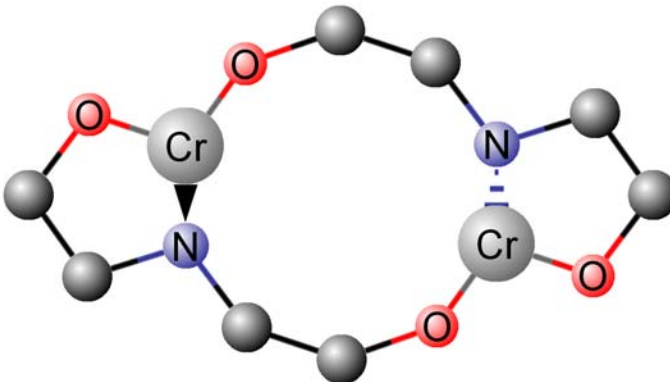


Abb. 16: Komplex zwischen zwei Diethanolaminen und zwei Chromionen

Welcher Komplex nun tatsächlich vorliegt, ist wie beim Harnstoff oder beim Glyzin ebenfalls von vielen weiteren Faktoren abhängig. In verschiedenen Forschungsarbeiten wird

eine Vielzahl von Komplezierungen zwischen Diethanolamin und Chrom oder zwischen einem anderen Übergangsmetall und Diethanolamin diskutiert. Allen diesen Arbeiten ist gemein, dass keine genaue Aussage über die Art der Komplezierung zwischen Diethanolamin und Chrom in einem Chromelektrolyt der hier untersuchten Konfiguration gegeben wird.

3.3.7 Weitere Effekte auf Chrom(II) durch anodenbedingte Reaktionen

Einen weiteren Einfluss auf den Inhalt von Chrom(II) im Chrom(III) Elektrolyten haben Reaktionen, die an der Anode ablaufen können (siehe dazu Formel 3.8 *i*) bis *v*)).

An der Anode können, wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert, dreiwertige Chromionen zu sechswertigen Chromionen oxidiert werden. Die Chromate oxidieren wiederum das für die Chromabscheidung notwendige zweiwertige Chrom nach *iv*). Des Weiteren oxidiert nach *v*) auch der an der Anode nach *i*) gebildete Sauerstoff das für die Chromabscheidung notwendige Chrom(II) zu Chrom(III). Da Chrom(II) für die metallische Chromabscheidung als Zwischenstufe erforderlich ist, kann es sein, dass eine Chromabscheidung ohne die Trennung des Anolyt- Katholytraums auch dann nicht möglich ist, wenn ein Anodenmaterial gefunden wird, welches kein Chrom(VI) an der Anode erzeugt.

<i>Anodenreaktion</i>	<i>Anodenpotenzial</i>
<i>i) 2H₂O → 4H⁺ + O₂ + 4e⁻</i>	<i>+1,050V (pH-W. abhängig) (3.8)</i>
<i>ii) 2Cr⁽³⁺⁾ + 7H₂O → (Cr₂O₇)⁽²⁻⁾ + 14H⁺ + 6e⁻</i>	<i>+1,333V</i>
<i>iii) Cr⁽³⁺⁾ + 4H₂O → H₂CrO₄ + 6H⁺ + 3e⁻</i>	<i>+1,335V</i>
<i>iv) 3Cr⁽²⁺⁾ + Cr⁽⁶⁺⁾ → 4Cr⁽³⁺⁾</i>	<i>-0,000V - 0,0591 * pH</i>
<i>v) 4Cr⁽²⁺⁾ + O₂ + 4H⁺ → 4Cr⁽³⁺⁾ + 2H₂O</i>	<i>-0,000V - 0,0591 * pH</i>

3.4 pH-Wert und Badüberwachung

Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert, kam der Untersuchung des pH-Werts und dessen Messung in den bisher getätigten Untersuchungen nur eine untergeordnete Rolle zu. So ist bislang zwar bekannt, dass dieser Faktor einen signifikanten Einfluss auf die abgeschiedene

Schicht hat, es kann aber keine Aussage darüber getroffen werden, bei welchem optimalen pH-Wert ein dreiwertiger Chromelektrolyt genau arbeiten soll.

Des Weiteren wurde zwar in allen bekannten Literaturstellen die Zusammensetzung der verwendeten Chromelektrolyte im Ausgangszustand angegeben, es wurde aber keine Aussage darüber getroffen, ob und wie sich die Elektrolyte im Laufe ihrer Verwendung verändern und wann der Zeitpunkt erreicht wird, bei dem die Elektrolyte nicht mehr funktionieren.

Da dies aber ein wichtiges Kriterium für den industriellen Einsatz eines Elektrolyts ist, soll bei den hier durchgeführten Arbeiten neben dem pH-Wert auch der Chrom(II)-Gehalt im Elektrolyt die Gesamtmenge an Chrom(III) der verwendeten Elektrolyte überwacht werden. In den folgenden Abschnitten wird auf die Grundlagen des pH-Werts und der Messung des Chromgehalts eingegangen.

3.4.1 Definition und Messung des pH-Werts

Zur Charakterisierung der Säure-Base-Eigenschaften wässriger Lösungen wird eine Größe herangezogen, die im physikalischen Sinn eigentlich keine Größe ist: der pH-Wert. Bei Untersuchungen in wässrigen Lösungen wurde bereits früh festgestellt, dass H_3O^+ -Ionen einen großen Einfluss auf die in wässrigen Lösung ablaufenden Reaktionen haben.

Eine Konzentrationsangabe von z. B. $c(H_3O^+) = 4,56 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ ist jedoch eine für die Praxis unhandliche Zahlenangabe. Der Däne S. Sørensen (1868 bis 1939) definierte im Jahr 1909 den negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwerts der H_3O^+ -Konzentration als pH-Wert. Dabei steht p für Potenz und H für H_3O^+ .

$$i) \quad pH = -\lg c(H_3O^+)$$

Damit ergibt sich z. B. für $c(H_3O^+) = 4,56 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ ein pH-Wert von 8,33. Zur Definition des pH-Wertes und der pH-Skala gehört ein weiterer wichtiger Punkt. Man fand heraus, dass das Ionenprodukt des Wassers (K_w) nicht nur für reinstes Wasser gilt, sondern auch für verdünnte wässrige Lösungen. Voraussetzung ist allerdings, dass sie einfach zusammengesetzt sind und die Konzentrationen $c(X) = 0,1 \text{ mol/l}$ nicht überschreiten, da sonst Abweichungen vom theoretischen K-Wert eintreten.

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

Damit erhält die pH-Skala einen Anfang und ein Ende, denn die größte noch exakte Konzentration $c(H_3O^+)$ ist dann $0,1 \text{ mol/l}$. Dies entspricht pH 1, die kleinste Konzentration 10^{-13} mol/l entspricht pH 13, weil dann die Konzentration $c(OH^-)$ den Grenzwert von $0,1 \text{ mol/l}$ einnimmt. Es gilt also:

- i) $c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-1} \cdot 10^{-13} \text{ (mol/l)}$
- ii) *aber nicht mehr* $= 10^{-1} \cdot 10^{-15} \text{ (mol/l)}$

Obwohl die zweite Gleichung mathematisch ebenfalls richtig ist. Damit ergibt sich für die pH-Skala der Bereich:

- i) $c(H_3O^+ = 10^{-1} \text{ mol/l}) \quad pH = 1,0$
- ii) $c(H_3O^+ = 10^{-13} \text{ mol/l}), \quad pH = 13,0$

Man kann dies auch wie folgt ausdrücken: Die pH-Skala liegt zwischen 0 und 14. Um zu verstehen, warum von der ersten Definition des pH-Wertes (1909) bis zur Aufstellung der heute gültigen praktischen pH-Skala (1960) rund 50 Jahre vergingen, muss man sich mit der pH-Messung beschäftigen. Schon *Soerensen* ermittelte seine pH-Werte über elektrochemische Messungen mit einem Sensor-System, das ein pH-Wert abhängiges Signal liefert, und zwar eine Spannung, die erst noch in den pH-Wert umgerechnet werden muss. Nun ist der pH-Wert in seiner ursprünglichen Definition auf $c(H_3O^+)$ bezogen, d. h. auf eine Anzahl H_3O^+ -Ionen in einem bestimmten Volumen. Da ein Sensor-System aber nicht in der Lage ist, diese Anzahl zu zählen, sondern nur deren Aktivität misst, kann das Signal nicht als Anzahl gedeutet werden. Das Signal eines pH-Sensors ist demnach eine Funktion der Aktivität und nicht der Konzentration. Da es ungefähr dieselbe Zeit war, in der sowohl pH-Wert als auch der Begriff Aktivität eingeführt wurde, ist es nicht verwunderlich, dass *Soerensen* seine Definition im Jahr 1924 abänderte:

- i) $pH = -\lg a(H_3O^+) = -\lg c(H_3O^+) \cdot \gamma(H_3O^+)$

An dieser Definition hat sich bis heute nichts geändert. Sie enthält den Einzelionen-Aktivitätskoeffizienten $\gamma(H_3O^+)$. Das ist der Korrekturfaktor nur in Bezug auf die vorhandenen H_3O^+ -Ionen. Ein Einzelionen-Aktivitätskoeffizient lässt sich aber nicht

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

messen, weil das Verhalten einer Lösung immer durch die Summe der Wechselwirkung aller vorhandener Ionen bestimmt wird. Zwecks richtiger Deutung der Spannungssignale der pH-Sensoren benötigt man Standardlösungen, deren pH-Wert exakt bekannt ist. Mit ihnen kann dann der Sensor (in der Regel eine Glaselektrode) kalibriert werden [FORST 93].

3.4.2 Einfluss des pH-Werts und weiterer physikalischer Größen auf die Schichtbildung

In Abb. 17 des bereits in Kapitel 3.1 auf Seite 70 eingeführten *Pourbaix*-Diagramms stellt die stark gezeichnete Linie dar, bei welchem Potenzial an einer Platinelektrode in einem Chromelektrolyt Wasserstoff gebildet wird.

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

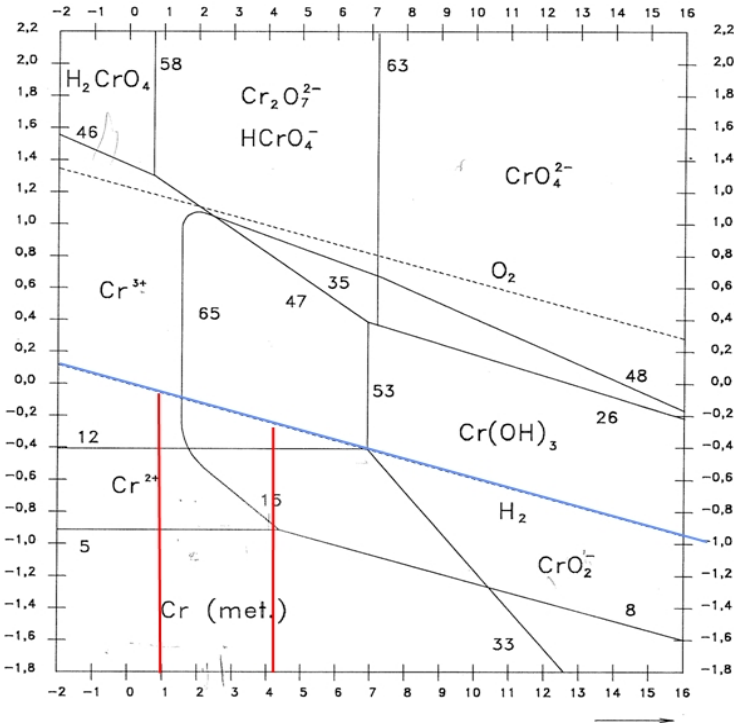
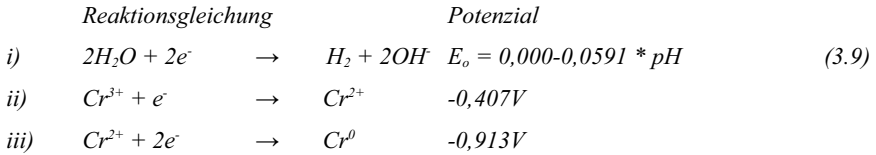


Abb. 17: Einfluss des pH-Werts auf die Chromabscheidung

Dieses Potenzial ist maßgeblich vom pH-Wert des Chromelektrolyts abhängig. (siehe dazu Formel 3.9 i)). Metallisches Chrom wiederum wird immer vom pH-Wert unabhängig bei einem negativen Potenzial von -0,913 V gegen eine normal Wasserstoff Elektrode über die Stufe des Chrom(II) bei -0,407 V abgeschieden (siehe dazu Formel ii) und iii)). Eine Erhöhung des pH-Werts bei der Chromabscheidung sollte also den Wirkungsgrad steigern, da erst bei höherem negativem Potenzial an der Kathode Wasserstoff gebildet wird und dadurch das Verhältnis zwischen Strom, der in Wasserstoff umgesetzt wird und Strom, der in Chrom umgesetzt wird, zugunsten der Entstehung von Chrom verschoben wird.

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung



Allgemein bildet sich bei einem pH-Wert oberhalb von ca. pH 4,5 dann Chromhydroxid, welches den Schichtaufbau stört und zu grün-grauen Ablagerungen an der Kathode führt. Dies ist anhand der rechten senkrechten Linie in Abb. 17 kenntlich gemacht.

Bei einem sehr niedrigen pH-Wert nimmt der Wirkungsgrad für die Chromabscheidung ab, da das negative Potenzial für die Entstehung von Wasserstoff an der Kathode absinkt. Dies hat zur Folge, dass mehr Elektronen zur Entwicklung von Wasserstoff umgesetzt werden und nicht mehr zur Bildung einer metallischen Chromschicht an der Kathode beitragen. Dies wird mit der linken, senkrechten Linie in Abb. 17 verdeutlicht. Aufgrund dieses Einflusses des pH-Werts ist eine genaue Kenntnis des für die Abscheidung optimalen pH-Werts erforderlich. Dieser muss während der Beschichtung möglichst konstant gehalten werden, um reproduzierbare Schichten auf Probekörpern abscheiden zu können.

Es soll hier noch einmal darauf hingewiesen werden, dass dieses Diagramm in der hier dargestellten Form nur für reine Chromlösungen mit einer Konzentration von nicht größer als 0,1 mol/l bei 25 °C unter Normalbedingungen gilt. Dieses Diagramm hat für die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen in dieser Form keine exakte Gültigkeit, da hier in der Regel immer mit Chromkonzentrationen deutlich größer als 0,1 mol/l gearbeitet und auch nicht an Platinelektroden abgeschieden wird. Die prinzipiell ablaufenden Vorgänge und Reaktionen in einem Chromelektrolyt lassen sich anhand des *Pourbaix*-Diagramms aber gut erklären¹.

(1) Die *Pourbaix*-Diagramme geben ausschließlich thermodynamische Gesichtspunkte wieder. Kinetische Überlegungen wie Überspannungseffekte bleiben unberücksichtigt.

3.4.3 Analyse des im Elektrolyten gelösten Chroms

Neben dem pH-Wert soll auch die Menge des im Elektrolyt befindlichen Chroms überprüft werden können. Dabei muss zwischen metallischem Chrom, Chrom der Oxidationsstufe II und Chrom mit der Oxidationsstufe III unterschieden werden. Die Menge an Chrom und dessen Oxidationsstufe wird durch titrieren einer aus dem Elektrolyt entnommenen Probe bestimmt. Zur Vorgehensweise und exakten Analysevorschrift siehe Anhang 7.

3.5 Puffern des Chrom(III)-Elektrolyts

Bei der galvanischen Abscheidung von metallischen Schichten wird an der Kathode eine metallische Schicht gebildet. Diese Abscheidung geschieht in einem galvanischen Elektrolyt vereinfacht nach dem Prinzip in Formel 3.10 i). Bei der Abscheidung von metallischem Chrom aus einem dreiwertigen Chromelektrolyt sind weitere Reaktionen an der Kathode möglich (siehe dazu ii) bis v):

	<i>Reaktionsgleichung</i>	<i>Gleichgewichtspotenzial</i>	
i)	$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$		(3.10)
ii)	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr^0$	-0,913V	
iii)	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0,407V	
iv)	$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + H_2O$	0,000V - 0,0591 * pH	
v)	$Cr^{2+} + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + 3H^+ + e^-$	-0,136V - 0,1773 * pH	

Da zur Chromabscheidung ein thermodynamisch ermitteltes, Potenzial von mindestens -0,913 V an der Kathode anliegen muss, (siehe Reaktionsgleichung ii)) wird in wässrigen Lösungen immer nach der pH-Wert abhängigen Reaktionsgleichung iv) Wasserstoff gebildet. Ersichtlich ist dies anhand der Rechnung mit einem pH-Wert von bspw. pH 2. Wasserstoff wird bereits bei $0,000V - 0,0591 V * (2) = -0,1182 V$ an der Kathode gebildet.

Diese Werte sind bei der Abscheidung von Chrom so nicht exakt, da diese unter Standardbedingungen ermittelt wurden. Da hier aber nicht auf Platinelektroden sondern auf Stahl,

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

Nickel oder Kupfer und dann auf Chrom abgeschieden wird, kommt es zu kleinen Abweichungen. Die theoretischen Werte können aber als Erklärung dazu dienen, warum an der Kathode sehr viel Wasserstoff gebildet wird.

Die Mitabscheidung von Wasserstoff führt zu einer starken Abnahme von H^+ -Ionen (nach Formel 3.10 *iv*) im kathodennahen Film und damit zu einem Anstieg des pH-Werts in unmittelbarer Nähe der Kathode. Wie in Formel 3.10 *v*) deutlich wird, ist die Reaktion von zweiwertigen Chromionen zu einer wasserunlöslichen dreiwertigen Chromverbindung (Chromhydroxid) ebenfalls stark pH-Wert abhängig. In genügend saurer Umgebung findet diese Reaktion nicht statt. Steigt der pH-Wert aber stark an, wie es in der unmittelbaren Umgebung der Kathode geschieht, kommt es zu einer Fällung. Das zweiwertige Chrom kann dann wie auch Chrom(III) zu $Cr(OH)_3$ oxidieren. Siehe dazu die fett gezeichnete Linie in Abb. 18.

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

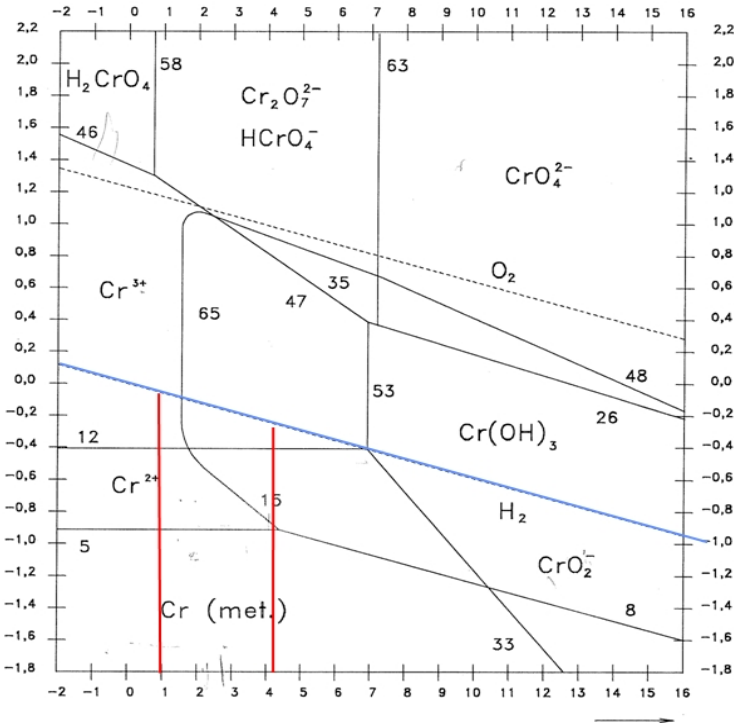


Abb. 18: Bildung von Chromhydroxid

Um diesen Vorgang zu verhindern oder zu bremsen, müssen den Chromelektrolyten Substanzen zugegeben werden, die bei steigendem pH-Wert in der Nähe der Kathode entweder OH^- -Ionen aufnehmen oder H^+ -Ionen abgeben. Dadurch kann der pH-Wert unterhalb des kritischen Werts zur Bildung von Chromhydroxid gehalten werden. Diese Substanzen werden im Bereich der Galvanik als Puffer bezeichnet. Diese Bezeichnung ist im chemischen Sinne so nicht korrekt, soll hier aber aufgrund der Verbreitung im Sprachgebrauch der Galvanik verwendet werden.

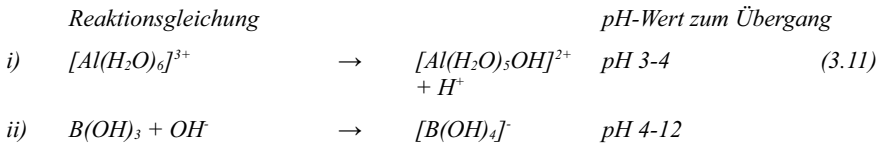
Eine aus der Galvanik bereits bekannte und verwendete Substanz ist die Borsäure [H_3BO_3]. Die in verdünnter wässriger Lösung vorliegende Borsäure wirkt als sehr schwache, einbasig Säure, fungiert als OH^- -Akzeptor und gilt damit als Lewis-Säure (siehe Abb. 19). Durch

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

diesen Mechanismus kann ein starker Anstieg des pH-Werts in der Nähe der Kathode verhindert und die Bildung von unlöslichem Chromhydroxid unterdrückt werden. Dieser Prozess ist reversibel und kehrt sich bei niedrigem pH-Wert wieder um. Die Borsäure selbst hat keinen direkten Einfluss auf die Schichtbildung von metallischem Chrom.

Neben der Verwendung von Borsäure kann auch Aluminiumsulfat $[Al_2(SO_4)_3]$, Zinksulfat $[Zn(SO_4)]$ oder Citronensäure $[C_6H_8O_7]$ zu diesem Zweck eingesetzt werden. Damit wirken diese Substanzen als Brönsted-Säure. Die Wirkung auf den pH-Wert nahe der Kathode ist aber die selbe, da der pH-Wert immer das Verhältnis von H^+ zu OH^- -Ionen ist.

Aluminiumsulfat liegt bspw. in 0,1 molaren und höher molaren Konzentrationen, ab einem pH-Wert unterhalb pH 3 vollständig als Kationensäure nach Formel 3.11 i) vor. Bei pH-Werten zwischen pH 3-4 geht es in eine einfach protonierte Form nach Gleichung i) über. Zinksulfat und Citronensäure können mit einem vergleichbaren Mechanismus im kathodennahen Film wirken [HOLLEMANN 07] [POURBAIX 66].



Die Verwendung von Zinksulfat ist bei der Chromabscheidung aber nicht empfehlenswert, da das elektrochemische Potenzial von Zink mit -0,76 V nahe am elektrochemischen Potenzial des abzuscheidenden Chroms liegt. Dadurch besteht die Gefahr, dass in die Chromschichten Zink mit eingebaut wird.

Neben diesen oben angeführten Substanzen wird auch die Wirkung eines „echten“ Puffersystems, auf Basis von Natriumhydroxid $[NaOH]$ und Citronensäure, getestet. Dieses Puffersystem kann, je nach Mischungsverhältnis, auf einen vorgegebenen pH-Wert eingestellt sein. Dieses System hat ebenfalls eine puffernde Wirkung.

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

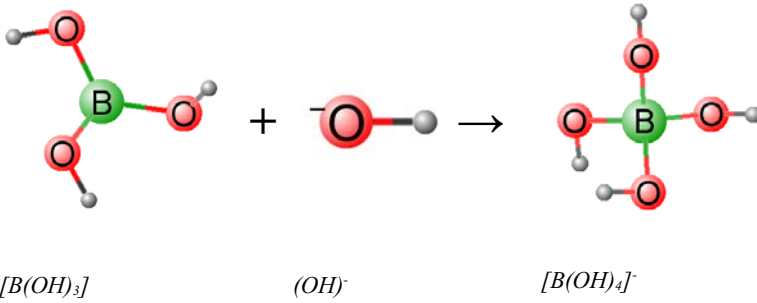


Abb. 19: Protolyse von Borsäure

4. Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

In Kapitel 4 sollen die in Kapitel 3 hergeleiteten theoretischen Erkenntnisse einer Prüfung unterzogen werden. Dazu finden zuerst Versuche im Becherglasmaßstab statt. Im Anschluss sollen die Ergebnisse aus Kapitel 4 auf einer im Zuge dieser Arbeit entstandenen Prototypanlage überprüft werden.

4.1 Vermeidung der Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) an der Anode

In einer Versuchsanordnung wird geprüft, in wie weit sich die Bildung von sechswertigen Chromverbindungen an der Anode durch die Wahl eines entsprechenden Anodenmaterials oder durch die Trennung des Anoden- und Kathodenraums unterbinden lässt.

Im ersten Versuchsblock wird untersucht, ob und wie schnell sich sechswertige Chromverbindungen in einer galvanischen Beschichtungszelle, ausgestattet mit unterschiedlichen Anodenmaterialien, bilden.

Im zweiten Versuchsabschnitt sind der Anoden- und der Kathodenraum voneinander getrennt. Dazu kann ein Diaphragma oder eine Anionenaustauschermembrane dienen.

4.1.1 Versuche zur Entstehung von Chrom(VI) in Chrom(III)-Elektrolyten

In verschiedenen Literaturstellen wird darauf hingewiesen, dass durch die Wahl eines geeigneten Anodenmaterials die Entstehung von sechswertigem Chrom an der Anode verhindert werden kann (siehe dazu Arslan 97; Horsthemke 01; Edigaryan 01) [ARSLAN 97] [HORSTHEMKE 01] [EDIGARYAN 01]. Heute stehen neben den bei der konventionellen Hartverchromung eingesetzten Bleianoden verschiedene Arten von Anodenmaterialien zur Verfügung. Technisch kommen Anoden aus mit Mischoxid beschichtetem Titan, platinierter Titan, Blei, Graphit oder Edelstahl zum Einsatz. In einer Versuchsreihe soll geklärt werden, bei welcher anodischen Stromdichte sich mit welcher Geschwindigkeit Chrom(VI) im Chrom(III)-Elektrolyten anreichert. Alle Versuche zur

Entstehung von Chrom(VI) werden in einem Elektrolyt, bestehend aus 400 g/l Ammoniumchromalaun, 1 mol/l Diethanolamin und 40 g/l Borsäure durchgeführt.

Als Anoden kommen die Materialien:

- Edelstahl,
- Platiniertes Titan,
- konventionelle Bleianoden,
- Grafitanoden und
- Mischoxid beschichtete Titananoden

zum Einsatz.

Die anodische Stromdichte beträgt bei allen Versuchen $7,5 \text{ A/dm}^2$. Alle untersuchten Elektrolyte haben eine Temperatur von $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Der pH-Wert der Elektrolyte beträgt pH 2,2. Bei allen fünf Beschichtungsversuchen wurden die Elektrolyte in Reihe geschaltet, um sicherzustellen, dass durch alle Zellen exakt die gleiche Ladungsmenge fließt. Abb. 20 zeigt den Versuchsaufbau. Diese Abbildung zeigt noch Kathoden aus Kupferblech. Um eine eventuelle Störung der Analysen zu vermeiden, dann aber kamen fünf identische, 120 Millimeter lange und 20 Millimeter dicke, runde Stahlkörper als Kathoden zum Einsatz.

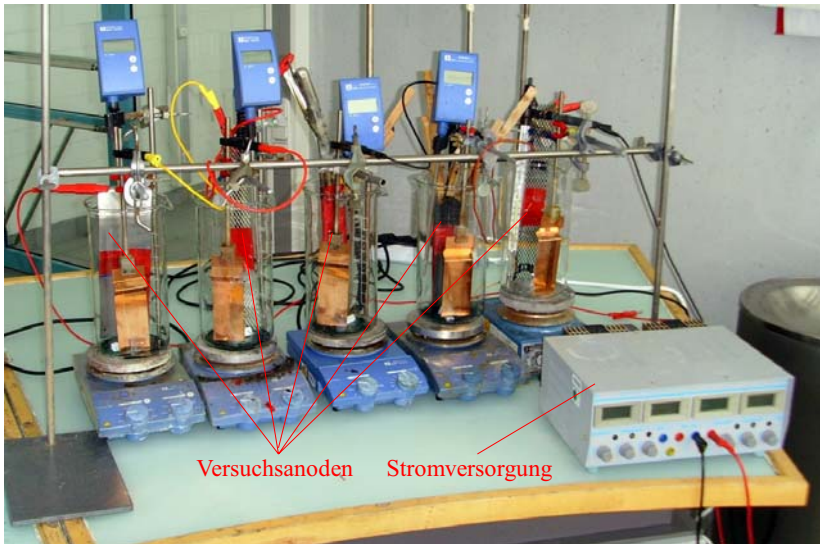


Abb. 20: Versuchsaufbau zum Anodeneinfluss auf die Chrom(VI) Entwicklung

Die eingesetzten Kathoden sind mit Sand gestrahlt, entfettet und in verdünnter Schwefelsäure dekapiert. Es wurden nach 10 Minuten, 20 Minuten, 40 Minuten, 1 Stunde, 2 Stunden, 4 Stunden, 8 Stunden und 16 Stunden jeweils eine 20 Milliliter Probe aus allen fünf Elektrolyten entnommen und titrimetrisch auf ihren Chrom(VI)-Gehalt hin untersucht. Im Vorfeld der Versuche erfolgte ebenfalls eine Analyse auf Chrom(VI), um auszuschließen, dass sich im Anfangselektrolyt bereits Chrom(VI) befindet. Das Ergebnis einer ersten Testreihe war überraschend. Die Analyse zeigt, dass sich nur an den Bleianoden überhaupt sechswertiges Chrom bildet (siehe Abb. 21).

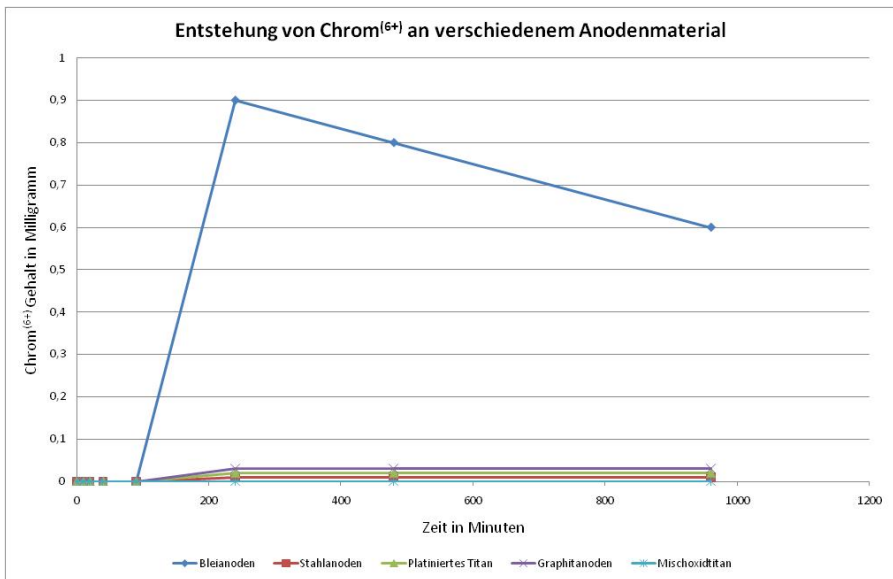


Abb. 21: Versuchsreihe mit Diethanolamin bei 7,5 A/dm²

Es zeigt sich, dass der Anteil an Chrom(VI) im Elektrolyt bei Bleianoden auf ca. 0,9 mg/l ansteigt, dann aber wieder auf 0,6 mg/l abfällt. Da laut Literatur zumindest an den plattinierten Anoden und an den Bleianoden größere Mengen an sechswertigem Chrom gebildet werden sollte, wurde der Versuch mit doppelt so hoher Stromdichte an den Anoden wiederholt.

Auch in dieser Wiederholung konnte kein, bzw. nur im Bereich der Nachweisgrenze, Chrom(VI) im Elektrolyt nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis war erstaunlich, da die Literatur im Allgemeinen davon ausgeht, dass sich schnell größere Mengen von sechswertigem Chrom in den Elektrolyten bilden. Um die Messwerte zu verifizieren, wurden einzelne Proben des Elektrolyts gezielt mit 1 g/l Chrom(VI) verunreinigt. Bei den anschließend durchgeführten Analysen zeigte sich, dass nicht mehr die zuvor zugegebene Menge an Chrom(VI) in den Elektrolyten nachgewiesen werden konnte. Dies legt die Vermutung nahe, dass das im Elektrolyt enthaltene Diethanolamin das entstehende sechswertige Chrom zu dreiwertigem Chrom reduziert.

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

Durch einen Versuch soll diese Annahme geprüft werden. Einer wässrigen Lösung mit 1 mol/l Diethanolamin, 1 mol/l Monoethanolamin, 1 mol/l Harnstoff und 1 mol/l Glyzin werden jeweils 0,5 g/l Chrom(VI) zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur kontinuierlich gerührt und in regelmäßigen Abständen auf ihren jeweiligen Gehalt an Chrom(VI) hin analysiert.

Dabei konnte festgestellt werden, dass sich das dem Ansatz zugegebene sechswertige Chrom im Elektrolyt mit Diethanolamin und Monoethanolamin abbaut, während es im Elektrolyt mit Glyzin und Harnstoff weitgehend erhalten bleibt (siehe Abb. 22).

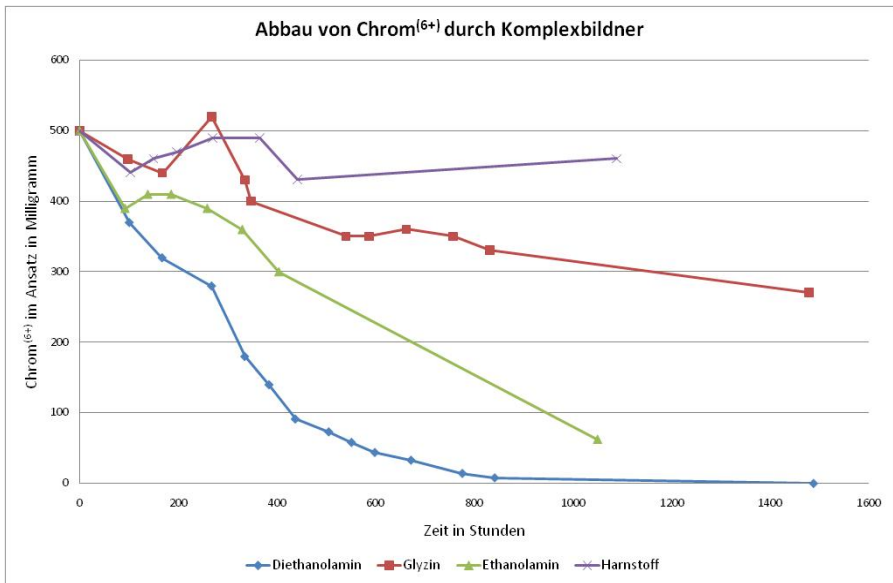


Abb. 22: Abbau von Chrom(VI) durch unterschiedliche Komplexbildner

Da der Versuch zeigt, dass sich das sechswertige Chrom in einem Glyzin Elektrolyt nur sehr langsam abbaut, wurde die Versuchsreihe zur Bildung von sechswertigem Chrom noch einmal in einem Elektrolyt wiederholt, bei dem Glyzin anstatt Diethanolamin als Komplexbildner zum Einsatz kommt. Des Weiteren wurde auf die Verwendung der Anode aus Edelstahl verzichtet, da diese nach der ersten Versuchsreihe bereits stark angegriffen war. Edelstahl scheidet damit als Anodenmaterial für Chromelektrolyte aus, da diese empfindlich auf eine Anreicherung mit Fremdmetallen wie bspw. Eisen reagieren.

In den Versuchen mit Glyzin als Komplexbildner zeigt sich, dass in der Beschichtungszelle mit einer Anode aus platinierter Titan, schon nach kurzer Zeit größere Mengen Chrom(VI) entstehen. Nach 8 Stunden Versuchszeit haben sich bereits mehr als 9000 mg/l gebildet. Daraufhin wurde der Versuch mit den platinieren Anoden abgebrochen. Auch in der Versuchszelle mit Bleianoden können nach 8 Stunden bereits über 100 mg/l Chrom(VI) nachgewiesen werden. Nach 16 Stunden Beschichtungszeit haben sich im Elektrolyt mit Bleianoden bereits 1480 mg/l Chrom(VI) gebildet. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Versuch mit Bleianoden ebenfalls abgebrochen. In der Zelle mit Grafitanoden wurden nach 16 Stunden 260 mg/l Chrom(VI) gebildet. Nach 32 Stunden stieg der Wert auf 626 mg/l. Auch dieser Versuch wurde zu diesem Zeitpunkt beendet.

Einzig in der Beschichtungszelle, mit einer mit Mischoxid beschichteten Anode konnte bis zum Ende der Versuchszeit von 64 Stunden nahezu kein Chrom(VI) nachgewiesen werden. Die durch ein Titrationsverfahren gemessenen 54 mg/l Chrom(VI) konnten in einer späteren Vergleichsmessung nicht mehr nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass geringe, an den mit Mischoxid beschichteten Anoden entstehende Mengen von sechswertigem Chrom, durch die Oxidation von Diethanolamin, nahezu so schnell abgebaut werden wie sie entstehen (siehe dazu Abb. 23).

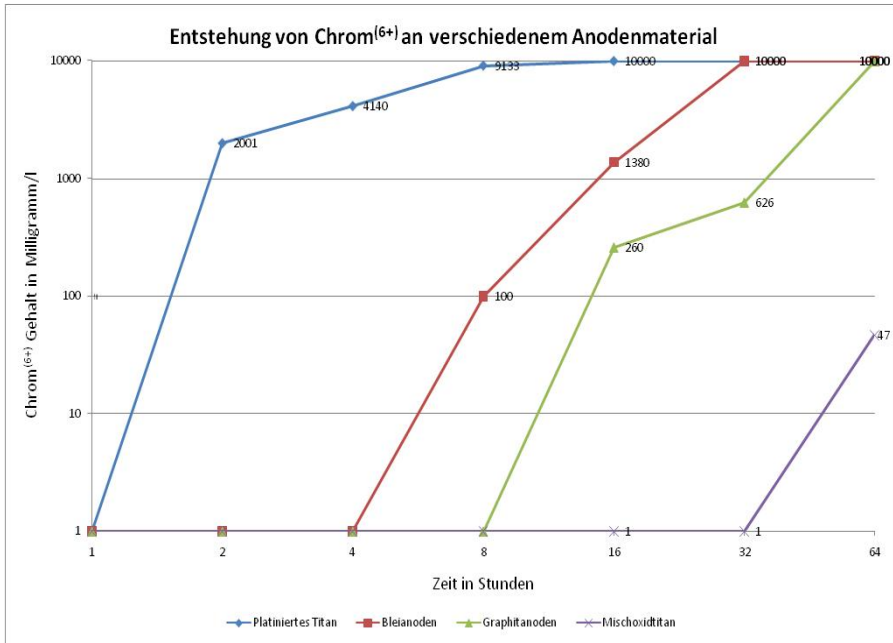


Abb. 23: Versuchsreihe mit Glyzin

Diese Versuchsreihen zeigen, dass es generell möglich ist durch die Wahl von mit Mischoxid beschichteten Anoden die Bildung von Chrom(VI) in den Chrom(III)-Elektrolyten zu verhindern.

4.1.2 Versuche zur Chromabscheidung mit Mischoxid beschichteten Anoden

Es wurde eine Versuchsreihe zur metallischen Chromabscheidung mit Mischoxid beschichteten Anode durchgeführt. Dazu kam ein Elektrolyt nach den Vorgaben von *Baosong* zum Einsatz. Dieser Elektrolyt besteht aus 400 g/l Ammoniumchromalaun, 0,2 mol/l Aluminiumsulfat sowie 1 mol/l Glyzin.

In den Beschichtungsversuchen war es zwar möglich einzelne Stellen der Probekörper mit einer Chromschicht zu versehen, an Stellen mit hohen Stromdichten > 28 A/dm² konnte aber

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

keine bzw. nur eine löchrige und schlecht haftende Chromschicht abgeschieden werden. Sinkt die Stromdichte unterhalb 20 A/dm², scheidet sich überhaupt keine Schicht auf den Probekörpern ab.

Die Ergebnisse dieser Versuche deuten darauf hin, dass die in Kapitel 3.3.7 beschriebenen Nebenreaktionen ablaufen und das für eine Chromabscheidung notwendige Chrom(II) an der Anode oxidiert wird. Dies kann als Erklärung herangezogen werden, warum sich aus konventionellen dreiwertigen Chromelektrolyten nur sehr dünne Chromschichten abscheiden lassen (siehe dazu Abb. 24).

Versuche von l. n. r., Elektrolyt besteht aus:

400 g/l Ammoniumchromalaun, 0,2 mol/l Aluminiumsulfat, 1 mol/l Glyzin, pH-Wert 2,25, Temperatur 40 °C,

- Stromdichte 20 A/dm² 2 Versuche,
- Stromdichte 24 A/dm² 2 Versuche und
- Stromdichte 28 A/dm² 2 Versuche.



Abb. 24: Versuche zur Chromabscheidung mit Mischoxid beschichteten Anoden

Die Feststellung, dass eine Chromabscheidung aus einem dreiwertigen Chromelektrolyt mit Anoden direkt im Elektrolyt nur sehr eingeschränkt möglich ist, macht die Trennung in einen Anolyt- und einen Katholyt-Raum erforderlich.

4.1.3 Trennung des Anoden- und des Kathodenraums durch eine anionenselektive Membran

Schon die ersten Versuche zur Abscheidung von Chrom aus dreiwertigen Chromelektrolyten von *Bunsen* [KASPER 33] sahen die Trennung der galvanischen Zelle durch ein Diaphragma vor. Auch beim ersten funktionsfähigen Verfahren, entwickelt durch Lloyd [LLOYD 46], wurde der Anoden- und der Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Ein Diaphragma hat aber den Nachteil, dass es nur eine mechanische Trennung nach Art eines porösen Filters der beiden Elektrolythälften darstellt. Dies hat zur Folge, dass es trotz der Trennung im Lauf der Zeit zu einer Durchmischung der beiden Flüssigkeiten kommt. Aus diesem Grund arbeitete das Verfahren nach Lloyd mit einem kleinen Überdruck im Kathodenraum um die Durchmischung der Elektrolyte zu bremsen. Dieser vermindert das Eindringen von sechswertigen Chromverbindungen in den Kathodenraum, kann es aber aufgrund des Konzentrationsunterschiedes nicht vollständig verhindern.. Durch neuere Entwicklungen in der Membrantechnik konnte das Diaphragma in den späten 1970er Jahren einer kationenselektiven Membran weichen [UK 1431639]. Diese Membranen entstammen den Entwicklungen zur Elektrodialyse. Die Elektrodialyse ermöglicht die Konzentration bzw. Abreicherung elektrisch geladener Ionen aus wässrigen Lösungen. Dazu macht sich dieses Verfahren die entgegengesetzte Wanderrichtung unterschiedlich geladener Ionen im Gleichspannungsfeld zunutze. So wandern gelöste Anionen wie $[Cl^-]$ und $[H_2SO_4^-]$ in Richtung der Anode⁽⁺⁾, gelöste Kationen wie Chrom(III) oder Chrom(II) in Richtung der Kathode⁽⁻⁾. Kontrolliert bzw. unterbunden werden kann diese Wanderung durch eine ionenselektive Membran: anionenselektive Membranen wirken undurchlässig für Kationen und umgekehrt.

Ionen austauschende Membranen bestehen aus einer Polymermatrix, die fest gebundene, positiv oder negativ geladene Gruppen, sogenannte Festionen, enthält [RAUTENBACH 97]. Am Beispiel der Anionenaustauschermembran soll hier kurz das Funktionsprinzip

erklärt werden. Die Anionenaustauschermembran enthält eine hohe Konzentration an fest an die Polymermatrix gebundene, positive Ladungsträger (Kationen). Diese positiven Ladungsträger sind aus Gründen der Elektroneutralität durch mobile Gegenionen kompensiert. In eine wässrige Elektrolytlösung gebracht, verhindern die Festionen in der Membran aufgrund der elektrostatischen Abstoßung das weitere Eindringen von Kationen. Nur entgegengesetzte Ladungsträger, in dem Fall hier Anionen, können in die Membran eindringen und diese in Richtung des entgegengesetzten Potentials im elektrischen Feld durchwandern (siehe dazu Abb. 25). Für den praktischen Einsatz sollten Ionenaustauschermembranen folgende Eigenschaften aufweisen [OHLROGGE 06]:

- Hohe Selektivität bezüglich einer Ionensorte
- Geringer elektrischer Widerstand
- Hohe mechanische Formbeständigkeit
- Hohe chemische Beständigkeit.

Diese Art der Membran trennt Anolyt und Katholyt. Der Transport des Stroms wird durch eine gezielte Durchlässigkeit für Kationen ermöglicht. Dadurch kann verhindert werden, dass die im Kathodenraum enthaltenen dreiwertigen Chromionen die Membrane durchdringen und an der Anode sechswertiges Chrom gebildet wird. Der Ladungstransport wird bei Kationenaustauschermembranen durch H^+ -Ionen sichergestellt. Die Kationenaustauschermembran hat aber den entscheidenden Nachteil, dass beim Abschalten des anliegenden elektrischen Feldes positiv geladene Chromionen infolge des Konzentrationsgefälles zwischen Katholyt und Anolyt in den Anolyt wandern können. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Lösung im Laufe der Beschichtung durch die Wanderung der H^+ -Ionen immer saurer wird.

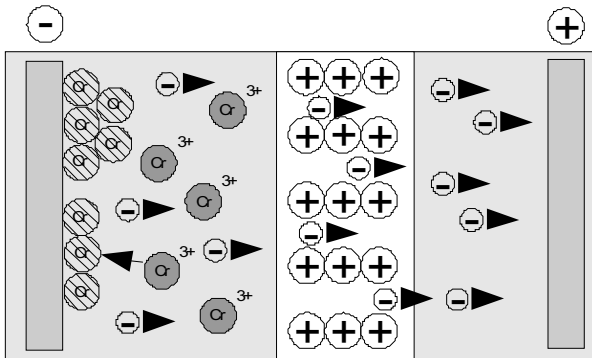


Abb. 25: Prinzip der Anionenaustauschermembran

Entwicklungen in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts machten chemisch stabile Anionenaustauschermembranen verfügbar. Der Einsatz einer Anionenaustauschermembran in einem dreiwertigen Chromelektrolyt hat gegenüber Kationenaustauschermembranen zwei entscheidende Vorteile.

Dreiwertige Chromsalze haben bei der Lösung in Chromelektrolyten im Gegensatz zu sechswertigen Chromsäuren immer ein anionisches Gegenion (bei Ammoniumchromalaun und Chromsulfat das Sulfat, bei Chromchlorid das Chlorid). Bei dem Einsatz von Anionenaustauschermembranen wird dieser anionische Rest aufgrund des Ladungstransports in Richtung des Anolyts verschoben. Wird das bei der galvanischen Beschichtung abgeschiedene Chrom durch die Zugabe von Chromsalz ersetzt, reichert sich hier der anionische Rest nicht im Katholyt an. Der anionische Rest kann auf einfache Art aus dem Anolyt entfernt werden. Bei abgeschaltetem Potenzial können die kathodisch geladenen Chromionen nicht durch die Membran dringen und es kommt zu keiner Verunreinigung des Anolyts mit Chromionen. Aus diesem Grund wurden ausschließlich Untersuchungen mit anionenselektiven Membranen unternommen.

4.1.4 Versuche mit verschiedenen Ausführungen von Membranzellen

Für die ersten Versuche zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit einer anionenselektiven Membran wurde bei der Fa. PCA GmbH eine Kleinversuchszelle beschafft (siehe Abb. 26 und Abb. 27). Diese Zelle ermöglichte die ersten grundlegenden Versuche zur Chrommetallabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten. Die Zelle hat zwei Kammern, die durch eine anionenselektive Membran voneinander getrennt sind. In Abb. 26 ist links die geschlossene Kammer, die die Anode enthält zu erkennen. Die Anode wird ständig durch eine Kreislumpumpe mit verdünnter Schwefelsäure umspült, um den bei der Beschichtung entstehenden Sauerstoff abzutransportieren. In der rechten Bildseite ist die eigentliche Beschichtungskammer zu erkennen. In diese taucht der zu beschichtende Probekörper ein. Der Überwachung der Temperatur dient ein in die Zelle eingesteckter Thermometer. Der Elektrolyt selbst wird durch eine kleine Schlauchpumpe an der Unterseite der Zelle in die Beschichtungskammer gepumpt und durch die beiden oben zu erkennenden Schläuche wieder aus der Zelle abgesogen. Die Zelle ist bei allen Versuchen durch einen Deckel abgedeckt, um den bei der Beschichtung entstehenden Sprühnebel einzudämmen. Der Elektrolyt und der Anolyt wurden außerhalb der Beschichtungszelle in einem Becherglas geheizt und bevorratet.

Nach den ersten Versuchen hat sich herausgestellt, dass diese Art der Zelle keine reproduzierbare Chromabscheidung gestattet. Es ist nicht möglich, den pH-Wert und die Temperatur in der Zelle konstant zu halten. Die Zelle weist immer wieder Leckagen auf. Eine weitere Schwierigkeit, die sich bei den Versuchen mit der Zelle ergeben, ist die große Empfindlichkeit der trennenden Membran gegenüber dem Austrocknen. Die Membran muss ständig feucht gehalten werden, da sie sonst ihre Funktion verliert.

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

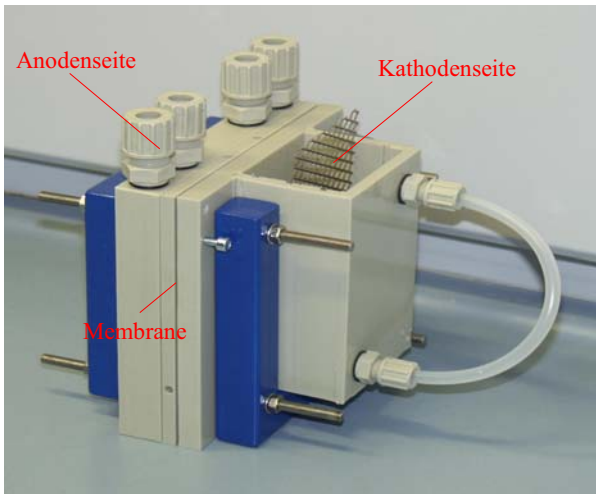


Abb. 26: Kleinversuchszelle der Fa. PCB GmbH mit geschlossenem Anodenraum

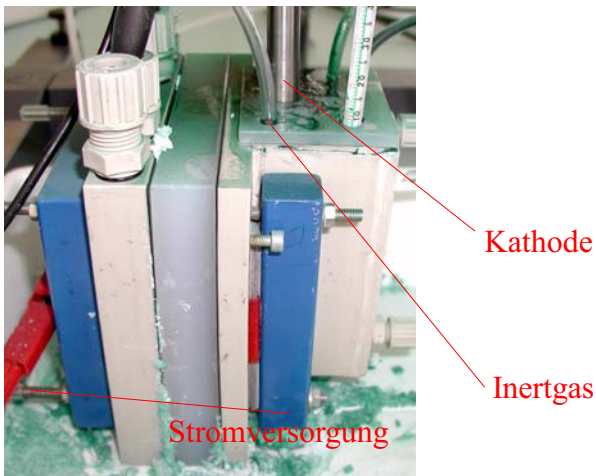


Abb. 27: Erste Versuche in PCA-Membranzelle

Aufgrund der oben angesprochenen Probleme, die sich bei den Versuchen mit der kleinen Versuchszelle ergeben haben, wurde ein Zelldesign gesucht, das eine bessere Handhabung

der Trennung von Anolyt und dem eigentlichen Beschichtungselektrolyt ermöglicht. Es gibt einen Hersteller von Membranzellen für die Elektrotauchlackierung im Automobilbereich. Diese Zellen haben in der Regel eine Anode aus Edelstahl und eine röhrenförmig umhüllende Membran. An der Oberseite und an der Unterseite wird ein PVC-Abschlussstück eingeklebt. Die Zelle wird ebenfalls kontinuierlich mit Anolyt umspült, welcher in einem Vorratstank lagert. Diese Art der Membranzelle stellt ein vollständig gekapseltes System dar, welches wie eine normale Stabanode in ein galvanisches Beschichtungsbad eingebracht werden kann (siehe Abb. 28).

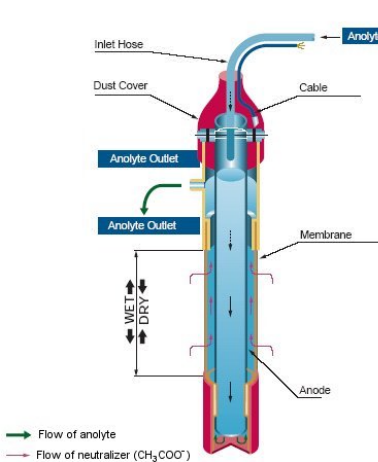


Abb. 28: Schema der gekapselten Anodenzelle

Abb. 29: Gekapselte Membranzelle

In Abb. 29 ist ein derartige gekapselte Membranzelle der Fa. Alting (Frankreich) dargestellt. Diese Art von Membranzelle ist in allen folgenden Versuchen zum Einsatz gekommen. Die Verwendung dieser Art von Zellen erwies sich als sehr einfach und betriebssicher, da die Zelle wie eine konventionelle Anode einfach in ein Becherglas eingehängt werden kann. Der an der Anode entstehende Sauerstoff wird durch eine Kreiselpumpe in ein zweites Becherglas abgeführt. Die für diese Art von Membrananode normalerweise gelieferte Anode aus Edelstahl wurde durch eine Anode aus platinierter Titan ersetzt, da Edelstahl in dem Anolyt (20 %ige Schwefelsäure) in Lösung geht.

Platinisiertes Titan wurde trotz der vorangegangenen Erkenntnisse verwendet, da der Anbieter zum Zeitpunkt des Kaufs der Membrane keine mit Mischoxid beschichteten Anoden liefern konnte. Da im Anolyt aber kein dreiwertiges Chrom enthalten ist, sollte dies kein Problem darstellen.

Diese Zelle war für nahezu alle Versuche über einen Zeitraum von mehr als zwei Jahren im Einsatz. In der gesamten Versuchszeit sind keine Probleme mit der Membrane oder der Anode aufgetreten. Die Zelle wird auch durch trockenes Lagern nicht beschädigt.

4.2 Testreihe mit verschiedenen Chromsalzen

Um eine Aussage darüber treffen zu können, welches dreiwertige Chromsalz sich als Ausgangssalz zur Abscheidung von Chromschichten am besten eignet, wurden Versuchsreihen mit den in Kapitel 3.4 beschriebenen dreiwertigen Chromsalzverbindungen durchgeführt. Da der Elektrolyt im Zuge dieser Versuche häufig chemisch verändert wird, kommen immer nur 1,5 l Elektrolytlösung zum Einsatz.

4.2.1 Versuchsaufbau zum Test mit verschiedenen Chromsalzen

In Abb. 30 ist der Versuchsaufbau zur Chromabscheidung dargestellt. In der Bildmitte ist das Becherglas mit dem zu untersuchenden Chromelektrolyt zu erkennen. Das rechte Becherglas ist das Vorratsbehältnis für den Anolyt. Dieser wird über eine Kreiselpumpe kontinuierlich durch die bereits beschriebene gekapselte Membranzelle gefördert (siehe dazu Kapitel 4.1.4 Abb. 29). Ebenfalls rechts im Hintergrund sind die Schlauchpumpen zur Regelung des pH-Werts zu erkennen. Dabei kommt verdünnter Schwefelsäure (20 %-ig, zur Senkung des pH-Werts) und verdünnter Ammoniak-Lösung (12,5 %-ig, zur Erhöhung des pH-Werts) zum Einsatz. In der linken Bildseite ist die Halterung für den Probekörper zu erkennen. Die Temperierung und die Umwälzung der Elektrolyte erfolgt durch einen konventionellen Heizrührer.

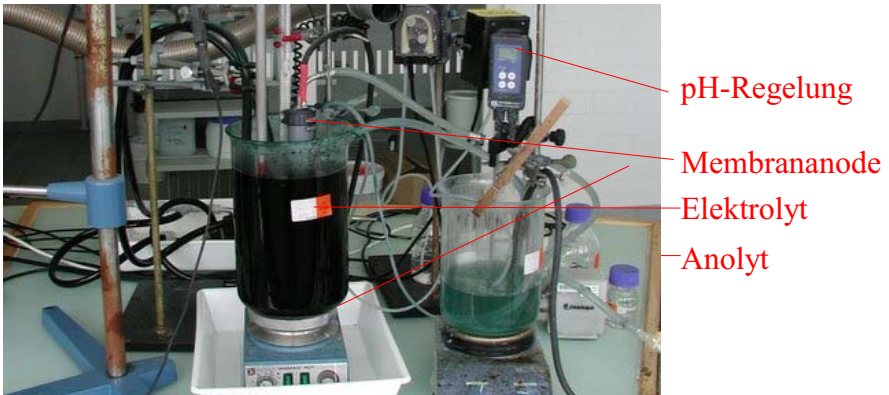


Abb. 30: Kleine Versuchszelle zur Chromabscheidung

Da sich der pH-Wert, wie in Kapitel 4.1.4 erläutert, im Verlauf der Beschichtung erhöht, muss dieser kontinuierlich überwacht werden. Der Versuchsaufbau war dazu mit einer Umwälzung des Elektrolyts über eine Messzelle ausgestattet. Da das elektrische Feld, welches sich zwischen der Anode und dem kathodisch geschalteten Versuchskörper bei der Beschichtung ausbildet, die pH-Messung direkt im Elektrolyt stört, musste dem Elektrolyt für eine exakte pH-Messung eine Probe entnommen werden. Da dies nicht mit einem vertretbaren Aufwand möglich ist, wurde über eine Schlauchleitung kontinuierlich Elektrolyt aus dem Bad entnommen und durch die in Abb. 31 dargestellte Messzelle geströmt. In dieser Zelle lässt sich der pH-Wert mit einer für die Versuche eigens gefertigten Zwei-Stab Messkette bestimmen. Nach der Messung fließt der Elektrolyt wieder zurück in den Versuchsbehälter.

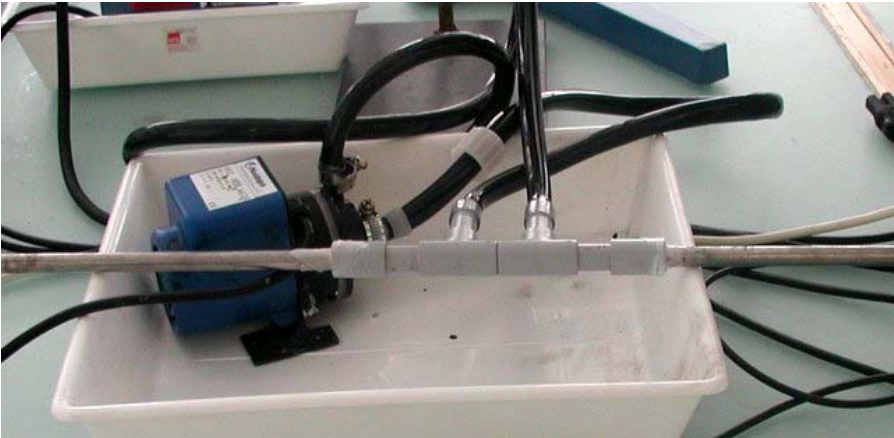


Abb. 31: pH-Messzelle mit Förderpumpe

Mit den gewonnenen Messsignalen wurden über eine PC-gesteuerte Regeleinrichtung die in Abb. 32 gezeigten Schlauchpumpen angesteuert. Während der Beschichtung muss dem Elektrolyt Schwefelsäure zugegeben werden. Wenn das Bad steht oder wenn es frisch angesetzt wird, ist der pH-Wert zu niedrig und wird mit Ammoniaklösung nachgeregelt.



Abb. 32: Schlauchpumpen zum Regeln des pH-Werts

4.2.2 Ansatz der Elektrolyte und Versuchsdurchführung

Für den Ansatz des Elektrolyts wurde immer so viel des zu untersuchenden Chromsalzes in vollsalztes Wasser gegeben, damit die Lösung eine Konzentration von 40 g/l Chrom enthält. Des Weiteren wurde jedem Elektrolyt 1 mol/l (ca. 75 g/l) Glyzin als Komplexbildner und 40 g/l Borsäure zugesetzt. Dieser Ansatz des Elektrolyts leitet sich aus den in Kapitel 2.1 angegebenen Literaturstellen ab.

Die für die Versuche verwendeten Probekörper sind zylindrisch, haben einen Durchmesser von einem Zentimeter und sind zehn Zentimeter lang. Alle Probekörper wurden vor der Versuchsdurchführung 5 min bei 60 °C in wässriger Lösung heiß entfettet, 0,5 min bei 50 °C kathodisch in wässriger Lösung entfettet, zweifach gespült und in 5 %-iger Schwefelsäure 0,5 min dekapiert. Der Einbau in die Versuchszelle erfolgte immer nass in nass. Der Beschichtungsstrom wurde erst nach dem Einbringen der Versuchskörper in den Elektrolyt eingeschaltet. Als Parameter wurden untersucht:

- der Einfluss des pH-Werts im Bereich zwischen pH 1,9 und pH 2,3,
- die Stromdichte im Bereich zwischen 15 A/dm² und 30 A/dm²,
- die Temperatur im Bereich von 30 °C bis 50 °C.

Diese Parameter leiten sich ebenfalls aus den in Kapitel 2.1 gewonnenen Erkenntnissen ab.

4.2.3 Versuche mit Chromchlorid

In den Versuchen hat sich sehr schnell gezeigt, dass sich unterhalb von ca. 15 A/dm² keine Schichten abscheiden lassen. Steigen die Stromdichten über 30 A/dm², platzen die gebildeten Schichten von den Probekörpern ab (siehe dazu Abb. 33).

Versuche von l. n. r., Elektrolyt besteht aus:

40 g/l Chrom aus Chromchlorid, 1 mol/l Glyzin, pH-Wert 2,25, Temperatur 40 °C,

Stromdichte 12 A/dm² 2 Versuche,

Stromdichte 16 A/dm² 2 Versuche,

Stromdichte 20 A/dm² 2 Versuche,

Stromdichte 24 A/dm² 2 Versuche und

Stromdichte 28 A/dm² 2 Versuche.



Abb. 33: Versuchsreihe mit Chromchlorid

Ein Querschliff der abgeschiedenen Schichten war nur an den Proben 10 und 11 möglich, da an allen anderen Proben die gebildete Schicht bereits beim Schneiden der Proben abplatzt. Eine Härtemessung an den Proben war aufgrund der dünnen und porösen Schichten nicht möglich.

Versuche mit Chromchlorid

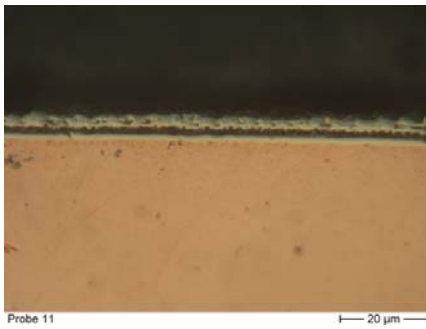


Tabelle 1: Schliffbilder zu den Versuchen mit Chromchlorid

Aus den Versuchen mit Chromchlorid kann das Fazit gezogen werden: Eine Abscheidung von Chromschichten aus Chromchlorid ist mit den aus der Literatur bekannten Parametern nur schlecht möglich. Die Schichten werden bei Stromdichten > 10 A/dm² dunkel und porös. Ein Querschliff von Schichten, die bei höheren Stromdichten als 10 A/dm²

abgeschieden wurden, war nicht möglich, da die erzeugten Schichten bereits beim Trennen der Proben abplatzen. Die Stromausbeuten sind, bedingt durch die niederen Stromdichten, schlecht. Eine Härtemessung war aufgrund der dünnen und porösen Schichten nicht möglich.

4.2.4 Versuche mit Chromsulfat

Versuche dieses Salz im Chemiehandel zu beschaffen, scheiterten daran, dass das handelsübliche Chromsulfat fast immer mit Natrium verunreinigt ist. Diese Verunreinigung resultiert vermutlich aus der Herstellungsweise des Chromsulfats aus Chromsäureanhydrit $[CrO_3]$ durch Zugabe von Natriumbisulfid $[NaHSO_3]$. Das Natrium wird zwar wieder zum größten Teil entfernt, es verbleibt aber noch eine deutliche Verunreinigung im Salz. Wie schon in den sehr frühen Arbeiten zur Abscheidung von dicken Chromschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten bekannt ist (siehe Lloyd 1947), sind diese Chrom(III)-Elektrolyte sehr empfindlich gegenüber der Verunreinigung mit Fremdmetallen.

Aus diesem Grund wurde für die Versuche das Chromsulfat direkt vor der Verwendung fremdmetallfrei hergestellt. Dies geschieht durch das Einblasen von gasförmigem Schwefeldioxid $[SO_2]$ in eine Lösung aus Chromanhydrit $[CrO_3]$ mit einem Chromgehalt von 120 g/l. Dieses reagiert unter Entwicklung von Wärme zu einer Chromsulfatlösung (siehe dazu Formel 4.1 i)).





Abb. 34: Reduktion von Chromsäure mit Schwefeldioxid

Da dieser Vorgang mit Geruchsentwicklung verbunden ist, musste die Umsetzung jeweils in Chargen zu 7,5 l in einem Abzug vorgenommen werden. Die Lösung wurde nach erfolgter Reaktion für eine Stunde auf 98 °C erhitzt, um eventuell in der Chromsulfatlösung gelöstes Schwefeldioxid auszutreiben. Durch Zugabe von vollentsalztem Wasser wird der Chrommetallanteil auf 80 g/l eingestellt (Versuchsaufbau siehe Abb. 34).

Der verwendete Elektrolyt hat die gleiche Zusammensetzung wie der Chromchlorid-Elektrolyte. Auch bei diesen Versuchen wurden die Parameter pH-Wert (pH 2,2 bis pH 2,4), Stromdichte (15 A/dm² bis 30 A/dm²) und Temperatur (30 °C bis 45 °C) variiert.

Nach anfänglichen Schwierigkeiten war es möglich, mit den aus der Literatur bekannten Parametern und der Verwendung der Membrananode, haftere, dicke Chromschichten aus Chromsulfat abzuscheiden. Insgesamt wurden dazu 23 Versuche durchgeführt. Dabei hat sich aber gezeigt, dass - wie schon bei den Versuchen mit Chromchlorid - nur wenige Proben auswertbare Schichtergebnisse liefern. Besonders schwierig ist die mangelnde Reproduzierbarkeit der Versuche. So war es oft nicht möglich ein Versuchsergebnis zu

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

wiederholen, obwohl alle Parameter konstant gehalten wurden. Die folgende Abbildung zeigt die beschichteten Proben und die erstellten Schliffbilder.

Versuche von l. n. r., Elektrolyt besteht aus:

40 g/l Chrom aus Chromsulfat, 1 mol/l Glyzin,

pH-Wert 2,2;

pH-Wert 2,3;

pH-Wert 2,4,

Temperatur von 30 °C

bis 45 °C,





Stromdichte 15 A/dm² und

Stromdichte 30 A/dm²



Abb. 35: Versuchsreihe mit Chromsulfat

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

Versuche mit Chromsulfat	
	
<p>pH-Wert 2,2 Temperatur 40 °C Stromdichte 30 A/dm² Schichtdicke: 10,2 µm Rechnerische Stromausbeute 2,6 % Härte 758 HV</p>	<p>pH-Wert 2,2 Temperatur 40 °C Stromdichte 15 A/dm² Schichtdicke 17,9 µm Rechnerische Stromausbeute 4,6 % Härte 817 HV</p>
	
<p>pH-Wert pH 2,2 Temperatur 40 °C Stromdichte 30 A/dm² Schichtdicke 58,8 µm Rechnerische Stromausbeute 15,5 % Härte 840 HV</p>	<p>pH-Wert 2,2 Temperatur 40 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke 33 µm Rechnerische Stromausbeute 8,5 % Härte 901 HV</p>

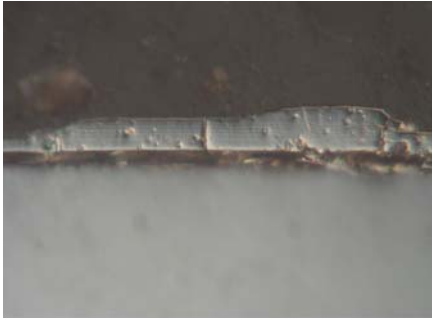
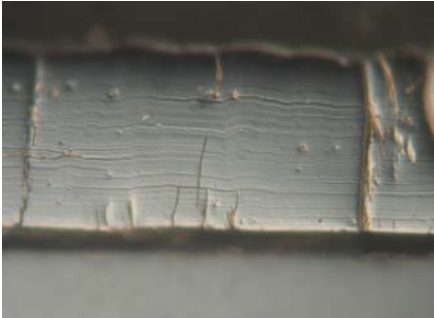
Versuche mit Chromsulfat	
	
<p>pH-Wert 2,4 Temperatur 30 °C Stromdichte 30 A/dm² Schichtdicke 9,9 µm Rechnerische Stromausbeute 2,5 % Härte 512 HV</p>	<p>pH-Wert 2,2 Temperatur 40 °C Stromdichte 30 A/dm² Schichtdicke 39,8 µm Rechnerische Stromausbeute 10,2 % Härte 868 HV</p>

Tabelle 2: Schliffbilder zu den Versuchen mit Chromsulfat

Es wird deutlich, dass sich aus einem dreiwertigen Chromelektrolyt auf Basis von Chromsulfat deutlich bessere Schichten in Bezug auf ihre Haftung und Rissigkeit abscheiden lassen, als aus Chromchlorid-Elektrolyten. Die Ergebnisse der Schliffbilder sind dabei aber etwas widersprüchlich in Bezug auf die Stromausbeute und die Ausprägung der gebildeten Schichten. Es kann aus den Versuchen aber geschlossen werden, dass sich eine Temperatur unterhalb von 30 °C nicht für die Chromabscheidung eignet. Insgesamt kann auch festgehalten werden, dass es deutlich einfacher ist, aus Chromsulfat Chromschichten zu erzeugen, als aus Chromchlorid.

4.2.5 Versuche mit Ammoniumchromalaun

Der untersuchte Elektrolyt setzte sich ebenfalls aus 40 g/l Chrom in Form von Ammoniumchromsulfat, 40 g/l Borsäure und 75 g/l Glyzin zusammen. Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben und erstmalig von *Dony-Henault* im Jahr 1906 erkannt, kann Ammoniumchromalaun aber in einer „grünen“ und einer „violetteren Modifikation“ vorliegen. Da das von uns bezogene Ammoniumchromalaun als festes Salz in der „violetteren

Modifikation“ vorliegt, musste dieses erst mit Wasser bei 80°C gelöst und in die „grüne Modifikation“ überführt werden. Der Grund liegt darin, dass bisherige Untersuchungen nur diese Modifikation als geeignet für die Abscheidung von Chromschichten erachten. Ammoniumchromalaun unterscheidet sich dann in seiner gelösten Form nicht von Chromsulfat. Durch das zusätzliche im Elektrolyt vorhandene Ammonium steigt aber die Leitfähigkeit der Elektrolyte stark an und die Zellspannung sinkt dementsprechend ab.

Es wurden ebenso wie bei den vorangegangenen Versuchen die Temperatur, der pH-Wert und die Stromdichte variiert. Da sich schon nach wenigen Versuchen mit Ammoniumchromsulfat zeigte, dass dieses Salz als Chromsalz für die metallische Chromabscheidung gut geeignet ist, wurden deutlich mehr Versuche mit diesem Salz durchgeführt. Dabei wurden die Versuche bei 30 °C durch Versuche bei 50 °C ersetzt, da die Schichten bei den Versuchen mit 30 °C und einem Chromsulfatelektrolyt sehr schlecht waren.

Es konnten bei insgesamt 62 durchgeführten Versuchen mit Ammoniumchromalaun über 20 Schliffe der Schichten erstellt werden. Da sich dabei immer wieder einzelne Parameter wiederholen, soll hier nur ein repräsentativer Teil der Versuchsergebnisse mit Ammoniumchromalaun dargestellt werden.



Abb. 36: Versuche mit Ammoniumchromalaun

Mit Ammoniumchromalaun ist es möglich bei 25 bis 35 A/dm² haftfeste, dichte Schichten auf das Grundmaterial abzuscheiden. Wie aus den Schliffbildern (siehe Tabelle 3) ersichtlich

ist, wurde bei 35 A/dm² eine deutlich dünnere Schicht auf das Grundmaterial aufgebracht, als bei 25 A/dm². Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei Stromstärken oberhalb von ca. 25 bis 30 A/dm² die Schichten vom Grundmaterial abplatzen. Dies wird insbesondere bei Betrachtung von ungeschnittenen Probekörpern deutlich.

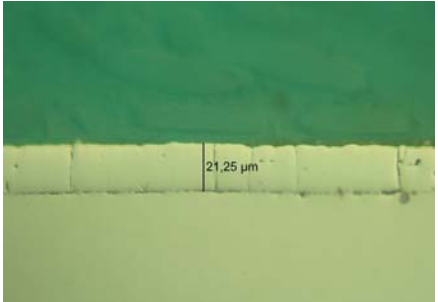
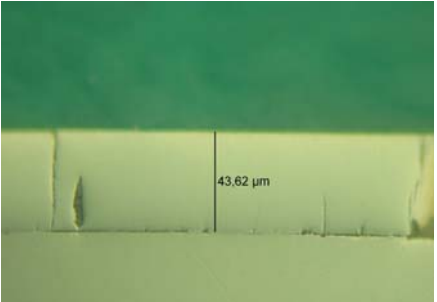
Versuche mit Ammoniumchromalaun durchgeführt bei 40 °C	
	
<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 40 °C Stromdichte 35 A/dm² Schichtdicke 21,5 µm Härte nicht ermittelbar, da zu spröde</p>	<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 40 °C Stromdichte 25 A/dm² Schichtdicke 43,6 µm Härte 841 HV</p>

Tabelle 3: Schliffbilder zu den ersten Versuchen mit Ammoniumchromsulfat

Um den direkten Einfluss der Stromdichte auf die ausgebildete Schicht näher untersuchen zu können, wurde eine Versuchsreihe mit Ammoniumchromalaun durchgeführt, bei der die Stromdichte in Stufen zu 4 A/dm² von 12 A/dm² bis auf 28 A/dm² erhöht wurde. Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich, dass eine metallische Chromabscheidung unterhalb von ca. 12 A/dm² nicht möglich ist. Dies kann durch das bereits in Kapitel 3.4 erläuterte notwendige kathodische Mindestpotenzial zur Chromabscheidung erklärt werden. Bei einer Stromdichte von 28 A/dm² beginnt die Schicht von den Bauteilen abzuplatzen. Dies ist in Abb. 37 zu erkennen.



Abb. 37: Einfluss der Stromdichte auf die Chromabscheidung

In den Schliffbildern der Tabelle 4 wird noch deutlicher, dass oberhalb von 20 A/dm^2 die Schichten zunehmend makrorissig werden. Es ist auch eine Tendenz zu einem säulenartigen Wachstum der Schichten bei höheren Stromdichten (bei 24 A/dm^2 und darüber) zu erkennen. Von der mit 12 A/dm^2 beschichteten Probe wurde kein Schliff erstellt, da die Schicht bei der Präparation abplatzte. Eine Messung der Schichtdicke durch ein magnetinduktives Verfahren (Messgerät von Fa. Fischer Dualskop) ergab eine Schichtdicke von $2,8 \mu\text{m}$. Von dem Probekörper beschichtet mit 28 A/dm^2 konnte aus den gleichen Gründen kein Schliff erstellt werden.

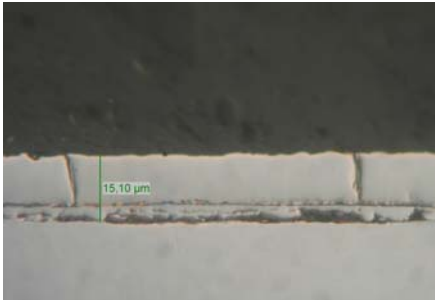
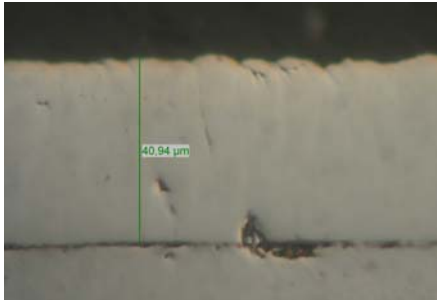
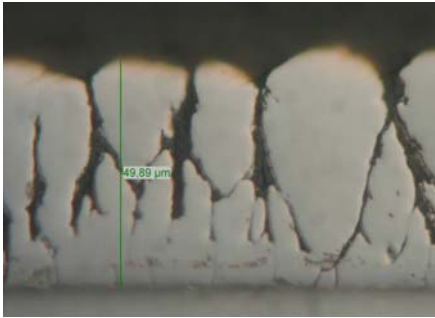
Versuche mit Ammoniumchromalaun bei steigender Stromdichte bei 40 °C	
	
<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 40 °C Stromdichte 16 A/dm² Schichtdicke 15,1 µm Rechnerische Stromausbeute 14,4 % Härte nicht messbar</p>	<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 40 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke 40,9 µm Rechnerische Stromausbeute 31,6 % Härte nicht messbar</p>
	
<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 40 °C Stromdichte 24 A/dm² Schichtdicke 49,9 µm Rechnerische Stromausbeute 31,5 % Härte nicht messbar</p>	

Tabelle 4: Schliffbilder und Werte zu den Stromdichteuntersuchungen

Es wurden zusätzlich Versuche bei 50 °C und bei 25 A/dm² durchgeführt. Bei den Wiederholungen der Versuche zeigte sich, dass die Stromausbeute bei der galvanischen Metallabscheidung von anfänglich 25,4 % in kurzer Zeit bis auf 13,0 % abfiel. Nach Versuch 39 (letztes Schliffbild in Tabelle 5) war es nicht mehr möglich überhaupt eine Schicht aus dem

Elektrolyt abzuscheiden. Erst mit einem Neuansatz des Elektrolyts konnten wieder Schichten erzeugt werden. Da außer der Temperatur kein weiterer Parameter variiert wurde, liegt die Vermutung nahe, dass die Erhöhung der Elektrolyttemperatur zu einer negativen Veränderung im Elektrolyt führte. Dadurch kommt die Abscheidung dann schon nach kurzer Zeit zum Erliegen.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden in einem neu angesetzten Elektrolyt zuerst mehrere Abscheideversuche bei 40 °C durchgeführt. Hier war die Erzeugung von Chromschichten aus einem Elektrolyt über mehrere Tage hinweg möglich. Danach wurde die Temperatur des Elektrolyts auf 50 °C erhöht. Dabei zeigte sich, dass die Abscheidung von Chromschichten aus dem Elektrolyt bei 50 °C innerhalb kurzer Zeit, in der Regel nach spätestens 4 Stunden, zum Erliegen kommt. Auch die anschließende Absenkung der Temperatur zurück auf 40 °C stellte die Funktionsfähigkeit des Elektrolyts nicht wieder her. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Elektrolyt nach dem hier gewählten Ansatz nicht oberhalb einer Temperatur von deutlich mehr als 40 °C betrieben werden kann. Welche Faktoren zu diesem Effekt führen, wird getrennt in Kapitel 4.3 untersucht.

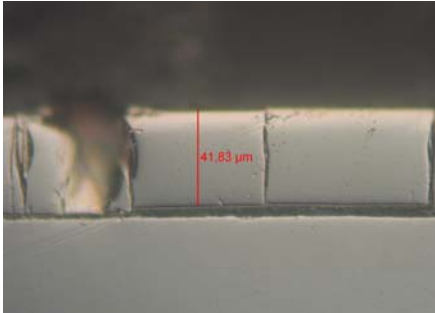
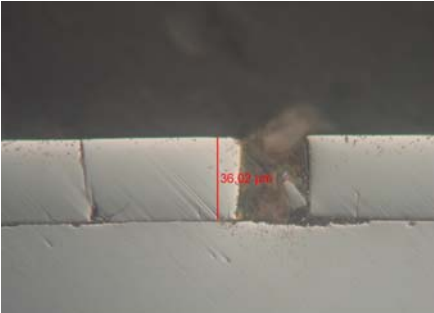
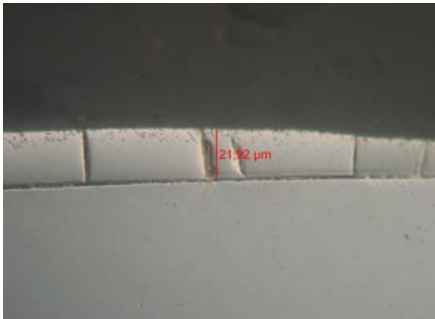
Versuche mit Ammoniumchromalaun durchgeführt bei 50 °C	
 <p>Treibacher 036 500x</p>	 <p>Treibacher 038 500x</p>
<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 50 °C Stromdichte 25 A/dm² Schichtdicke 41,8 µm Rechnerische Stromausbeute 25,4 % Härte nicht messbar</p>	<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 50 °C Stromdichte 25 A/dm² Schichtdicke 36,0 µm Rechnerische Stromausbeute 22,3 % Härte nicht messbar</p>
 <p>Treibacher 039 500x</p>	
<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 40 °C Stromdichte 24 A/dm² Schichtdicke 22,0 µm Rechnerische Stromausbeute 13,0 % Härte nicht messbar</p>	

Tabelle 5: Schliffbilder und Werte zu den Versuchen bei 50 °C

Ähnlich wie bei den Versuchen mit Chromsulfat ließen sich auch bei den Versuchen mit Ammoniumchromalaun relativ schnell Chromschichten auf den Probekörpern abscheiden.

Ammoniumchromalaun zeichnet sich gegenüber Chromsulfat durch eine deutlich bessere Leitfähigkeit der Elektrolyte aus. So betrug die Zellspannung in der identischen Versuchsanordnung bei einem Gesamtstrom von 3,9 A und einem Ammoniumchromalaun Elektrolyt ca. 12 V bis maximal 14 V. Bei Versuchen mit Chromsulfat betrug die Zellspannung bei gleicher Stromstärke 22 V bis 24 V. Da die Zellspannung multipliziert mit der Stromstärke und der Zeit die aufgewendete Energie zur Erzeugung einer Chromschicht darstellt, ist die Verwendung von Ammoniumchromalaun als Ausgangssubstanz zur Abscheidung galvanischer Chromschichten durchaus interessant.

4.2.6 Versuche mit Chromacetat

Die Versuche mit Chromacetat wurden mit denselben Randbedingungen wie die Versuche mit Chromchlorid, Chromsulfat und Ammoniumchromalaun durchgeführt. Es wurden wie bei allen Versuchen zuvor die Temperatur, die Stromdichte und der pH-Wert variiert.

Bei keinem der durchgeführten Versuche war es möglich eine Chromschicht auf die Versuchskörper abzuscheiden. Es scheidet sich nur ein grün-schwarzer Niederschlag auf den Probekörpern ab. Eine weitere Eigenschaft von Chromacetatbädern ist die starke, essigartige Geruchsentwicklung während der Versuchsdurchführung.

Insgesamt ist eine metallische Chromabscheidung mit den bislang bekannten Parametern nicht möglich. Um dieses Chromsalz als Ausgangskemikalie zur Abscheidung von Chromschichten nutzen zu können, muss deutlich mehr Entwicklungsarbeit betrieben werden als bei der Nutzung anderer Chromsalze.



Abb. 38: Versuche mit Chromacetat

4.2.7 Fazit aus den Untersuchungen verschiedener Chromsalze

Die Untersuchung der verschiedenen Chromsalze zeigt, dass sich Chromsulfat und auch Ammoniumchromalaun als Ausgangssalz zur Abscheidung von metallischen Chromschichten eignen. Die Versuche haben zwar gezeigt, dass auch Chromabscheidung aus Chromchlorid grundsätzlich möglich ist, die Schichten sind aber deutlich schlechter als die Schichten aus Ammoniumchromalaun und Chromsulfat. Mit den bereits aus der Literatur bekannten Parametern kann aus Chromchlorid keine technisch verwertbare dicke Chromschicht erzeugt werden. Die Versuche mit dem in der Literatur bislang nicht unter-

suchten Chromacetat schlugen fehl. Es scheiden sich nur grün-schwarze Niederschläge ab. Aus diesen Erkenntnissen heraus wird sich die weitere Untersuchung auf die Salze Ammoniumchromalaun und Chromsulfat konzentrieren.

4.3 Untersuchung verschiedener Komplexbildner

Die Wirkung der zugegebenen Komplexbildner auf die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten wird empirisch durch Experimente untersucht.

In den dazu durchgeführten Versuchsreihen kommen die Komplexbildner Harnstoff, Glyzin und Diethanolamin zur Anwendung. Alle Versuche mit diesen Komplexbildnern wurden in dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt.

Als Chromsalz kam bei allen Versuchen Ammoniumchromalaun zum Einsatz, da Elektrolyte aus diesem Salz eine deutlich bessere Leitfähigkeit besitzen, als Elektrolyte aus Chromsulfat. Der Elektrolyt setzte sich immer nach folgendem Grundprinzip zusammen:

- 0,77 mol/l Ammoniumchromalaun = 40 g/l Chrom
- 40 g/l Borsäure
- 1,1 mol/l des jeweilig untersuchten Komplexbildner.

Es wurden jeweils die Parameter Temperatur (30 °C bis 50 °C) und pH-Wert (2,1 bis 2,4) untersucht. Als Versuchskörper kamen wie schon in den Versuchen zuvor Rundstäbe mit einem Durchmesser von 10 mm und einer zu beschichtenden Länge von 100 mm zum Einsatz. Alle Versuchskörper wurden 5 Minuten bei 60 °C entfettet, danach 30 Sekunden kathodisch bei einer Stromdichte von 10 A/dm² und einer Temperatur von 50 °C entfettet, doppelt gespült und anschließend 30 Sekunden in 5 % Schwefelsäure dekapiert. Der Einbau der Proben in das Beschichtungsbad erfolgt nass in nass.

4.3.1 Versuche mit Harnstoff als Komplexbildner

Mit dem einzähnigen Ligand Harnstoff als Komplexbildner fanden die ersten Versuchsreihen statt. Der pH-Wert variierte bei diesen Versuchen in drei Stufen zwischen pH 2,20 bis pH 2,30.

Versuchsreihe 1

Die Stromdichte betrug 15 A/dm² und 30 A/dm². Den ursprünglichen Plan, die Temperatur in den Stufen 30 °C, 40 °C und 50 °C zu variieren, musste abgeändert werden. Die niedrigst mögliche Temperatur betrug 33 °C, da bei niedrigeren Temperaturen das im Elektrolyt gelöste Salz als Feststoff ausfällt. Wie in der Abb. 39 zu erkennen ist, kann mit dem Komplexbildner Harnstoff zwar eine Chromschicht auf den Probekörpern abgeschieden werden. Die Bildung technisch verwertbarer Schichten gelang aber nicht, da sich die abgeschiedenen Schichten bereits kurz nach dem Versuch von den zylindrischen Probekörpern lösten. Dies wird auf eine ungenügend starke Komplexierung des an der Kathode entstehenden Chrom(II) und den Miteinbau des an der Kathode gefällten Chromhydroxid zurückgeführt.



Abb. 39: Erste Versuchsreihe mit dem Komplexbildner Harnstoff

Versuchsreihe 2

Um diese erste Versuchsreihe zu verifizieren, wurden die Ergebnisse anhand einer zweiten Versuchsreihe überprüft. Hinzu kamen Versuche bei der Stromdichte $12,5 \text{ A/dm}^2$, um auszusprechen, dass der Komplexbildner Harnstoff aufgrund der Wahl eines falschen Stromdichtebereichs schon zu Anfang der Untersuchungen bezüglich der Eignung als Komplexbildner verworfen wird.

In Abb. 40 ist zu erkennen, dass auch die Wiederholung der Versuche mit Harnstoff keinen Ansatz zu technisch verwertbaren Schichtsystemen bietet. Alle Schichten brechen von den Probekörpern. Es war nicht möglich Querschliffe der Proben zu erstellen, da die Schichten bereits beim Trennen der Probekörper abplatzen. Subjektiv scheinen die Schichten, abgeschieden bei 50 °C, pH 2,25 und Stromdichten von 15 A/dm² bis 22,5 A/dm², die kompaktesten und haftfestesten zu sein.

Abschließend lässt sich folgern, dass sich der Komplexbildner Harnstoff zwar generell zum Abscheiden von Chromschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten eignet, die Schichtqualität aber weit hinter den Erwartungen für eine technische Verwendung zurücksteht.



Abb. 40: Zweite Versuchsreihe mit dem Komplexbildner Harnstoff

4.3.2 Versuche mit Glyzin als Komplexbildner

Nach der Theorie kann Glyzin als einzähniger oder auch als zweizähniger Ligand wirken. Der Elektrolyt für die Versuche mit Glyzin als Komplexbildner setzt sich folgendermaßen zusammen:

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

- 0,77 mol/l Ammoniumchromalaun = 40 g/l Chrom
- 40 g/l Borsäure
- 1,1 mol/l Glyzin.

Die Versuche mit Glyzin als Komplexbildner wurden mit den gleichen physikalischen Parametern durchgeführt wie die Versuche mit Harnstoff. Es wurden die geometrisch gleichen Probekörper wie bei den zuvor durchgeführten Versuchen beschichtet. Auch die Vorbehandlung blieb dieselbe.

Die untersuchten Parameter sind:

- Temperatur (33 °C, 41,5 °C und 50 °C),
- pH-Wert (pH 2,20, pH 2,25 und pH 2,30),
- Stromdichten (10 A/dm², 20 A/dm² und 30 A/dm²) sowie
- Umdrehungsgeschwindigkeit der Probekörper um die eigene Achse 0 $\frac{1}{\text{min}}$, mit 50 $\frac{1}{\text{min}}$ und 100 $\frac{1}{\text{min}}$

In den Versuchen zeigte sich schnell, dass sich aus einem Elektrolyt mit Glyzin deutlich bessere Schichten abscheiden lassen, als aus Elektrolyten mit Harnstoff. In Abb. 41 sind die beschichteten Probekörper dargestellt.

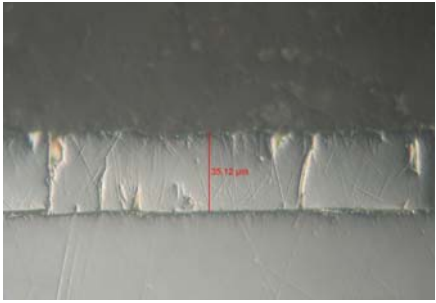
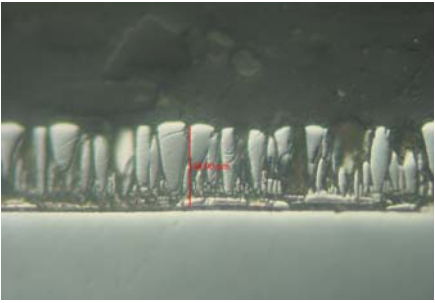
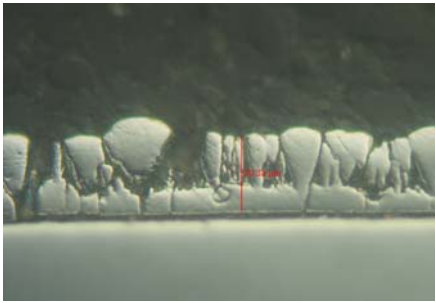
Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten




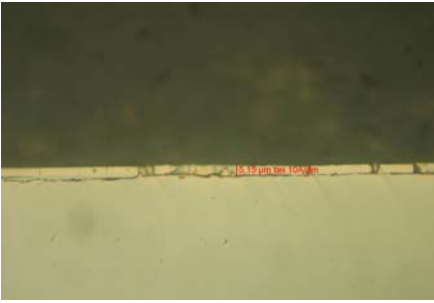

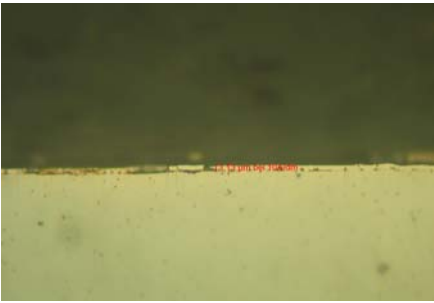
Abb. 41: Versuchsreihe mit Glyzin als Komplexbildner

Leider konnten auch hier nur von 12 der 27 angefertigten Proben Querschliffe erzeugt werden. Auf keinem der Probekörper bei 30 A/dm² ließ sich eine haftende Schicht aufbringen. Die Auswertung der geschliffenen Probekörper ist aus diesem Grund eher subjektiv zu betrachten, gibt aber die Richtung für weitere Versuche vor.

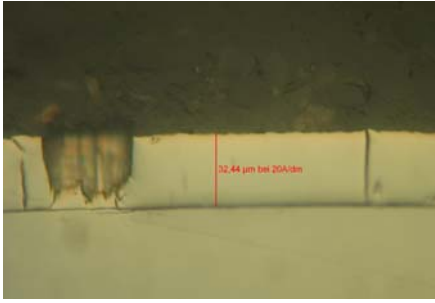
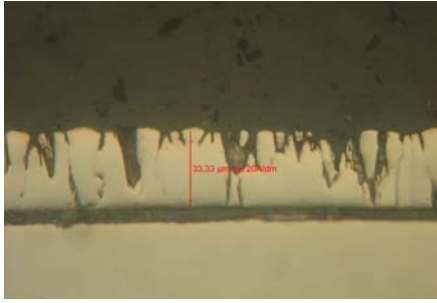
Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

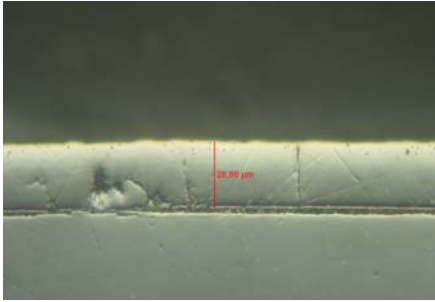
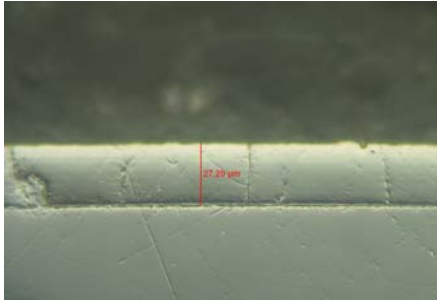
Versuche mit Glyzin durchgeführt bei 33 °C	
	
<p>pH-Wert 2,20 Temperatur 33 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke 35,1 µm Rechnerische Stromausbeute 9,7 % Härte nicht messbar Rotation 50 1/min</p>	<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 33 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke 35,1 µm Rechnerische Stromausbeute 9,7 % Härte nicht messbar Rotation ohne</p>
	
<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 33 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke 33,3 µm Rechnerische Stromausbeute 9,6 % Härte nicht messbar Rotation 100 1/min</p>	

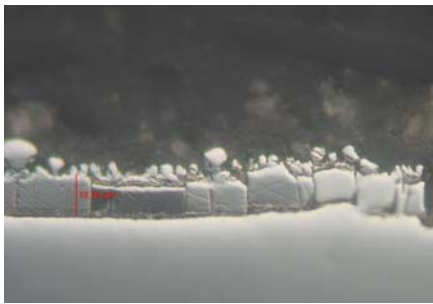
Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

Versuche mit Glyzin durchgeführt bei 41,5 °C	
	
<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 41,5 °C Stromdichte 10 A/dm² Schichtdicke ca. 1 µm Rechnerische Stromausbeute nicht ermittelbar Härte nicht messbar Rotation ohne</p>	<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 41,5 °C Stromdichte 10 A/dm² Schichtdicke ca. 5,2 µm Rechnerische Stromausbeute ca. 2,3 % Härte nicht messbar Rotation 100 1/min</p>
	
<p>pH-Wert 2,20 Temperatur 41,5 °C Stromdichte 10 A/dm² Schichtdicke ca. 1,8 µm Rechnerische Stromausbeute 1,0 % Härte nicht messbar Rotation 50 1/min</p>	<p>pH-Wert 2,30 Temperatur 41,5 °C Stromdichte 10 A/dm² Schichtdicke ca. 3,1 µm Rechnerische Stromausbeute 1,7 % Härte nicht messbar Rotation 50 1/min</p>

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

Versuche mit Glyzin durchgeführt bei 41,5 °C	
	
<p>pH-Wert 2,20 Temperatur 41,5 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke ca. 32,3 μm Rechnerische Stromausbeute 9,0 % Härte nicht messbar Rotation 50 1/min</p>	<p>pH-Wert 2,20 Temperatur 41,5 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke ca. 33,3 μm Rechnerische Stromausbeute 9,2 % Härte nicht messbar Rotation 100 1/min</p>

Versuche mit Glyzin durchgeführt bei 50 °C	
	
<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 50 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke 28,8 μm Rechnerische Stromausbeute 7,7 % Härte nicht messbar Rotation 100 1/min</p>	<p>pH-Wert 2,25 Temperatur 50 °C Stromdichte 20 A/dm² Schichtdicke 27,2 μm Rechnerische Stromausbeute 7,6 % Härte nicht messbar Rotation ohne</p>



pH-Wert 2,20
Temperatur 50 °C
Stromdichte 20 A/dm²
Schichtdicke 18,3 µm
Rechnerische Stromausbeute 5,1 %
Härte nicht messbar
Rotation 50 1/min

Zusammenfassend lassen sich folgende Erkenntnisse aus den Versuchen mit Glyzin als Komplexbildner ableiten:

Zur Elektrolyttemperatur: Bei der Untersuchung der Probekörper im Querschliff konnte kein deutlicher Hinweis darauf gefunden werden, ob die Temperatur 33 °C oder 40 °C zu besseren Ergebnissen bei der Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten führt. Es zeigte sich aber, wie bei den Versuchen mit den Chromsalzen, dass die Abscheidung in Elektrolyten bei 50 °C nach kurzer Zeit zum Erliegen kommt. Nach anfänglich guten Schichten bricht der Wirkungsgrad der Schichtabscheidung nach kurzer Zeit deutlich ein. Nach ca. 4 bis 5 Stunden ist überhaupt keine Schichtabscheidung mehr aus dem Elektrolyt möglich. Auch das Absenken der Temperatur auf 40 °C kann den verwendeten Elektrolyt nicht mehr reaktivieren. Der Elektrolyt musste verworfen werden. In dem folgenden Kapitel soll die Frage geklärt werden, warum der Elektrolyt bei einer Arbeitstemperatur von 50 °C und darüber innerhalb kurzer Zeit unbrauchbar wird.

Zum pH-Wert: Die hier durchgeführte Versuchsreihe zeigte keinen deutlichen Einfluss des pH-Werts auf die abgeschiedenen Schichten. Die wenigen verwertbaren Ergebnisse deuten

aber darauf hin, dass die Stromausbeute mit steigendem pH-Wert steigt. So konnte bei einem Versuch bei 41,5 °C und 10 A/dm² die Schichtdicke bei einem pH-Wert-Anstieg um 0,1 pH von 1,7 µm auf 3,3 µm gesteigert werden. Des Weiteren scheinen Schichten bei höheren pH-Werten brüchiger und poröser zu werden. Dies wird im folgenden Kapitel eingehender untersucht.

Zur Stromdichte: Die Auswertung der Querschliffe ergab, dass eine Beschichtung mit Stromdichten deutlich oberhalb von 20 A/dm² in der untersuchten Elektrolytzusammensetzung nicht möglich ist. Alle Schichten, die bei diesen hohen Stromdichten abgeschiedenen wurden, platzten von den Probekörpern ab.

Des Weiteren zeigt sich, dass im Elektrolyt bei 33 °C keine Schichtbildung bei 10 A/dm² möglich ist. Erst bei den Versuchen mit 20 A/dm² konnten Schichten auf den Probekörpern abgeschieden werden. Die Stromausbeute ist dabei mit den bei 41 °C abgeschiedenen Schichten vergleichbar.

Es zeigte sich, dass die rechnerische Stromausbeute hin zu höheren Stromdichten steigt. Während bei Stromdichten von 10 A/dm² eine durchschnittliche Stromausbeute von 2 % erzielt werden kann, stellte sich die Stromausbeute bei 20 A/dm² bei durchschnittlich 9,5 % ein.

Zur Rotation des Probekörpers: Durch die Variation der Relativgeschwindigkeit der Probekörper zum Elektrolyt sollte ermittelt werden, in wie weit die Anstömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts die Schichtbildung beeinflusst. Auch hier muss auf wenige, verwertbare Proben zurückgegriffen werden.

Auf den folgenden Seiten sind die angefertigten Schlibfbilder inklusive der Parameter und der Ergebnisse dargestellt. Eine Härtemessung der Schichten war an keiner der Proben möglich, da die Schichten alle sehr spröde sind und bereits beim Aufbringen der Messlast vom Substrat abplatzten.

4.3.3 Versuche mit Diethanolamin als Komplexbildner

Diethanolamin ist ein zwei- oder mehrzähliger Komplexbildner. Auch die Versuchsreihe mit Diethanolamin wird mit einem Elektrolyt, der folgenden Zusammensetzung durchgeführt:

- 0,77 mol/l Ammoniumchromalaun = 40 g/l Chrom
- 40 g/l Borsäure
- 1,1 mol/l Diethanolamin.

Die Versuche mit Diethanolamin als Komplexbildner wurden mit ähnlichen Parametern durchgeführt wie die Versuche mit Harnstoff und Glyzin. Da sich aber bereits in den vorrausgegangenen Versuchen zeigte, dass keine Schichtbildung unterhalb von 10 A/dm^2 und oberhalb von 20 A/dm^2 möglich war, wurde die Stromdichte bei diesen Versuchen in den Stufen 12 A/dm^2 , 16 A/dm^2 und 20 A/dm^2 variiert. Auch hier kommen wieder die aus den vorherigen Versuchen bekannten Probekörper zum Einsatz.

Es wurden jeweils die Parameter:

- Temperatur ($33 \text{ }^\circ\text{C}$, $41,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$),
- pH-Wert (pH 2,20, pH 2,25 und pH 2,30),
- Stromdichten (10 A/dm^2 , 20 A/dm^2 und 30 A/dm^2) und die
- Rotationsgeschwindigkeit der Probekörper um die eigene Achse $50 \text{ }^1/\text{min}$, mit $50 \text{ }^1/\text{min}$ und $100 \text{ }^1/\text{min}$ untersucht.

Die Versuche mit Diethanolamin als Komplexbildner im Chromelektrolyt zeigen, dass die Schichtbildung generell möglich ist. Es wird aber auch deutlich, dass die Qualität der erzeugten Schichten deutlich schlechter ist, als bei den Schichten, die aus Elektrolyten mit Glyzin als Komplexbildner gewonnen wurden. Elektrolyte mit Diethanolamin sind auch im Gegensatz zu Elektrolyten mit Glyzin bei Temperaturen von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ funktionsfähig.

Es war bei diesen Versuchen leider nicht möglich, Querschliffe der Proben anzufertigen, da die Schichten keine ausreichende Haftung auf den Probekörpern hatten. Abb. 42 zeigt sämtliche mit Diethanolamin durchgeführten Versuche.



Abb. 42: Versuche mit Diethanolamin als Komplexbildner

4.3.4 Untersuchungen zum Verhalten des Komplexbildners Glyzin in Chromelektrolyten oberhalb von 50 °C

Da aus Elektrolyten mit Glyzin als Komplexbildner bei 50 °C und darüber keine dauerhafte Beschichtung möglich war, soll hier der Frage nachgegangen werden, warum es zum Ausfall der Elektrolyte bei höheren Temperaturen kommt. Zunächst lag die Vermutung nahe, dass das im Elektrolyt vorhandene Glyzin aufgrund thermischer Effekte zersetzt wird. Dieser Annahme widersprach aber die für Glyzin deutlich höhere bekannte Zersetzungstemperatur von 232 °C bis 236 °C [MERCK 06].

Um der Fragestellung nachzugehen, was mit dem im Elektrolyt gelösten Glyzin oberhalb 50 °C passiert, musste zuerst ein Verfahren entwickelt werden mit welchem die Bestimmung von Glyzin in einem Chromelektrolyt überhaupt möglich ist. Es stellte sich heraus, dass die Analyse von Glyzin in den hier verwendeten Chromelektrolyten sehr schwierig ist. Aufgrund der hohen Salzfracht muss eine zu untersuchende Probe sehr stark verdünnt werden. Dadurch wird das Ergebnis unbrauchbar, da der Fehler größer als 20 % des eigentlichen Messwertes wird.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Trennung der organischen und der anorganischen Bestandteile dar. Dann können die organischen Bestandteile ohne den Einfluss des Chromsalzes und der Borsäure analysiert werden. Dazu werden in einem ersten Schritt die anorganischen Bestandteile gefällt und die restliche Lösung durch einen Filter von Feststoffen befreit. Die so gewonnene Lösung kann dann polarografisch untersucht werden.

Durch Analysen des Glyzingehalts bei unterschiedlichen Temperaturen soll ermittelt werden, ob und in wie weit sich der Gehalt des Komplexbildners im Chrombad verändert. Dazu wurde ein Chromelektrolyt aus 0,77 mol/l Ammoniumchromalaun, 80 g/l Glyzin und 40 g/l Borsäure neu angesetzt. Dieser wurde bei 40 °C für ca. 50 Stunden gerührt. Eine anschließende Untersuchung ergab einen Glyzingehalt, der nahezu dem Ausgangswert entsprach.

Anschließend erfolgte eine Temperaturerhöhung des Elektrolyts auf 50 °C für eine Stunde. Die anschließende Messung ergab nur noch einen Gehalt an Glyzin von 53 g/l. Das Bad wurde daraufhin für ca. zwei Tage bei den anfänglichen 40 °C gerührt. Eine erneute Messung ergab immer noch die 53 g/l Glyzin. Auch das Absenken der Temperatur auf 33 °C und Rühren für zwei Tage ergab keine Veränderung.

Eine thermische Zersetzung des Glyzins scheint erst bei Temperaturen weit oberhalb von 70 °C wahrscheinlich. Das fehlende Glyzin wird nicht zersetzt, sondern könnte mit dem Chrom einen nicht reversiblen Komplex bilden.

Um dieser Frage nachzugehen, wurde das zur Glyzin-Bestimmung entwickelte Verfahren verfeinert. Durch eine zusätzliche Umkomplexierung mit dem sehr starken Komplexbildner EDTA ließ sich das vermutlich an das Chrom gebundene Glyzin wieder freisetzen. Eine weitere Analysenreihe der Versuchsproben ergab dann, dass von den ursprünglich zu-

gegebenen 80 g/l Glyzin noch 79 g/l nachgewiesen werden konnten. Beachtet man den Messfehler von ca. 1 g/l, ist davon auszugehen, dass noch das gesamte dem Chrombad zugegebene Glyzin im Elektrolyt vorhanden ist, nur bildet sich bei höheren Temperaturen ein nicht reversibler Chrom-Glyzin-Komplex.

Dies erklärt, warum Chrom(III)-Elektrolyte mit Glyzin als Komplexbildner nur bei Temperaturen deutlich unterhalb von 50 °C (bevorzugt bei 40 °C) betrieben werden können.

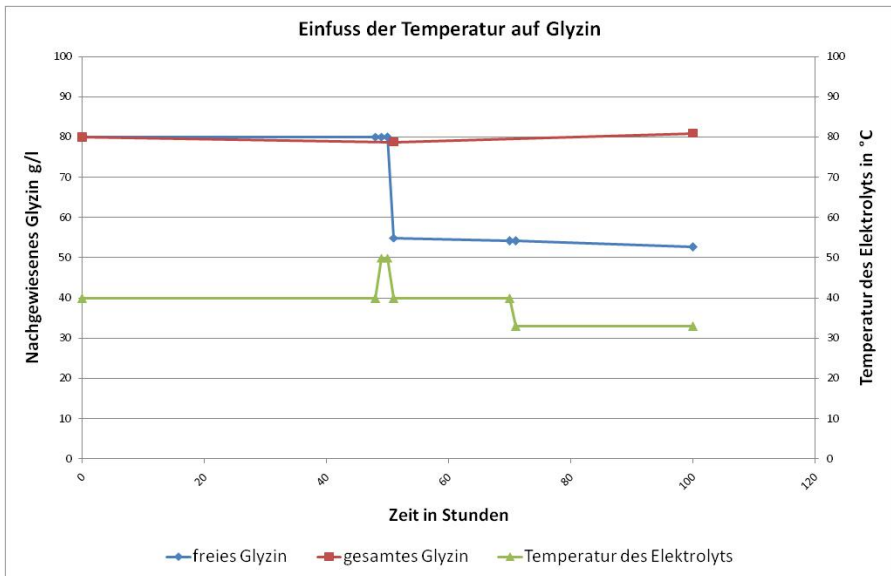


Abb. 43: Temperaturstabilität von Glyzin im Chrombad

4.3.5 Fazit aus den Untersuchungen verschiedener Komplexbildner

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass aus allen Elektrolyten mit den Komplexbildnern Harnstoff, Glyzin und Diethanolamin Chromschichten abgeschieden werden können. Deutlich ist aber auch, dass sich die Qualität der gebildeten Schichten in Bezug auf Stromausbeute, Porosität und Haftung voneinander unterscheidet.

So war es nicht möglich, aus den Bädern mit Harnstoff Chromschichten zu erzeugen, von denen sich ein Querschliff anfertigen ließ. Weder die Variation der Elektrolyttemperatur, der Stromdichte oder des pH-Werts führen zu einer technisch verwertbaren Schicht. Dies legt den Schluss nahe, dass Harnstoff als einzähniger Ligand zu schwache Komplexe mit dem Chrom bildet, um eine technisch verwertbare Schichtbildung zu ermöglichen.

Die Versuche mit dem mehrzähligen Diethanolamin verliefen erfolgreicher als die Versuche mit dem Harnstoff. Aber auch hier war es nicht möglich, Querschliffe der erzeugten Schichten zu erstellen, da die Abscheidung technisch verwertbarer Schichten nicht möglich war. Es wird davon ausgegangen, dass Diethanolamin zu stabile Komplexe mit dem Chrom bildet, und daher keine technisch umsetzbare Chromabscheidung möglich ist.

Die Versuche mit Glyzin als Komplexbildner verliefen deutlich erfolgreicher als die Versuche mit Harnstoff oder Diethanolamin. So ließen sich damit relativ einfach Schichten und Querschliffe erzeugen. In den Versuchen zeigte sich aber auch, dass ein Chrom(III)-Elektrolyt mit Glyzin nicht bei Temperaturen oberhalb von 40 °C betrieben werden kann, und dass Stromdichten von 30 A/dm² zum Abplatzen der abgeschiedenen Schichten führen. Aufgrund dieser Erkenntnisse werden sich die weiteren Versuche auf Elektrolyte mit dem Komplexbildner Glyzin konzentrieren.

4.4 Untersuchung zum Einfluss des pH-Werts auf die Chromabscheidung

Wie bereits in Kapitel 3.3 gezeigt, hat der pH-Wert des Elektrolyts einen bedeutenden Einfluss auf die Abscheidung von metallischem Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten. Hier soll ermittelt werden, welcher pH-Wert einen möglichst breiten Stromdichtebereich bei der Chromabscheidung erlaubt.

Für diese Untersuchung wurden Kupferbleche mit einer Fläche von 1 dm² beschichtet. Diese Bleche haben einen doppelten 90° Knick in der Mitte. Bleche dieser Art sind unter dem Namen Schlötter-Bleche bekannt und wurden bereits von *J. Datta* für seine Untersuchung von Glanzchromelektrolyten auf Basis von Chrom(III) herangezogen (siehe dazu Abb. 44) [DATTA 83].

Beurteilt werden an den Blechen der Glanz und die Farbe der Chromabscheidung, die Deckfähigkeit, die Streufähigkeit und die sogenannte Tiefenstreuung. Die Beurteilung der Proben wird visuell vorgenommen.

Dabei gilt die minimale Stromdichte, bei der die Metallabscheidung gerade einsetzt, als Maß für die Deckfähigkeit. Die Streufähigkeit kennzeichnet örtliche Dickenunterschiede galvanischer Niederschläge auf einem Probeblech. Unter der Tiefenstreuung versteht man den Grad der Bedeckung mit Metall in Vertiefungen und Hinterschnidungen.

Der Knick in den Versuchsblechen wird in diesem Fall zur Beurteilung der Tiefenstreuung herangezogen. Bei ungenügender Tiefenstreuung des Bades erscheint ein mit Chrom schlecht oder gar nicht bedeckter Fleck im Inneren des Winkels. Als Maß für diese Tiefenstreuung kann dann entweder die Hofflänge oder die Hofffläche ($\pi \times HL \times HB \times 0,5$) angegeben werden. Dabei verhalten sich diese Angaben umgekehrt proportional zur Tiefenstreuung [DATTA 83].

Neben der Hofffläche lässt sich an den Proben auch die Größe der nicht „angebrannten Schicht“ bestimmen. Diese wird hier als Nutzfläche bezeichnet. Durch eine einfache Subtraktion der „Hofffläche“ von der „Brandfläche“ kann bestimmt werden, welche Stromdichtestreuung die verschiedenen Elektrolyte je nach ihrer Zusammensetzung und dem eingestellten pH-Wert erlauben.

Nutzfläche = Brandfläche - Hofffläche

Ziel der Versuche ist es deshalb immer die Hofffläche möglichst klein zu halten und die Brandfläche möglichst weit in den äußeren Bereich der Schlötter-Bleche zu verlagern.

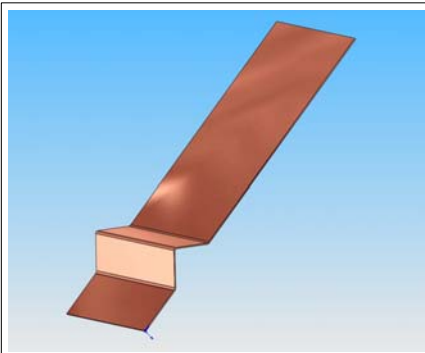


Abb. 44: Versuchsbleche aus Kupfer

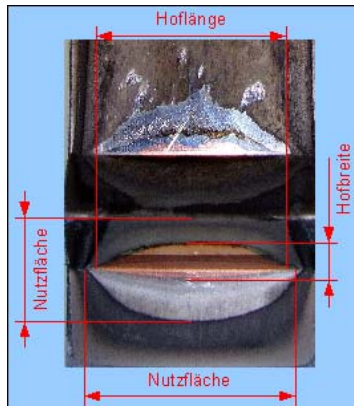


Abb. 45: Vermessen der Hoffläche

Aufgrund der schon gewonnenen Erkenntnisse aus den vorangegangenen Versuchen wird bei diesen Untersuchungen mit Elektrolyten auf Basis von Ammoniumchromalaun und Chromsulfat gearbeitet. Als Komplexbildner kommt Glyzin zum Einsatz.

4.4.1 Versuche mit Ammoniumchromalaun

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Chrombasissalz	Ammoniumchromalaun
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2,
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l

Versuche mit Ammoniumchromalaun



pH 1,8

pH 2,0

pH 2,2

Die Versuche mit Ammoniumchromalaun zeigen, dass bei einem pH-Wert von pH 1,8 große Bereiche der Versuchsbleche nach dem Beschichtungsversuch noch blank sind. In den blanken Bereichen konnte kein Chrom auf der Oberfläche abgeschieden werden. Bei einem pH-Wert von 2,0 nimmt die Fläche des unbeschichteten Probeblechs bereits deutlich ab. Gleichzeitig sind aber auch größere, dunkel verfärbte Bereiche an den Rändern der Proben zu erkennen. Diese Bereiche sind angebrannt und weisen keine technisch einsetzbare Chromschicht auf. Bei der Probe, beschichtet bei pH 2,2, ist das Blech vollständig bedeckt. Die angebrannten Stellen rücken aber deutlich weiter in den inneren Bereich des Blechs. In Abb. 46 zeigt sich, dass sich bei einem pH-Wert von pH 2,0 ein Maximum der nutzbaren Fläche einstellt.

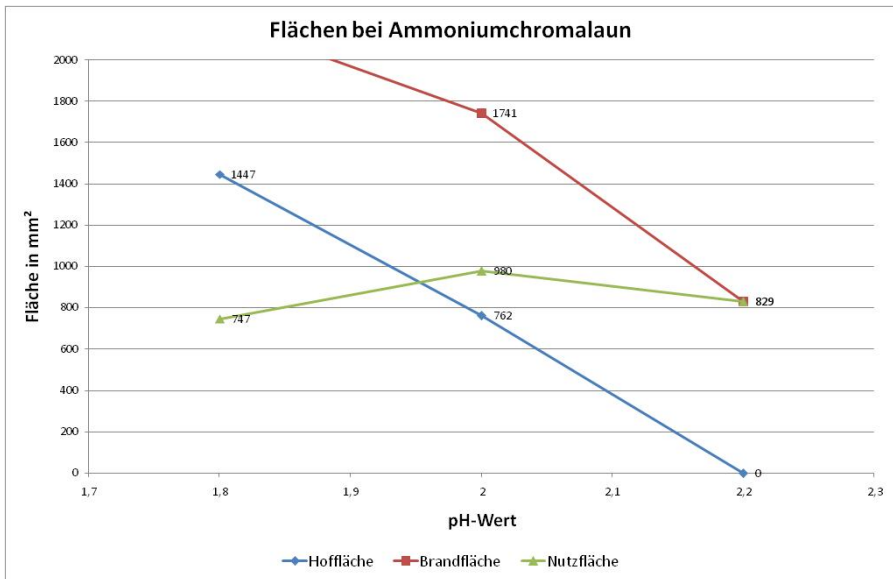


Abb. 46: Nutzbare Fläche bei Ammoniumchromalaun

4.4.2 Versuche mit Chromsulfat

Chromgehalt	40 g/l und 60 g/l
Stromdichte in	30 A/dm ²
Chrombasissalz	Chromsulfat
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner in mol/l	1,1 mol/l

Versuche mit Chromsulfat



pH 1,8

pH 2,0

pH 2,2

Die Versuche mit Chromsulfat zeigen, dass bei einem pH-Wert von pH 1,8 bereits große Bereiche mit Chrom bedeckt sind. Die bereits bei pH 1,8 sichtbaren, schwarzen Verfärbungen zeigen, dass es bei der Verwendung von Chromsulfat bereits bei tieferen pH-Werten zu Anbrennungen der Chromschicht kommt. Bei einem pH-Wert von 2,0 ist bereits der größte Teil der Probe mit Chrom bedeckt. Ab einem pH-Wert von 2,2 nehmen die angebrannten Schichtbereiche die größten Bereich der Probebleche ein. In Abb. 47. zeigt sich, dass sich bei einem pH-Wert von pH 1,8 ein Maximum der nutzbaren Fläche einstellt.

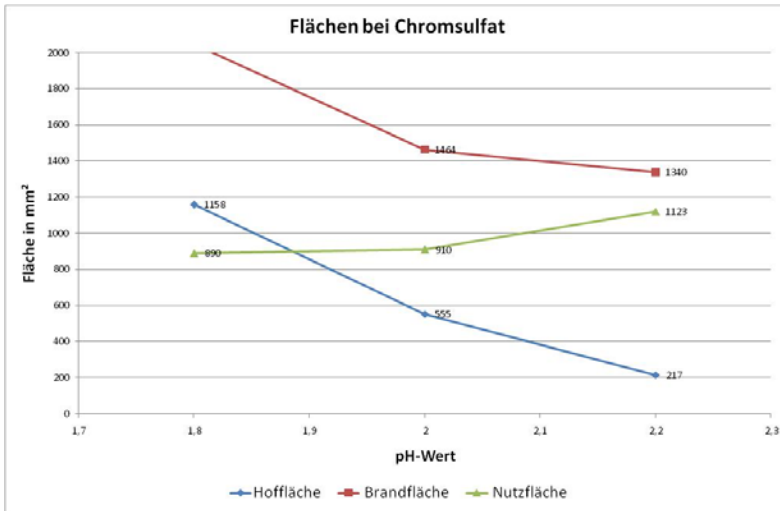


Abb. 47: Nutzbare Fläche bei Chromsulfat

4.4.3 Fazit aus den pH-Versuchen

Die Auswertung der Versuche um den für die Chromabscheidung idealen Bereich zu definieren zeigt, dass dieser bei Ammoniumchromalaun bei pH 2,0 liegt. Bei den Versuchen mit Chromsulfat zeigt sich, dass ein pH-Wert von 2,2 besonders geeignet ist (siehe dazu Abb. 48).

Die Versuche zeigen auch, dass durch die Verwendung von Ammoniumchromalaun als Chrom(III)-Basissalz ein ähnlicher Stromdichtebereich wie bei der Verwendung von Chromsulfat möglich ist. Dies ist insofern wichtig, da es bei der galvanischen Verchromung anlagenbedingt immer zu gewissen Stromdichtegradienten auf den zu beschichtenden Bauteilen kommt. Dies kann auch durch ausgereifte Blendentechnik und Erfahrung der Anlagenbediener nicht vollständig verhindert werden. Aus diesem Grund sind Chromelektrolyte, die in verschiedenen Stromdichtebereichen betrieben werden können von den Anwendern erwünscht.

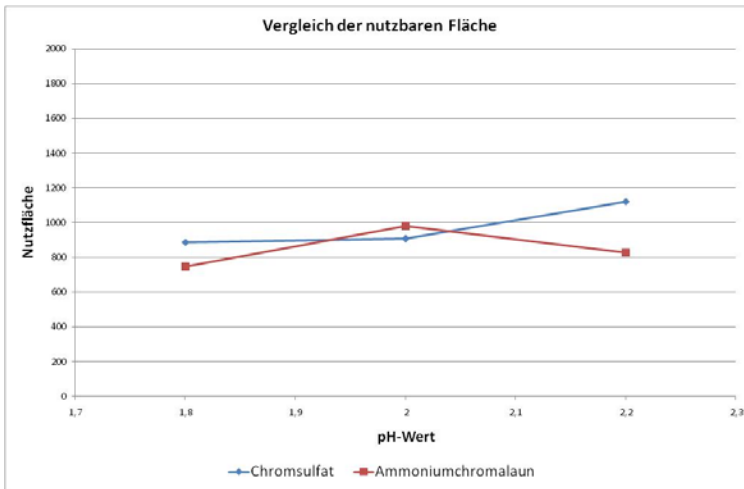


Abb. 48: Gegenüberstellung der nutzbaren Flächen

4.5 Der Einfluss von puffernden Substanzen

Die Mechanismen, die in unmittelbarer Nähe der Kathode zu einer pH-Wert Verschiebung des Elektrolyts hin zu höheren pH-Werten führen, sind bereits in Kapitel 3.5 beschrieben. Probekörper, die mit zu hohen Stromdichten beschichtet wurden, weisen grünlich-weiße oder grünlich-schwarze, poröse Schichten auf (siehe Abb. 49). Dies deutet auf die Bildung von unlöslichem Chromhydroxid hin, was durch den Einsatz von „puffernden“ Substanzen unterdrückt oder zumindest abgeschwächt werden soll. Durch diese Maßnahme soll der für die Beschichtung nutzbare Stromdichtebereich ausgeweitet und die Streufähigkeit des Chromelektrolyts erhöht werden. Zu diesem Zweck kommen die bereits in Kapitel 3.5 besprochenen Substanzen zum Einsatz:

- Borsäure,
- Citronensäure und
- Aluminiumsulfat.

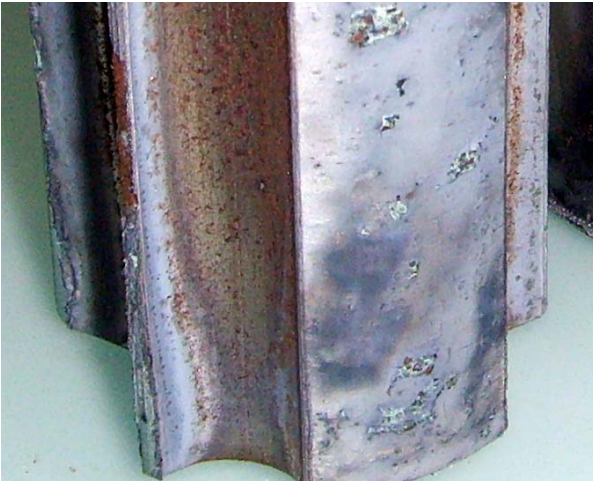


Abb. 49: Auswirkung der pH-Wert Verschiebung

Alle Abscheideversuche wurden bei 40 °C und einem pH-Wert von pH 1,8 durchgeführt. Als Probekörper kommen Rundstäbe mit 10 mm Durchmesser und 100 mm Länge zum Einsatz. Alle Probekörper durchlaufen die bereits aus den vorangegangenen Versuchen beschriebene Vorbehandlung.

4.5.1 Versuche ohne Puffer-Zusatz

In ersten Versuchsreihen ohne den Zusatz einer puffernden Substanz werden Probekörper mit Chrom beschichtet. Anhand dieser Proben kann die Wirkung der puffernden Substanz beurteilt werden.

Dabei wurden folgende Parameter variiert:

Chromsalz	Ammoniumchromalaun	Chromsulfat
Chromgehalt	20 g/l und 40 g/l	40 g/l, 60 g/l und 80 g/l
Stromdichte in A/dm ²	8, 12, 16, 20, 24	8, 12, 16, 20, 24
Gehalt an Komplexbildner in	1 und 2 mol/l	0,75 und 1 mol/l

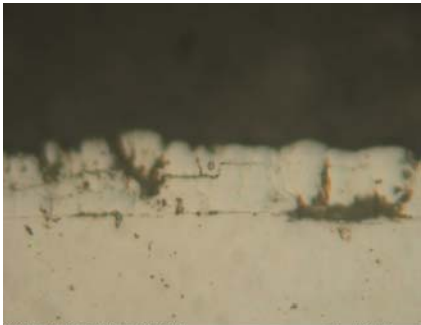

Bei der Auswertung der Versuche zeigte sich: Die ersten Chromschichten bilden sich bei einer Stromdichte von ca. 12 A/dm². In niedrigeren Stromdichtebereichen kann keine Schicht auf den Probekörper appliziert werden. Die Auswertung der einzelnen Probereihen ist den folgenden Abschnitten zu entnehmen.

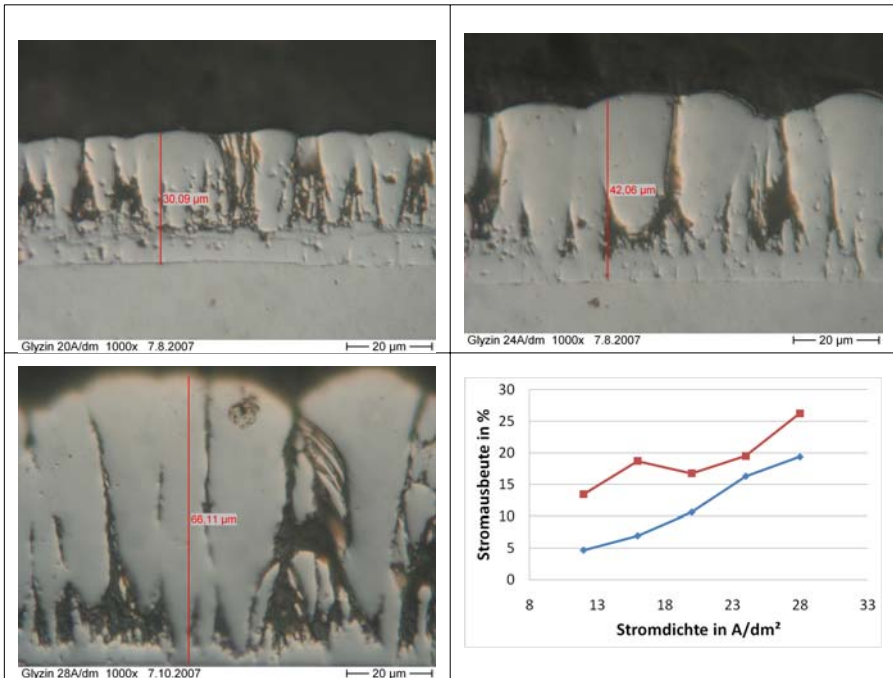
Versuche mit Elektrolyten auf Basis von Ammoniumchromalaun

Die Parameter der Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle gelistet. Hinzu kommt ein Diagramm, das die mittlere Stromausbeute, berechnet aus der Schichtdicke, angibt (rote Line mit rechteckigem Symbol). Diese Stromausbeute wird der mittleren Stromausbeute aller bislang durchgeführten Versuche gegenübergestellt (blaue Linie mit rautenförmigem Symbol).

Diese mittlere Stromausbeute ist nach Beendigung aller Versuche, mit und ohne Puffer, mit verschiedenen pH-Werten, unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Komplexbildnern berechnet worden. Die Datenbasis für diese Berechnung betrug zum Abschluss dieser Arbeit 177 Einzelversuche.

Versuchsreihe mit Ammoniumchromalaun	
Chromsalz	400 g/l Ammoniumchromalaun
Komplexbildner	1 mol/l Glyzin
Puffer	ohne
Netzmittel	ohne
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8

 <p style="font-size: small;">Glyzin 12A/dm 1000x 7.10.2007</p>	 <p style="font-size: small;">Glyzin 16A/dm 1000x 7.10.2007</p>
---	---



Es können Schichten ab einer Stromdichte von 12 A/dm² bis zu 28 A/dm² abgeschieden werden. Die Versuche zeigen, dass ohne den Zusatz einer puffernden Substanz bereits bei 20 A/dm² ein säulenförmiges Wachstum der Chromschichten zu beobachten ist. Die Schichten sind inhomogen und brüchig. Stellenweise brechen die Schichten bereits bei der Präparation der Querschliffe von den Proben. Oberhalb von 28 A/dm² platzen die Schichten vom Probekörper ab. Dies zeigt, dass aus einem Elektrolyt in dieser Zusammensetzung keine technisch einsetzbaren Chromschichten abgeschieden werden können, da die Schichten zu rissig und porös sind.

In einer weiteren Versuchsreihe betrug der Anteil an Chrom nur noch 20 g/l, da aus Literaturrecherchen bekannt ist, dass viele kommerzielle Elektrolyte zur Abscheidung von Glanzchrom nur einen Chromanteil von ca. 20 g/l im Elektrolyt enthalten.

Bei diesen Versuchen konnte keine Schicht abgeschieden werden. Die Probekörper haben nur einen grünlich-schwarzen Film, der nach dem Trocknen der Proben abfällt. Aus diesem Grund wurde auf weitere Versuche mit nur 20 g/l Chrom im Elektrolyt verzichtet.

Eine Erhöhung des Chromanteils im Elektrolyt auf deutlich über 40 g/l ist bei Elektrolyten auf Basis von Ammoniumchromalaun kaum möglich. Es zeigte sich, dass das zugegebene Chromsalz nicht im Bad gelöst werden kann, wenn der Anteil von Ammoniumchromalaun auf über 600 g/l ansteigt. Dies entspricht in etwa 58 g/l Chrom pro Liter Elektrolyt. Aus diesem Grund musste auf Versuche mit deutlich erhöhtem Chromanteil in einem Elektrolyt auf Basis von Ammoniumchromalaun ebenfalls verzichtet werden.

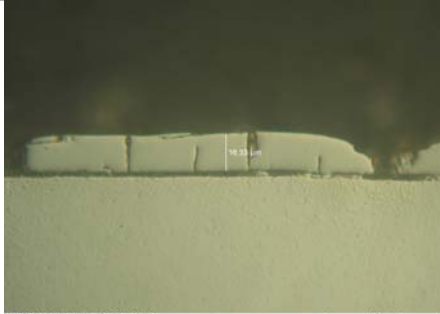
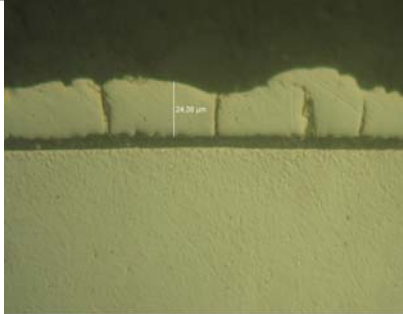
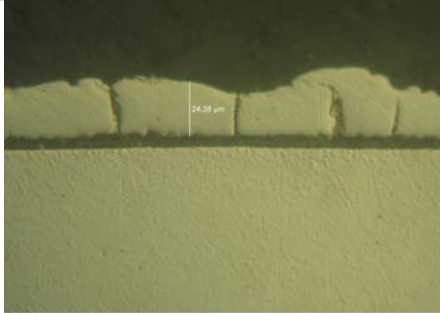
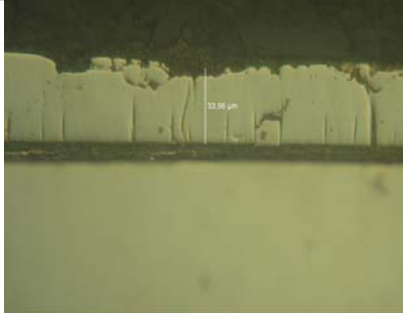
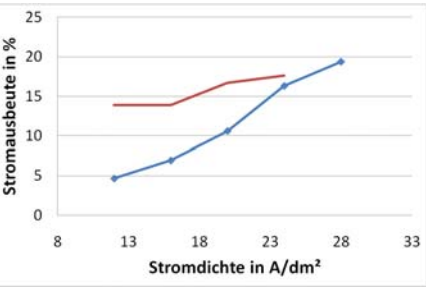
Versuche mit Elektrolyten auf Basis von Chromsulfat

In den nächsten Versuchsreihen dient Chromsulfat als Chrom lieferndes Basissalz. Die Versuche wurden mit 80 g/l Chrom durchgeführt.

Auf den ersten Probekörpern konnte nur eine schwarz-graue Schicht aufgebracht werden. Die Schichtabscheidung ist zu diesem Zeitpunkt auch mit einer starken Geruchsentwicklung verbunden. Dies kann auf das Ausgasen von Schwefeldioxid [SO_2] aus dem Elektrolyt zurückgeführt werden, da der Chromsulfatelektrolyt durch das Einblasen von Schwefeldioxid in eine Chromsäurelösung gewonnen wurde.

Nach einer Einarbeitungszeit von etwa 8 Stunden ließ die Ausgasung von Schwefeldioxid nach. Ab diesem Zeitpunkt konnten glänzende Chromschichten auf den Probekörpern abgeschieden werden. Das Problem, des im Elektrolyt gelösten Schwefeldioxids, wird in den folgenden Versuchen durch zweistündiges Kochen beseitigt.

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

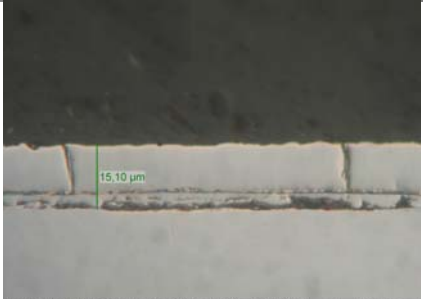
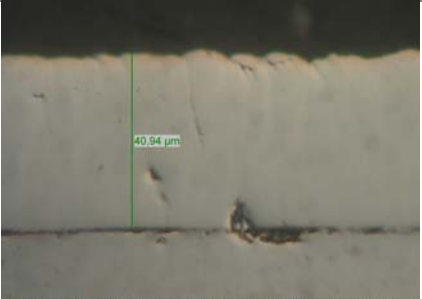
Versuchsreihe mit Chromsulfat	
Chromsalz	Chromsulfat mit 80 g/l Chrom
Komplexbildner	1 mol/l Glyzin
Puffer	ohne
Netzmittel	ohne
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,25
	
VR 29/1 12A/dm 2.10.2007	VR 29/2 20A/dm 2.10.2007
	
VR 29/2 20A/dm 2.10.2007	VR 29/2 20A/dm 2.10.2007
	

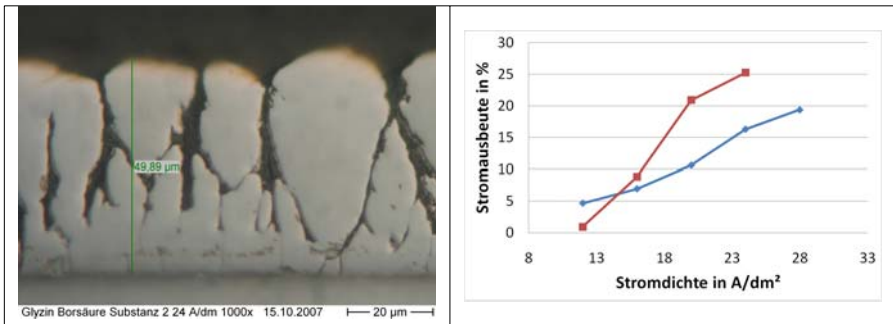
Die Versuche ergeben etwas homogenere Schichten als die mit Ammoniumchromalaun. Es ist aber nicht möglich, Schichten bei Stromdichten größer als 24 A/dm^2 auf die Probekörper aufzubringen. Die Schichten platzen ab. Auch bei der Verwendung von Chromsulfat als Basissalz sind die Schichten rissig und spröde, wenngleich sie ein weniger säulenartiges Wachstum zeigen, als die Schichten aus dem Ammoniumchromalaun Elektrolyten. Die mit diesem Elektrolyt erreichbaren Stromausbeuten sind mit denen von Ammoniumchromalaun vergleichbar.

4.5.2 Versuche mit Borsäure als Zusatz

In diesen Versuchsreihen wurde den untersuchten Elektrolyten Borsäure zugesetzt, um eine zusätzliche Pufferwirkung zu erreichen. Außerdem dient sie dem Zweck, homogenere Schichten und höhere Stromdichten zu erreichen.

Versuchsreihe mit Ammoniumchromalaun und Borsäure	
Chromsalz	400 g/l Ammoniumchromalaun
Komplexbildner	1 mol/l Glyzin
Puffer	40 g/l Borsäure
Netzmittel	2 ml/l Netzmittel 2
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8

	
<small>Glyzin Borsäure Substanz 2 16 A/dm 1000x 15.10.2007 20 µm</small>	<small>Glyzin Borsäure Substanz 2 20 A/dm 1000x 15.10.2007 20 µm</small>



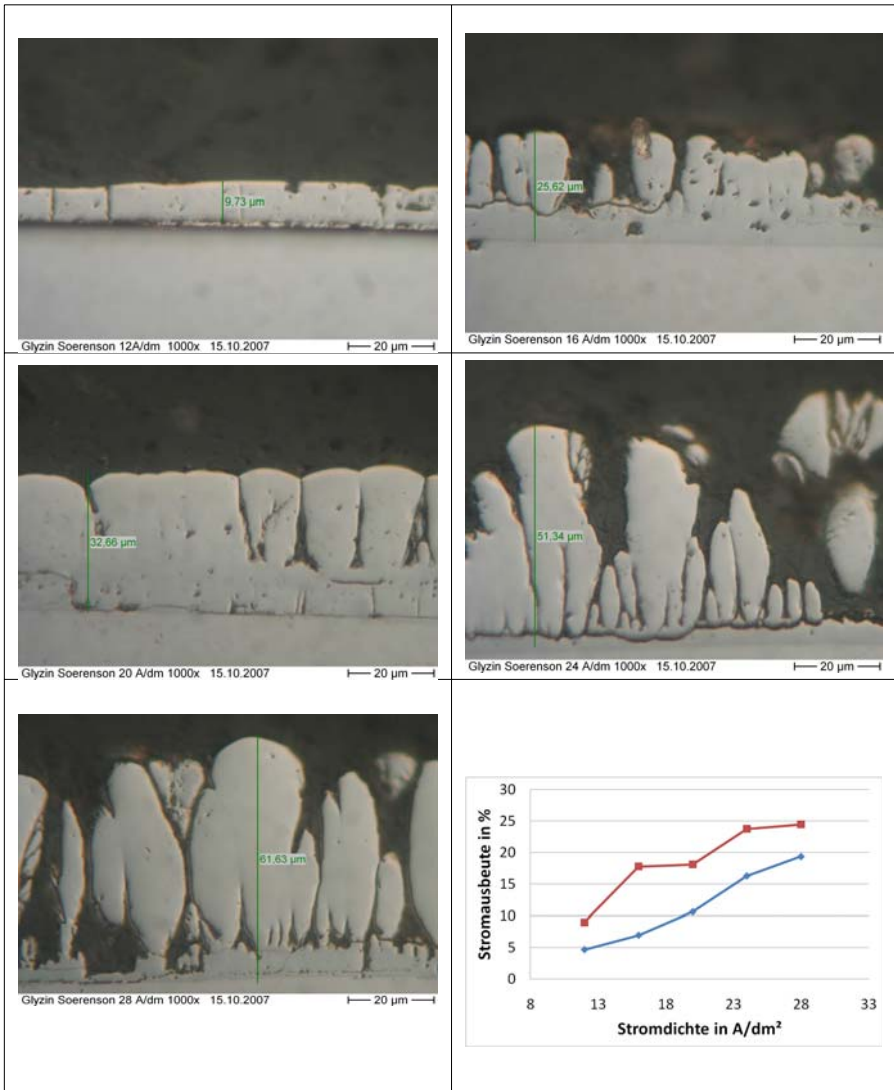
Durch die Zugabe von Borsäure wachsen die Schichten auf den Probekörpern homogener auf. Es ist aber auch ein Abfall der Stromausbeute in den niederen Stromdichtebereichen zu beobachten. Die Stromdichte kann durch die Zugabe von Borsäure nicht wesentlich gesteigert werden.

4.5.3 Versuche mit Citronensäure als Zusatz

In diesen Versuchsreihen wurde den untersuchten Elektrolyten eine Mischung aus Citronensäure und Natriumhydroxid zugesetzt. Dies stellt einen so genannten *Soerensen*-Puffer dar. Dieses System soll den pH-Wert in der unmittelbaren Nähe der Kathode konstant halten. Die aplizierbare Stromdichte wird dadurch erhöht.

Versuchsreihe mit Ammoniumchromalaun und Citronensäure	
Chromsalz	400 g/l Ammoniumchromalaun
Puffer	100 ml/l <i>Soerensen</i> -Puffer
Netzmittel	ohne
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8

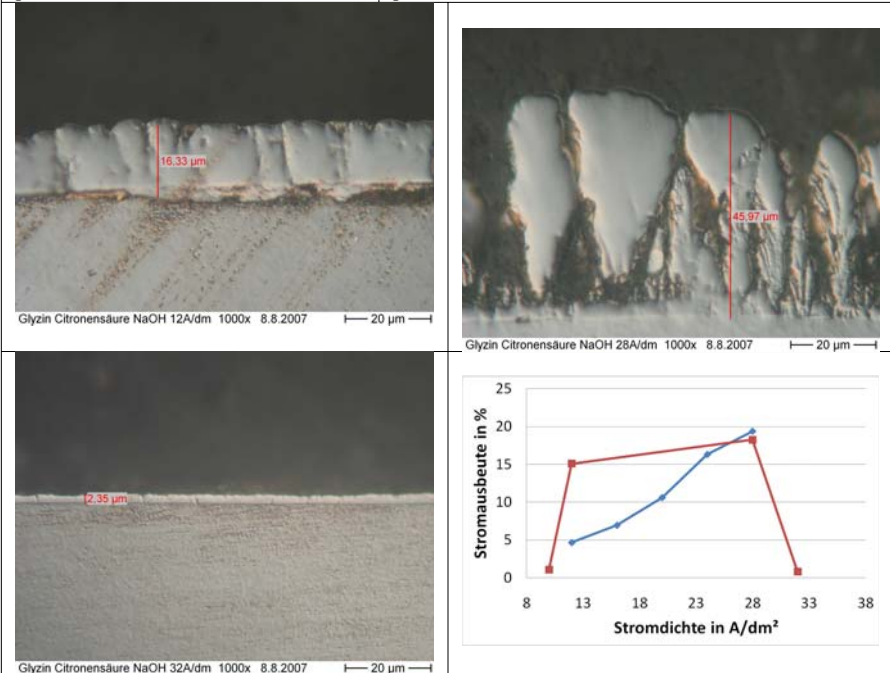
Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



Die Versuchsreihe zeigt, dass die Schichten aus einem Elektrolyt mit einem *Soerensen*-Puffer etwas bessere Schichteigenschaften zeigen, als die Schichten ohne den Zusatz eines

Puffern. Interessant ist, dass die Stromausbeute bei der galvanischen Schichtabscheidung im Vergleich zur Verwendung von Borsäure etwas anzusteigen scheint. Aus diesem Grund wurde eine weitere Versuchsreihe mit einem *Soerensen*-Puffer durchgeführt.

Versuchsreihe mit Ammoniumchromalaun und <i>Soerensen</i> -Puffer	
Chromsalz	400 g/l Ammoniumchromalaun
Komplexbildner	1 mol/l Glyzin
Puffer	20 g/l Zitronensäure 8 g/l NaOH
Netzmittel	ohne
Temperatur	40°C
pH-Wert	pH 1,8



In den Versuchsreihen mit Zitronensäure konnte wie bei Borsäure keine wesentliche Verbesserung der Schichteigenschaften erzielt werden. Die Schlifffbilder zeigen auch mit dem Zusatz von Zitronensäure Risse in der Schicht und ein pilzförmiges Aufwachsen an einzelnen Keimstellen.

Insgesamt konnte eine leichte Erhöhung der nutzbaren Stromdichte auf bis ca. 32 A/dm² erzielt werden. Die Schicht wurde jedoch beim Erstellen des Schliffs abgesprengt.

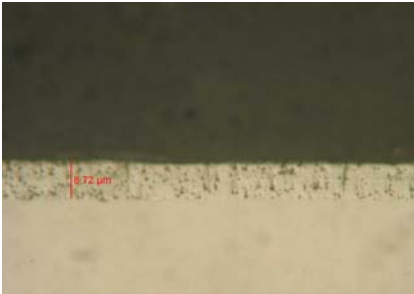
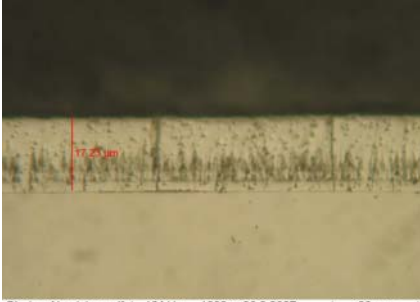
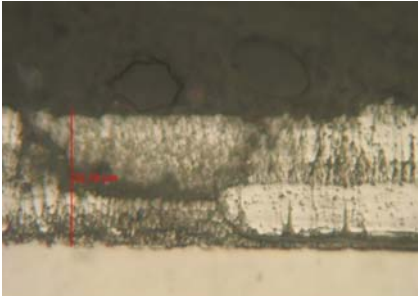
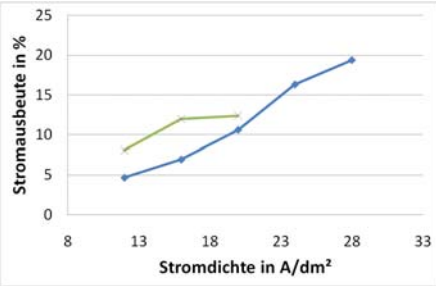
Interessant ist, dass der Zusatz der Citronensäure die Stromausbeute zu erhöhen scheint. So konnten mit dem Zusatz der Citronensäure bereits bei 10 A/dm² erste Schichten auf den Probekörpern aufgebracht werden.

4.5.4 Versuche mit Aluminiumsulfat als Zusatz

In diesen Versuchsreihen wurde den untersuchten Elektrolyten Aluminiumsulfat zugegeben. Aluminiumsulfat wirkt ähnlich wie Borsäure, die puffernde Wirkung findet aber bereits bei tieferen pH-Werten als bei der Borsäure statt. Auch ist aus Versuchen von *Baosong* [BAOSONG 06b] bekannt, dass sich durch den Zusatz von Aluminiumsulfat die nutzbare Stromdichte auf den Probekörpern steigern lässt.

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

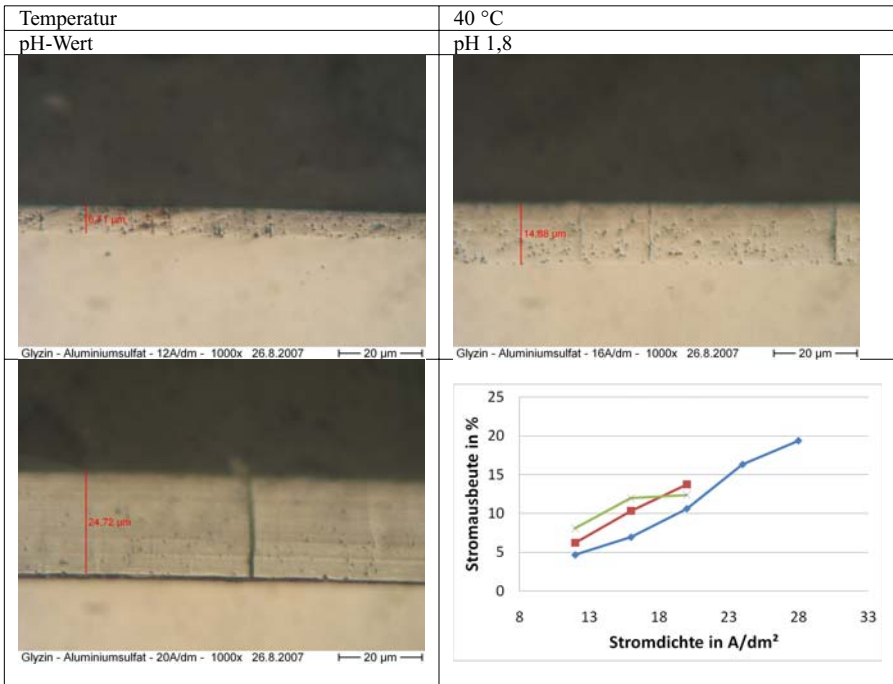
Versuchsreihe mit Ammoniumchromalaun und Aluminiumsulfat I	
Chromsalz	400 g/l Ammoniumchromalaun
Komplexbildner	0,5 mol/l Glyzin
Puffer	40 g/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	0,5 g/l Natriumlaurylsulfat
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8

 <p>Glyzin - Aluminiumsulfat - 12A/dm - 1000x 26.8.2007 — 20 µm —</p>	 <p>Glyzin - Aluminiumsulfat - 16A/dm - 1000x 26.8.2007 — 20 µm —</p>												
 <p>Glyzin - Aluminiumsulfat - 20A/dm - 1000x 26.8.2007 — 20 µm —</p>	 <table border="1"> <caption>Data points for the graph</caption> <thead> <tr> <th>Stromdichte in A/dm²</th> <th>Stromausbeute in %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12</td> <td>~4</td> </tr> <tr> <td>16</td> <td>~7</td> </tr> <tr> <td>18</td> <td>~12</td> </tr> <tr> <td>23</td> <td>~16</td> </tr> <tr> <td>28</td> <td>~19</td> </tr> </tbody> </table>	Stromdichte in A/dm ²	Stromausbeute in %	12	~4	16	~7	18	~12	23	~16	28	~19
Stromdichte in A/dm ²	Stromausbeute in %												
12	~4												
16	~7												
18	~12												
23	~16												
28	~19												

Die ersten Versuche mit Aluminiumsulfat verliefen positiv. Die Schichten erscheinen makroskopisch zwar matt und fleckig, die Schiffe zeigten aber, dass die Schichten durch den Zusatz des Aluminiumsulfats deutlich homogener werden. In weiteren Versuchsreihen wurde der Anteil des Komplexbildners Glyzin von 0,5 mol/l auf 1 mol/l erhöht. Alle anderen Parameter blieben unverändert.

Versuchsreihe mit Ammoniumchromalaun und Aluminiumsulfat II	
Chromsalz	400 g/l Ammoniumchromalaun
Komplexbildner	1 mol/l Glyzin
Puffer	40 g/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	0,5 ml/l Natriumlaurylsulfat

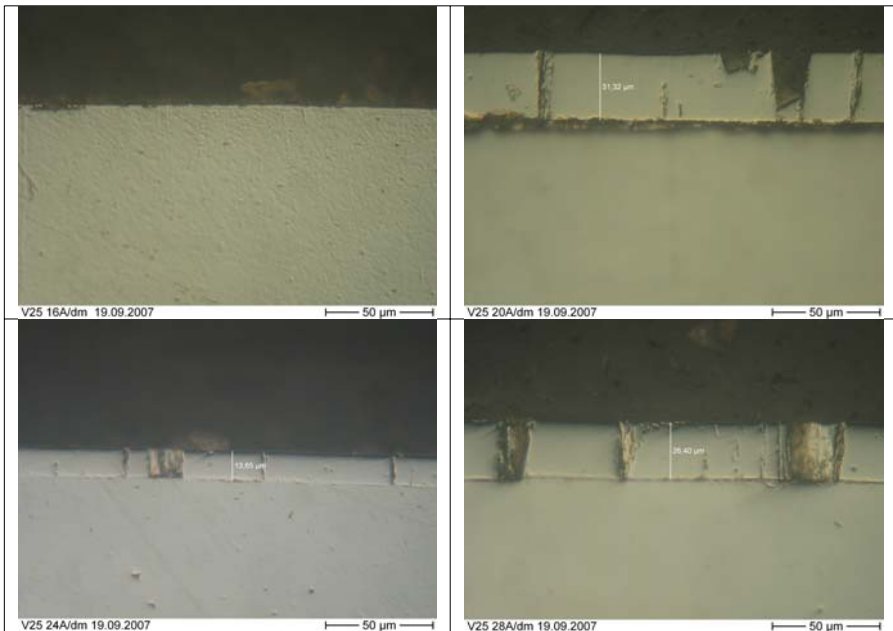
Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



Die abgeschiedenen Schichten sind gleichmäßiger und kompakter. Es zeigt sich, dass durch die zusätzliche Zugabe des Komplexbildners Glyzin die Stromausbeute absinkt. Dies verdeutlicht die grüne Linie im oben stehenden Diagramm.

Da sich die Substanz Aluminiumsulfat als sehr vielversprechend zum „Puffern“ der Elektrolyte erweist, wird eine weitere Versuchsreihe mit dieser Substanz durchgeführt.

Versuchsreihe mit Ammoniumchromalaun und Aluminiumsulfat III	
Chromsalz	400 g/l Ammoniumchromalaun
Komplexbildner	1 mol/l Glyzin
Puffer	0,2 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	ohne
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8



Diese Versuche zeigen ein ungleichmäßiges Bild der Schichten. Sie erscheinen durchweg hochglänzend und sind zum großen Teil auch kompakter als bisher abgeschiedene Schichten. Die Stromausbeute ist insgesamt aber deutlich geringer und kann aufgrund der ungleichförmigen Schichtbildung nicht als Diagramm dargestellt werden.

Das Auskristallisieren des Chromsalzes stellt ein weiteres Problem dar. Es kann nicht mehr die gesamte Menge an Salz im Chromelektrolyt gehalten werden. Chromelektrolyte auf Basis von Ammoniumchromalaun und Glyzin können nicht mit einem höheren Aluminiumsulfatgehalt als ca. 0,1 mol/l betrieben werden.

Um den Gesamtsalzgehalt im Elektrolyt zu senken, kann entweder der Gehalt an Chrom gesenkt werden. Da die Versuche mit geringeren Chromkonzentrationen aber gezeigt haben, dass sich aus diesen Bädern ebenfalls keine technisch verwertbare Schicht bilden lässt, bleibt nur noch die Möglichkeit, das Basissalz selbst zu verändern. Durch Verwendung von Chromsulfat, anstatt des bislang getesteten Ammoniumchromalaun, kann der Salzgehalt des Basissalzes bei gleichem Chromgehalt im Bad gesenkt werden. Es werden deshalb weitere

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

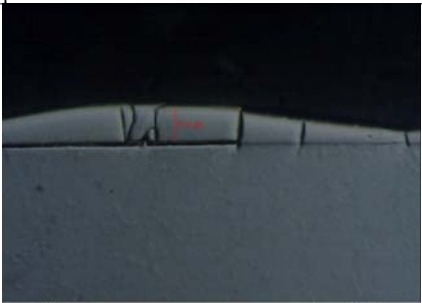
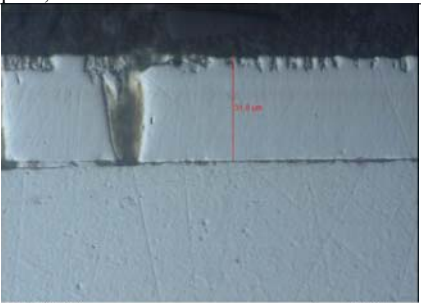
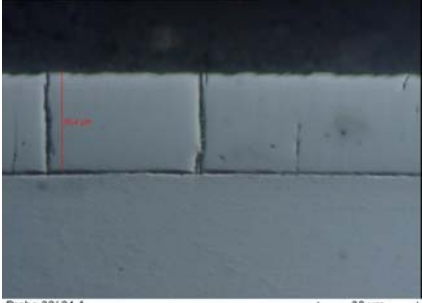
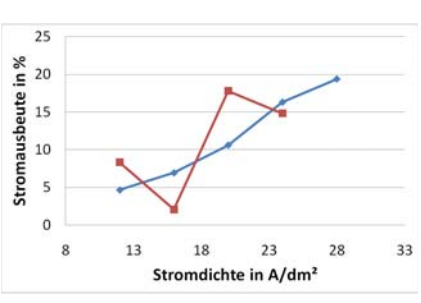
Versuche mit Chromsulfat als Basischromsalz durchgeführt, um die Wirkung des Aluminiumsulfats weiter zu testen. Des Weiteren konnte gleichzeitig die Menge an gelöstem Chrom von 40 g/l auf 80 g/l erhöht werden.

Versuchsreihe mit Chromsulfat und Aluminiumsulfat I	
Chromsalz	Chromsulfat mit 80 g/l Chrom
Komplexbildner	1 mol/l Glyzin
Puffer	0,05 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	2 ml/l Substanz 1 + 2 ml/l Substanz 2
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,25

<p>VR 31 10A/dm 2.10.2007</p>	<p>VR 31 12A/dm 2.10.2007</p>																		
<p>VR 31 16A/dm 2.10.2007</p>	<p>VR 31 24 A/dm 2.10.2007</p>																		
<table border="1"> <caption>Data from the graph: Current Efficiency (%) vs. Current Density (A/dm²)</caption> <thead> <tr> <th>Stromdichte in A/dm²</th> <th>Stromausbeute in % (Red Series)</th> <th>Stromausbeute in % (Blue Series)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10</td> <td>5</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>14</td> <td>14</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>18</td> <td>18</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>23</td> <td>14</td> <td>16</td> </tr> <tr> <td>28</td> <td>-</td> <td>19</td> </tr> </tbody> </table>	Stromdichte in A/dm ²	Stromausbeute in % (Red Series)	Stromausbeute in % (Blue Series)	10	5	4	14	14	7	18	18	10	23	14	16	28	-	19	
Stromdichte in A/dm ²	Stromausbeute in % (Red Series)	Stromausbeute in % (Blue Series)																	
10	5	4																	
14	14	7																	
18	18	10																	
23	14	16																	
28	-	19																	

--	--


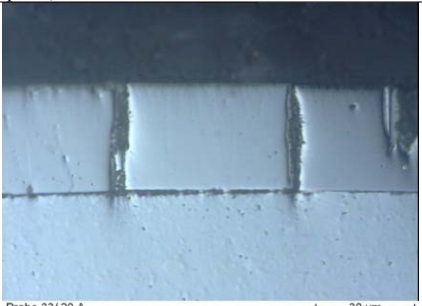
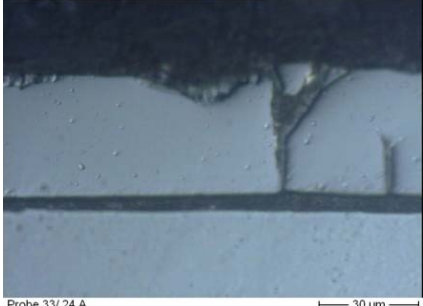

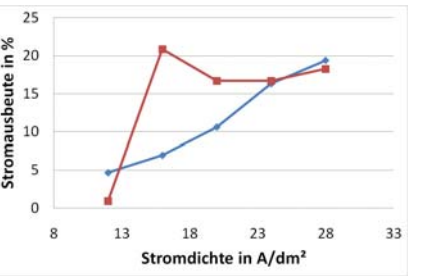
Die Schichten sind kompakt aber mit Durchschnittlich unter 15 µm recht dünn. Aus diesem Grund wird der Anteil an Glyzin auf 1,5 mol/l erhöht und eine weitere Versuchsreihe durchgeführt.

Versuchsreihe mit Chromsulfat und Aluminiumsulfat II	
Chromsalz	Chromsulfat mit 80 g/l Chrom
Komplexbildner	1,5 mol/l Glyzin
Puffer	0,05 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	2 ml/l Substanz 1 + 2 ml/l Substanz 2
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,25
 <p>Probe 32/ 12 A</p>	 <p>Probe 32/ 20 A</p>
 <p>Probe 32/ 24 A</p>	 <p>Stromausbeute in %</p> <p>Stromdichte in A/dm²</p>

Durch diese Maßnahme konnte die Schicht bis zu Stromdichten von 24 A/dm² kompakt aufgebracht werden. In der nächsten Versuchsreihe wird der Anteil an Aluminiumsulfat von 0,05 mol/l auf 0,1 mol/l gesteigert.

Versuchsreihe mit Chromsulfat und Aluminiumsulfat III	
Chromsalz	Chromsulfat mit 80 g/l Chrom

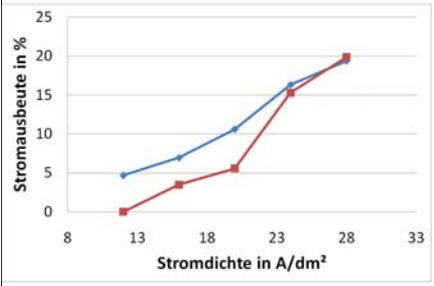
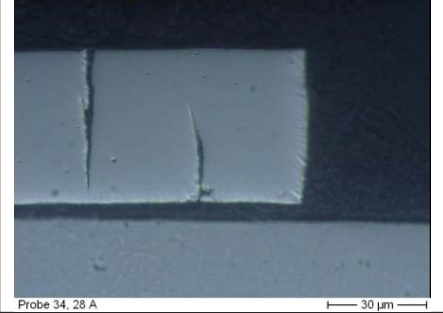
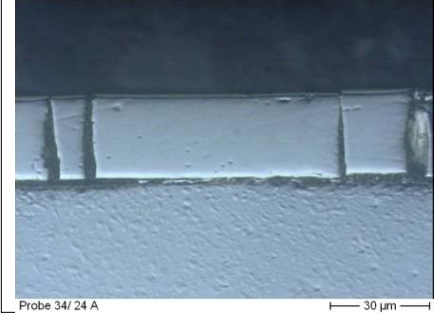
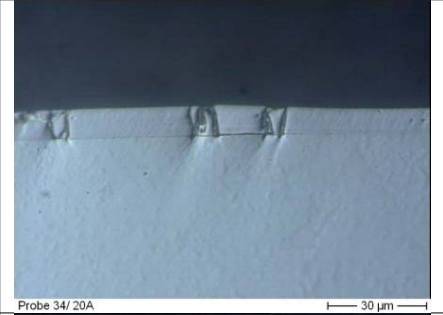
Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

Komplexbildner	1,5 mol/l Glyzin
Puffer	0,1 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	2 ml/l Substanz 1 + 2 ml/l Substanz 2
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,25
	
Probe 33/ 16 A	Probe 33/ 20 A
	
Probe 33/ 24 A	Probe 33/ 28 A
	

Der Anteil an Aluminiumsulfat wurde weiter auf 0,15 mol/l erhöht und mit diesem Elektrolyt weitere Versuche durchgeführt.

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

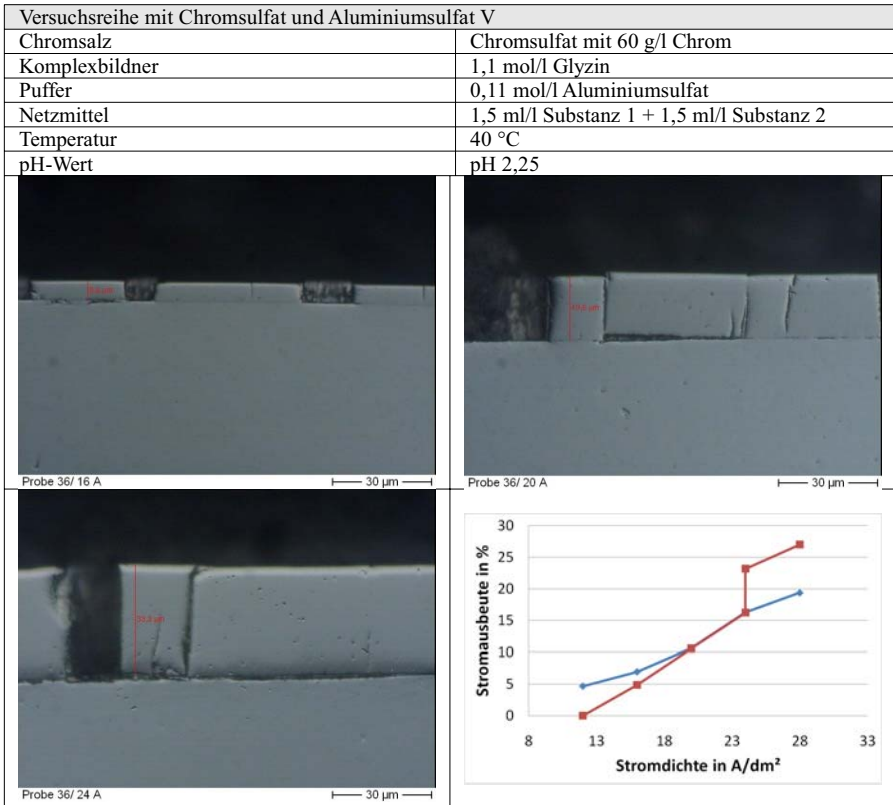
Versuchsreihe mit Chromsulfat und Aluminiumsulfat IV	
Chromsalz	Chromsulfat mit 80 g/l Chrom
Komplexbildner	1,5 mol/l Glyzin
Puffer	0,15 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	2 ml/l Substanz 1 + 2 ml/l Substanz 2
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,25



Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

Das Ergebnis sind hochglänzende Proben. Durch die Zugabe von weiterem Aluminiumsulfat kann die Stromdichte aber nicht weiter gesteigert werden. Die Stromausbeute sinkt dagegen merklich ab.

Vor der nächsten Versuchsreihe wurde der Elektrolyt mit Wasser verdünnt. Der Chromgehalt sinkt dadurch von 80 g/l auf 60 g/l. Der Anteil aller anderen Zusätze im Elektrolyt sinkt dadurch ebenfalls um 25 %.



4.5.5 Fazit aus den Pufferversuchen

Durch die Zugabe von Borsäure ist es nicht möglich, die Schichteigenschaften von galvanischen Chromschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten zu verbessern. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Borsäure bis zu einem pH-Wert von ca. pH 4,5 vollständig protoniert ist und dadurch nur einen geringen Einfluss auf den pH-Wert im kathodennahen Film bei der Chromabscheidung hat. Es kann damit festgestellt werden, dass Borsäure bei dieser Art von Elektrolyten nur eine unzureichende puffernde Wirkung erzielt. Die Zugabe des *Soerensen*-Puffers, bestehend aus Citronensäure und Natriumhydroxid, verbesserte die Schichten etwas. In den niedrigeren Stromdichtebereichen erscheinen die Schichten im Querschliff kompakter. Es ist aber auch mit diesen Substanzen keine wesentliche Steigerung des nutzbaren Stromdichtebereichs möglich. Interessant ist jedoch, dass sich durch die Zugabe des *Soerensen*-Puffers die Stromausbeute scheinbar steigert. Dies kann eventuell auf die komplexierende Wirkung von Citronensäure zurückgeführt werden. Es ist sicher lohnenswert, dies in weiteren getrennten Versuchsreihen nachzuprüfen. Aufgrund der Vielzahl der Versuche ist dies aber im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Aluminiumsulfat führt zu deutlich kompakteren Schichten. Es zeigt sich aber, dass bei der Zugabe des Aluminiumsulfats in ein Ammoniumchromalaunelektrolyt das Chromsalz ausfällt. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, in Elektrolyte auf Basis von Ammoniumchromalaun, größere Mengen als 0,1 mol/l Aluminiumsulfat einzubringen. Der Wechsel auf das Basissalz Chromsulfat bietet hier die Möglichkeit, der Fällung des Salzes entgegen zu wirken und trotzdem mit Aluminiumsulfat-Konzentrationen größer als 0,1 mol/l zu arbeiten. Bei den Versuchen hat sich ein Elektrolyt aus Chromsulfat mit 60 g/l Chrom, 0,15 mol/l Aluminiumsulfat und 1,1 mol/l Glyzin als besonders geeignet zur Abscheidung qualitativ hochwertiger Schichten erwiesen.

4.6 Strukturanalysen durch Röntgenbeugung

Die in den vorangegangenen Versuchen durchgeführten Versuche zeigen, dass die Zusätze von Glyzin und Aluminiumsulfat in die Chromelektrolyte einen deutlichen Effekt auf die abgeschiedenen Chromschichten bewirken. Dies wird besonders in den

lichtmikroskopischen Aufnahmen der Querschliffe der Probekörper deutlich. In einer Strukturanalyse soll nun geklärt werden, ob dieser Effekt auch im kristallinen Aufbau der abgeschiedenen Schicht nachzuweisen ist. Dazu werden ausgewählte Probekörper durch Röntgenbeugung analysiert.

Röntgenbeugung (international X-Ray Diffraction, XRD), ist die Beugung von Röntgenstrahlung an geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen. Grundsätzlich zeigt Röntgenstrahlung die gleichen Beugungserscheinungen wie Licht und alle anderen elektromagnetischen Wellen. Röntgenbeugung ist eine der Standardmethoden zur Strukturaufklärung kondensierter Materie, insbesondere von Kristallen und wird in der Materialphysik, der Kristallografie, der Chemie und der Biochemie eingesetzt.

Das Phänomen der Röntgenbeugung an Kristallen wurde im Jahre 1912 von Max von Laue postuliert und durch die Arbeiten von Walter Friedrich und Paul Knipping bestätigt. Auf Grundlage der Arbeiten von Max von Laue begannen William Henry Bragg und sein Sohn William Lawrence Bragg die Röntgenbeugung als Verfahren zur Strukturaufklärung von Kristallen einzusetzen. Es gelang ihnen unter anderem, die Kristallstrukturen von NaCl, Diamant, Zinkblende, Flussspat und Calcit aufzuklären. Für diese Arbeiten erhielten beide im Jahre 1915 den Nobelpreis für Physik.

Röntgenbeugung tritt auf, wenn der Abstand der Gitterlinien des Beugungsgitters in der Größenordnung der Wellenlänge der auftreffenden Wellen liegt. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegt in der Größenordnung von 100 pm, was auch dem Abstand der Atome in Kristallen entspricht. Daher wirken diese auf Röntgenstrahlung wie ein dreidimensionales Beugungsgitter.

Im elektromagnetischen Feld der einfallenden Röntgenstrahlung werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt und strahlen nun selbst Röntgenstrahlen gleicher Frequenz in Form kugelförmiger Wellen, sogenannten Sekundärwellen, ab. Jedes Atom im Kristall emittiert also Röntgenstrahlung. Die so von den einzelnen Atomen ausgehenden Kugelwellen interferieren miteinander. Je nach Abstand der Atome untereinander ergeben sich für die neu entstehenden Wellen unterschiedliche Gangunterschiede. Ob es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt, hängt daher vom Abstand der Atome untereinander ab. Da Kristalle aus dreidimensionalen und

periodisch angeordneten Struktureinheiten bestehen, sind die Gangunterschiede der von einzelnen Atomarten ausgehenden Wellen, z. B. Na⁺ und Cl⁻ im Kochsalz, über den gesamten Kristall identisch. Einzelne Schichten von identischen Atomen innerhalb eines Kristalls fasst man mathematisch zu sogenannten Netzebenen zusammen. Der Abstand d dieser Ebenen ist dann bestimmend für den Gangunterschied der entstehenden interferierenden Röntgenstrahlung.

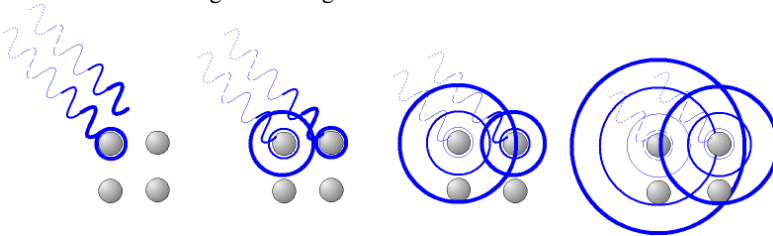


Abb. 50: Ausbreitung von Sekundärwellen

Die Bragg-Gleichung ist die zugrunde liegende mathematische Beziehung für die Ermittlung der Struktur aus dem bei der Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsbild:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl})$$

Dabei sind:

- d_{hkl} der Netzebenenabstand der beugenden Netzebenenschar (hkl)
- θ_{hkl} der Braggwinkel
- λ die Wellenlänge der angewandten Strahlung
- n die ganzzahlige Beugungsordnung.

Die Gleichung beschreibt die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz. Die rechte Seite der Bragg-Gleichung beschreibt den Gangunterschied zweier an zwei Netzebenen mit dem Abstand d gebeugten Röntgenstrahlen. Beträgt dieser ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, kommt es zu konstruktiver Interferenz. William Henry Bragg und William Lawrence Bragg beschrieben diese Gleichung als „Reflexionsbedingung“, da makroskopisch

der Eindruck entsteht, dass die Röntgenstrahlung vom Kristall unter dem Winkel 2θ reflektiert wird.

Dies bedeutet, dass monochromatische Strahlung der Wellenlänge λ nur dann unter dem Winkel θ reflektiert wird, wenn Netzebenenabstände der Größe d im Kristall vorhanden sind. Der kristalline Aufbau bestimmt somit die Beugungswinkel und ist für die jeweiligen Werkstoffe und Netzebenen spezifisch.

Eines der wesentlichen Verfahren zur Röntgenfeinstrukturanalyse ist das Diffraktometerverfahren, das eine Bestimmung des Beugungswinkels mit einer Genauigkeit bis zu $1/1000^\circ$ ermöglicht. Das Diffraktometerprinzip in der angewandten Bragg – Brentano – Anordnung ist in Abb. 51 gezeigt.

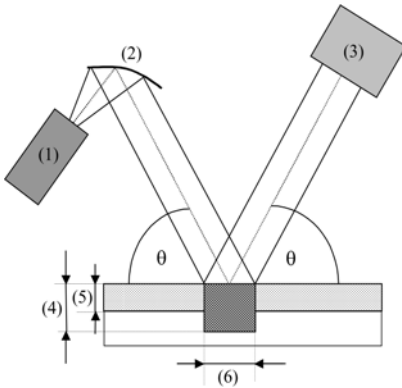


Abb. 51: Diffraktometerprinzip nach der Bragg – Brentano – Anordnung

- (1) - Röntgenröhre
- (2) - Göbelspiegel
- (3) - Detektor
- (4) - Tiefe des bestrahlten Messvolumens
- (5) - Schichtdicke
- (6) - Breite des bestrahlten Messvolumens

- θ - Ein- und Ausfallwinkel der Röntgenstrahlung

Die vom Göbelspiegel fokussierte Röntgenstrahlung mit dem Einfallwinkel θ wird an den parallel zur Probenoberfläche verlaufenden Netzebenen im selben Ausfallwinkel reflektiert. Die Probe ist im Zentrum eines Messkreises angeordnet und der Strahlungsdetektor tastet die gebeugte Strahlung auf diesem Messkreis ab. Dabei bewegen sich die Probe und der Detektor gekoppelt, wobei die Geschwindigkeit der Probe die Hälfte der des Detektors beträgt. Die gemessenen Beugungsintensitäten über dem Winkel 2θ werden in einem Diffraktogramm aufgetragen. Die jeweilige Werkstoffphase wird über den Vergleich der gemessenen Winkelgrößen mit der JCPDS – Datei (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ermittelt. Das Beugungsdiagramm ist für jede kristalline Phase charakteristisch und stellt somit eine Art Fingerabdruck derselben dar [GLOCKER 85] [KRISCHNER 90].

4.6.1 Die Texturbestimmung der untersuchten Proben

Ein fester Körper ist in der Regel aus einer Vielzahl von kleinen Kristallen mit einer bestimmten Orientierung aufgebaut. Dabei ist es möglich, dass eine große Anzahl von Kristallen eine ähnliche Orientierung einnehmen. In diesem Fall haben feste Körper oder auch Schichten eine Textur.

Diese Texturen können mit Hilfe von Röntgenbeugungsdiagrammen in Bragg-Brentano-Anordnung errechnet werden. Weichen dabei die Intensitäten der Beugungsreflexe im Diffraktogramm von denen eines untexturierten Standarts ab, so kann aus dieser gemessenen Intensität der Texturgrad TC_i für eine Netzebene bestimmt werden [SPIEB 99].

$$TC_{i(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{(hkl)}^0} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_{i(hkl)}}{I_{i(hkl)}^0}$$

Dabei steht:

- $TC_{i(hkl)}$ für den Texturgrad einer Netzebene (hkl)
- $I_{(hkl)}$ für die gemessene Intensität einer Netzebene (hkl)
- $I^0_{(hkl)}$ für die Intensität der gemessenen Netzebene nach der JCPDS
- k entspricht der Zahl der gemessenen Peaks.

Damit kann der Texturgrad TC_i für eine Netzebene (hkl) bestimmen werden.

Ob eine der untersuchten Netzebenen texturiert vorliegt oder nicht, ist nach folgenden Werten festgelegt [SPIEB 99]:

- $TC_i = 0$ keine Kristallite in dieser Richtung vorhanden,
- $TC_i = 1$ Intensität des Beugungsreflexes entspricht dem Standard; keine Textur,
- $TC_i = k$ ausgeprägte (vollständige) Textur in Richtung der Netzebene $(hkl)_i$,
- TC_i hoch aber kleiner als k , dann ist die Netzebene bevorzugt (texturiert).

Für $I^0_{(hkl)}$ wurden in den Berechnungen des Texturgrades der untersuchten Chromproben gemessene Intensitäten eines nicht texturierten Chrompulvers eingesetzt. Im Fall des kubisch raumzentrierten Chromgitters gilt $k=6$, so dass die Summe der gesamten Intensitäten TC sechs ergeben muss. In den folgenden Auswertungen wird in einem Diagramm die jeweilige Textur der untersuchten Proben dargestellt. Den Diagrammen kann entnommen werden, ob eine Vorzugtexturierung vorliegt und in welcher Netzebene diese bevorzugt auftritt. Diese Informationen sind blau dargestellt.

4.6.2 Die röntgenografische Spannungsmessung

Zur Bestimmung der inneren Spannung eines kristallinen oder teilkristallinen Körpers werden die Netzebenenabstände der zu untersuchenden Probe vermessen. Aufgrund der inneren Spannungen in einem elastisch verspannten Werkstoff verschieben sich die Abstände der Netzebenen in einem solchen Werkstoff gegenüber dem spannungsfreien Zustand. Diese Änderung beeinflusst den gemessenen Bragg-Winkel und kann durch Auswertung der Röntgeninterferenzlinien bestimmt werden. In Abb. 52 und Abb. 53 ist das Prinzip der Spannungsmessung mit Röntgenstrahlung verdeutlicht. Aufgrund der

Querkontraktion des ursprünglichen Netzebenenabstands d_0 wird der Netzebenenabstand auf d verringert. Die relative Netzebenenänderung bezeichnet man als Gitterdehnung ϵ [GLOCKER 85].

$$\frac{(d-d_0)}{d_0} = \epsilon$$

Gegenüber dem Bragg-Winkel θ_0 im unverspannten Zustand tritt unter einem um $\Delta\theta$ veränderten Bragg-Winkel eine Interferenzlinie auf.

$$\Delta\theta = \theta - \theta_0 = -\tan\theta_0 \cdot \frac{\Delta d}{d_0} = -\tan\theta_0 \cdot \epsilon$$

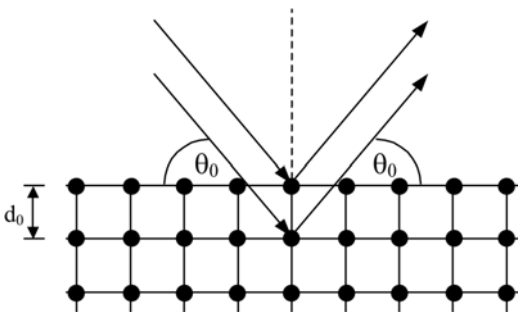


Abb. 52: Röntgenstrahlung am unverspannten Körper

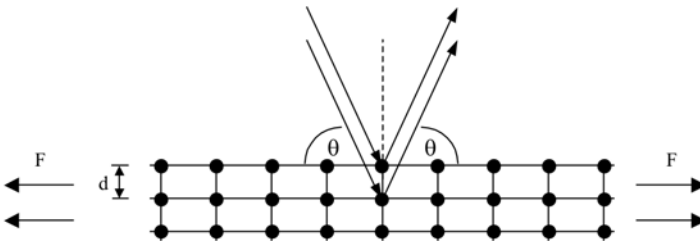


Abb. 53: Röntgenstrahlung am verspannten Körper

Der für die Spannungsmessung wohl wichtigste Schritt besteht darin, die aus den Bragg-Winkeländerungen ermittelten Gitterdehnungen den Dehnungswerten gleichzusetzen. Das heute vorwiegend angewandte Verfahren zur Spannungsermittlung mittels Röntgenstrahlung ist das $\sin^2\psi$ – Verfahren. [SCHOLTES 90].

$$\varepsilon_{\varphi',\psi} = \left[\frac{(\nu + 1)}{E} \right] \cdot [(R_{xx} \cos^2 \varphi' + R_{yy} \sin^2 \varphi') \sin^2 \psi + R_{zz} \cos^2 \psi + (R_{xz} \cos \varphi' + R_{yz} \sin \varphi') \sin 2\psi] - \frac{\nu}{E} \cdot (R_{xx} + R_{yy} + R_{zz})$$

Dabei gilt:

- ε - Dehnung
- R - Spannung
- φ' , ψ - Winkel
- E - Elastizitätsmodul
- ν - Querkontraktionszahl.

Der Elastizitätsmodul und die Querkontraktionszahl sind werkstoffspezifische Kenngrößen und damit von den Netzebenen unabhängig [SCHOLTES 90] [GLOCKER 85] [KRISCHNER 90].

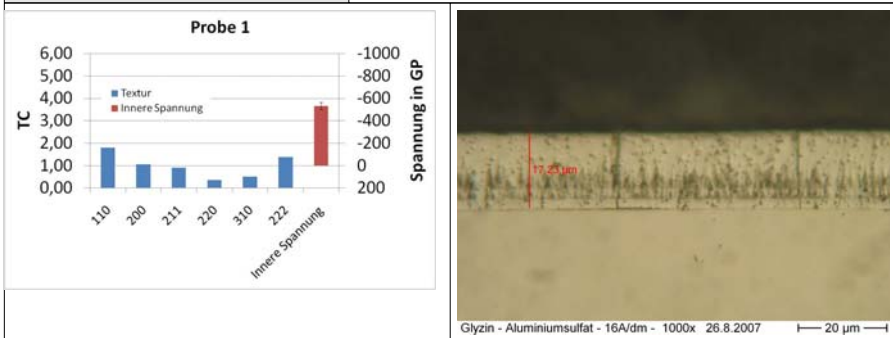
In der Bewertung der untersuchten Proben ist die an den Proben gemessene Spannung als roter Balken in den Diagrammen dargestellt. Dabei wird eine negative Spannung stets nach oben aufgetragen. Negative Spannungen sind Zugspannungen in den Probeschichten,

positive Spannungen sind Druckspannungen. Die genauen Parameter unter denen die Texturanalyse und die Spannungsmessung erfolgte ist in Kapitel 7.3 dokumentiert.

4.6.3 Texturen an Probekörpern

Probekörper 1 (interne Bezeichnung 1.2)

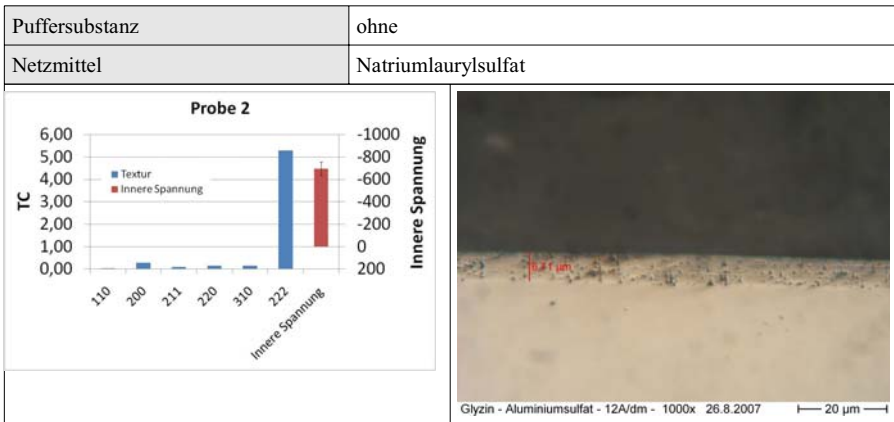
Chromgehalt	40 g/l (aus Ammoniumchromalaun)
Stromdichte	16 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	0,5 mol/l
Puffersubstanz	ohne
Netzmittel	Natriumlaurylsulfat



Probekörper 2 (interne Bezeichnung 2.1)

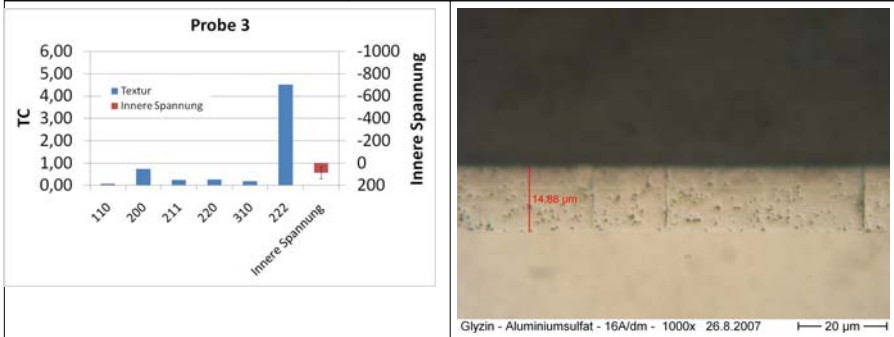
Chromgehalt	40 g/l (aus Ammoniumchromalaun)
Stromdichte	12 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



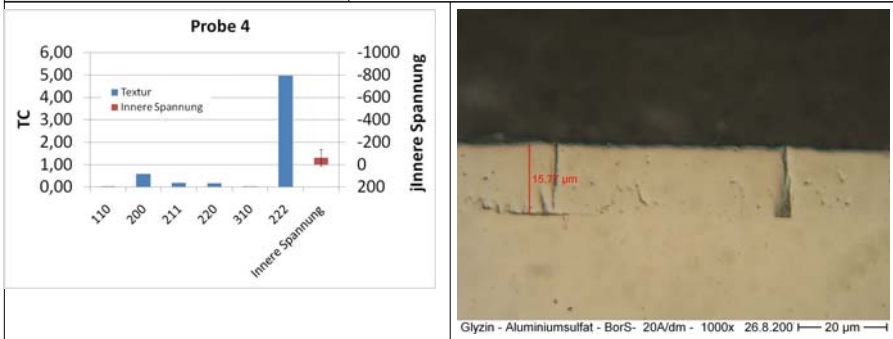
Probekörper 3 (interne Bezeichnung 2.2)

Chromgehalt	40 g/l (aus Ammoniumchromalaun)
Stromdichte	16 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	ohne
Netzmittel	Natriumlaurylsulfat



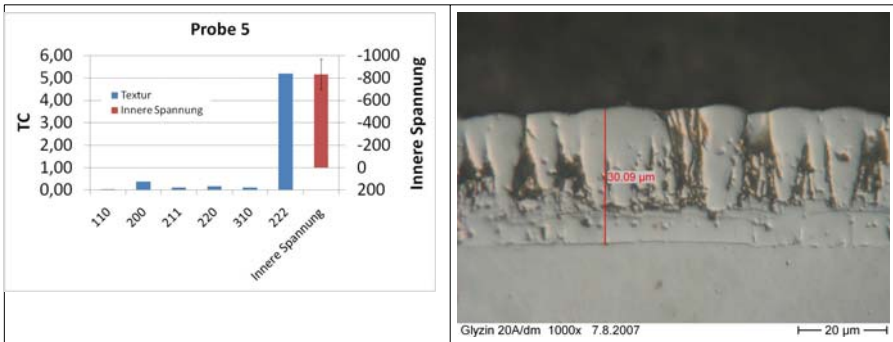
Probekörper 4 (interne Bezeichnung 4.3)

Chromgehalt	40 g/l (aus Ammoniumchromalaun)
Stromdichte	16 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	40 g/l Borsäure 40 g/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	Natriumlaurylsulfat



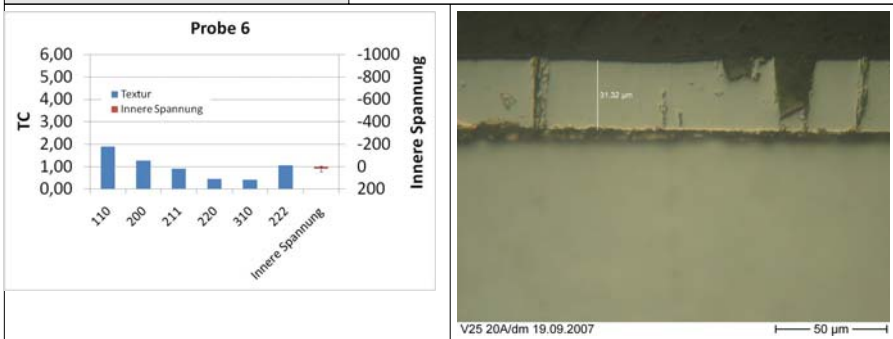
Probekörper 5 (interne Bezeichnung 17)

Chromgehalt	40 g/l (aus Ammoniumchromalaun)
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	ohne
Netzmittel	ohne



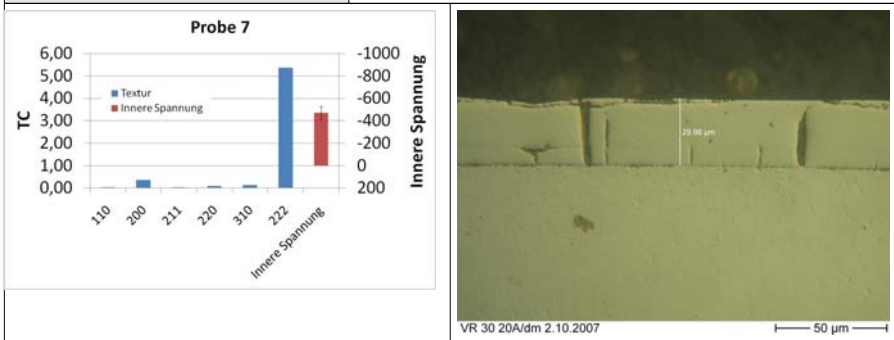
Probekörper 6 (interne Bezeichnung 25)

Chromgehalt	40 g/l (aus Ammoniumchromalaun)
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	ohne
Netzmittel	ohne



Probekörper 7 (interne Bezeichnung 30)

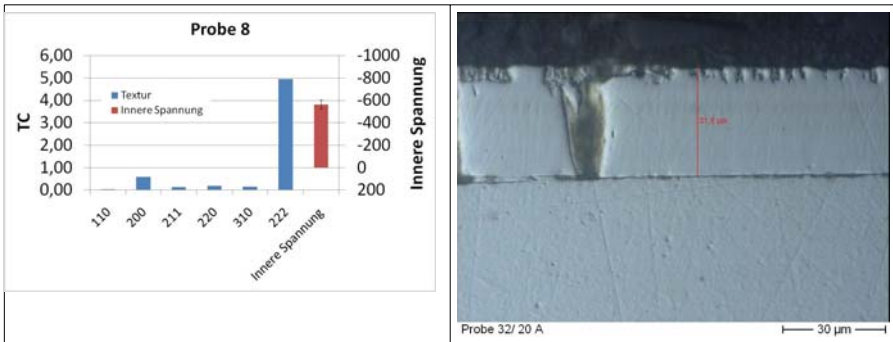
Chromgehalt	80 g/l (aus Chromsulfat)
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	ohne
Netzmittel	Dihexylsulfonsuccinat und Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat



Probekörper 8 (interne Bezeichnung 32)

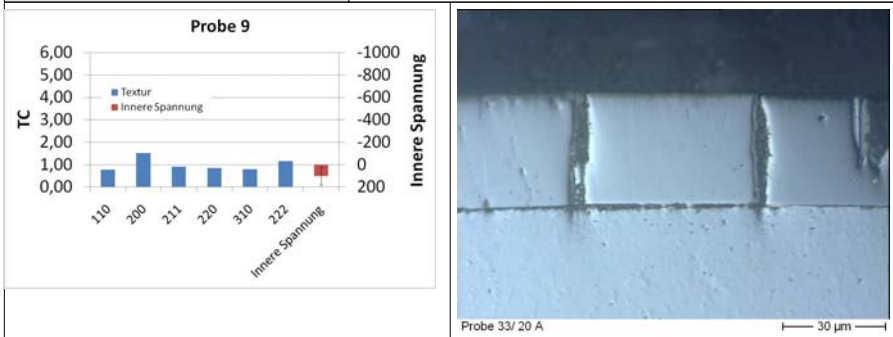
Chromgehalt	80 g/l (aus Chromsulfat)
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,5 mol/l
Puffersubstanz	0,05 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	Dihexylsulfonsuccinat und Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



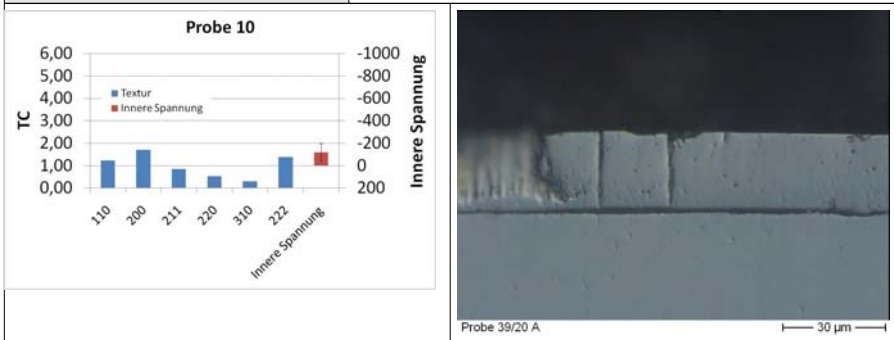
Probekörper 9 (interne Bezeichnung 33)

Chromgehalt	80 g/l (aus Chromsulfat)
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,5 mol/l
Puffersubstanz	0,1 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	Dihexylsulfonsuccinat und Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat



Probekörper 10 (interne Bezeichnung 39)

Chromgehalt	60 g/l (aus Chromsulfat)
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	0,15 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	Dihexylsulfonsuccinat und Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat



4.6.4 Fazit aus den Strukturanalysen und den Spannungsmessungen

Die Strukturanalysen und die Spannungsmessungen an den Proben ergeben ein eher uneinheitliches Bild.

Es gibt Proben ohne deutlich erkennbare Strukturierung, welche nur geringe innere Spannungen aufweisen (Probe 6, 9 und 10), aber auch Proben, die eine ausgeprägte Vorzugsrichtung haben jedoch ebenfalls nahezu spannungsfrei sind (Probe 3 und 4).

Des Weiteren gibt es Proben, die sowohl eine deutliche Vorzugsrichtung haben und hohe Zugspannungen in den Schichten aufweisen (Proben 2, 4, 7 und 8), als auch eine Probe die keine Vorzugsrichtung hat aber trotzdem hohe innere Spannungen aufweist.

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

Deutliche Textur	Proben 3 und 4	Proben 2, 5, 7 und 8
Ohne Textur	Proben 6, 9 und 10	Probe 1
Textur / Spannung	Geringe Eigenspannung	Hohe Eigenspannung

Da strukturelle Untersuchungen sehr aufwendig sind und nicht explizit Gegenstand der hier erstellten Arbeit waren, kann an dieser Stelle nur darauf hingewiesen werden, dass sich durch die Wahl geeigneter physikalischer als auch chemischer Parameter sowohl die inneren Spannungen als auch die Ausprägung der Texturierung auch in diesem Elektrolytssystem beeinflussen lassen. Diese Ergebnisse sollten an anderer Stelle nocheinmal geprüft werden.

5. Bau einer Versuchsgalvanik und Prüfung der Ergebnisse

In Kapitel 4 konnten die maßgeblichen Einflussfaktoren auf die Abscheidung von Chromschichten auf Basis von Chrom(III)-Salz dargelegt werden. Es steht nun die chemische Zusammensetzung für einen Chrom(III)-Elektrolyt fest, aus dem dicke und haftfeste Chromschichten auf Probekörpern abgeschieden werden können.

Diese Arbeit hatte zum Ziel, einen technisch verwendbaren Elektrolyt zu erarbeiten. In einer praxisnahen Versuchsanlage soll nun eine Prüfung des Chrom(III)-Elektrolyts erfolgen.

5.1 Konzeption und Bau einer Versuchsanlage

Die für die bisherigen Versuche verwendete Versuchszelle hatte ein Elektrolytvolumen von zwei Litern. Diese Menge reicht nicht aus, um praxisnahe Bauteile zu beschichten. Aus diesem Grund wird das Volumen für die Pilotanlage auf 30 Liter Elektrolyt festgesetzt. Die Versuche in der Kleinanlage haben gezeigt, dass in Erweiterung einer üblichen galvanischen Anlage einige zusätzliche Komponenten für die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten erforderlich sind. Diese Komponenten sind:

- ein getrennter Kreislauf für Anolyt und Chrom(III)-Elektrolyt,
- eine kontinuierliche pH-Überwachung,
- eine Regeleinrichtung zur Dosierung von Lauge oder Säure,
- eine Pumpe mit Filter zur Reinigung des Chrom(III)-Elektrolyts,
- eine Heizung,
- einen PC mit angepasster Software zur Überwachung und Steuerung der einzelnen Anlagenteile.

In Abb. 54 ist der schematische Aufbau der Versuchsgalvanik dargestellt. In anschließenden Unterkapiteln wird die konzipierte und am Fraunhofer IPA gebaute Versuchsanlage kurz vorgestellt.

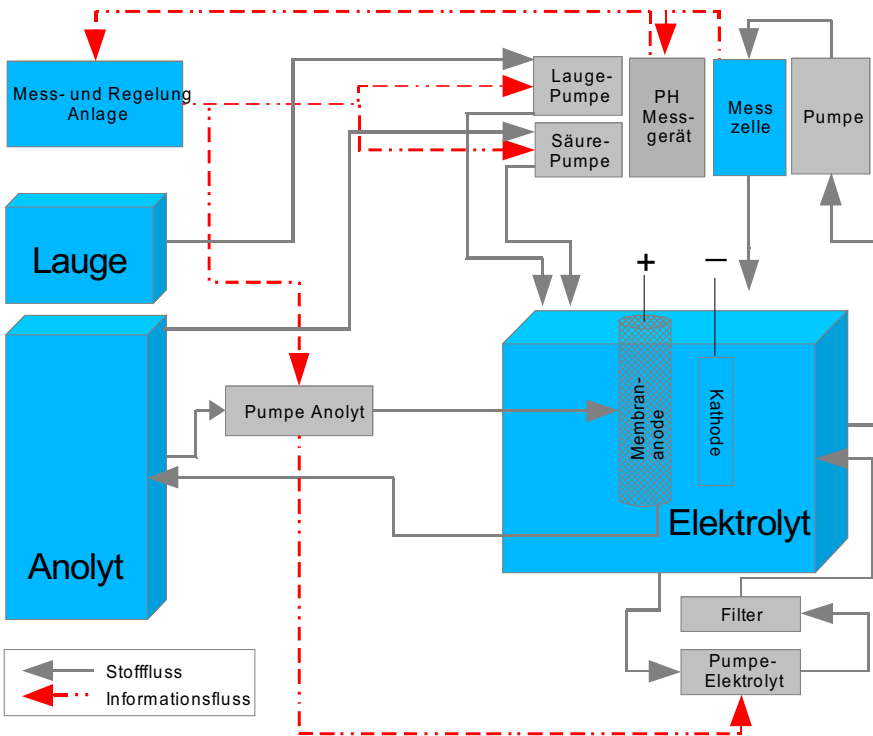


Abb. 54: Schema der Pilotanlage

5.1.1 Membrananoden

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass zur Abscheidung von Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten die Trennung von Anolyt und Elektrolyt notwendig ist. Für die vorangegangenen Versuche kam eine anionenselektive Membranzelle aus der kathodischen Tauchlackierung zum Einsatz. Nach leichten Modifikationen eignet sich dieses System als Membrananode für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche. Um höhere Ströme erreichen zu können, werden in der Versuchsanlage vier der bereits in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Membrananoden verwendet. Diese sollten nach einer überschlägigen Berechnung einen Strom von ungefähr 60 A transportieren können (siehe dazu Abb. 55).

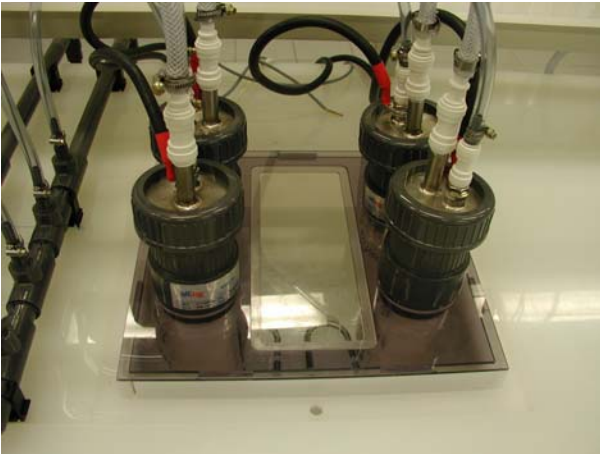


Abb. 55: Membrananoden in Versuchsanlage

5.1.2 Getrennter Kreislauf für Anolyt und Chrom(III)-Elektrolyt

Der Anolyt hat neben dem Transport von elektrischer Ladung die Aufgabe, den bei der Elektrolyse entstehenden Sauerstoff von den Membrananoden abzutransportieren. Außerdem brauchen die Membranen aufgrund des ohmschen Widerstandes und der hohen Ströme (bis zu 60 A) während der galvanischen Abscheidung eine kontinuierliche Kühlung. Eine eigens für diesen Zweck konstruierte und gebaute Strömungsführung ermöglicht die gekapselte Führung des Anolyts. Damit ist ein geschlossener Kreislauf der verdünnten Schwefelsäure möglich. Der entstehende Sauerstoff kann an oben liegenden Öffnungen des ansonsten völlig geschlossenen Vorratstanks entweichen. Gefördert wird der Anolyt durch eine säurefeste, wartungsfreie Kreiselpumpe. Während der gesamten bislang verstrichenen Versuchszeit von fast einem Jahr war keinerlei Wartung dieses Systems notwendig (siehe dazu Abb. 56).

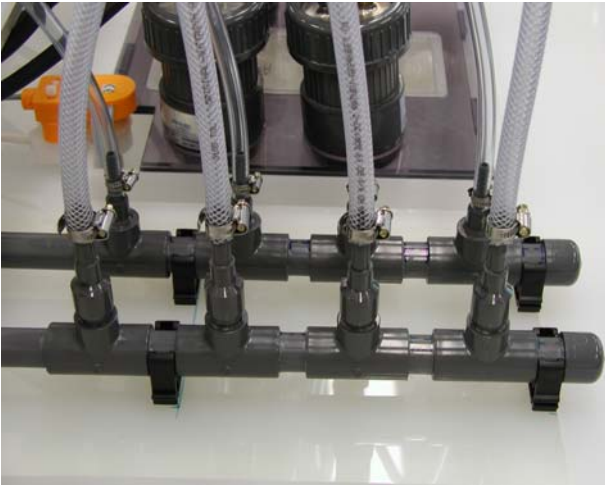


Abb. 56: Verteiler der Strömungsführung des Analyts

5.1.3 Kontinuierliche pH-Überwachung

Die Versuche haben gezeigt, dass der pH-Wert einen signifikanten Einfluss auf die Abscheidengeschwindigkeit und einstellbare Stromdichte hat. In den Versuchen in der Kleinversuchszelle wurden schon eine Messzelle und eine pH-Regelung umgesetzt. In der Versuchsanlage sind die Erwartungen in Bezug auf die Regelgenauigkeit und die Lebensdauer der Bauteile aber deutlich größer. Aus diesem Grund wurde für die Versuchszelle ein pH-Messgerät der Fa. Knick gekauft. In Verbindung mit einer Durchflussmesszelle und einer langzeitstabilen pH-Elektrode der Fa. Toledo wurde die pH-Überwachung an der Versuchszelle realisiert. Da die Elektrode in regelmäßigen Intervallen kalibriert werden muss, ist die Messzelle wartungsfreundlich an der Vorderseite der Versuchsanlage angebracht (siehe dazu Abb. 57).



Abb. 57: pH-Messeinrichtung

5.1.4 Regeleinrichtung zur Dosierung von Lauge oder Säure

Die in der pH-Messeinrichtung ermittelten pH-Werte werden als analoges 1 V bis 9 V Signal an einen Steuerrechner übertragen. Über eine für diesen Zweck entwickelte Software erfolgt die Umrechnung in den aktuellen pH-Wert. Die Spannung 0 V wird von der Software dann als Kabelbruch in der Messstrecke interpretiert. Eine Spannung von 10 V bedeutet, dass die Sonde neu kalibriert werden muss. Über einen softwareseitig umgesetzten PI-Regler werden zwei Membranpumpen der Fa. Aldos angesteuert, um eine eventuelle Abweichung vom vorgegebenen pH-Wert aus zu regeln. Diese fördern bei einem zu niedrigen pH-Wert verdünnte Ammoniak-Lösung in den Elektrolyt. Ist der pH-Wert zu hoch, wird über die zweite Pumpe verdünnte Schwefelsäure zugegeben.

5.1.5 Pumpe mit Filter zur Reinigung des Chrom(III)-Elektrolyts

Da es sich gezeigt hat, dass die aus Chrom(III)-Elektrolyten abgeschiedenen Schichten sehr empfindlich auf den Einbau von Fremdkörpern reagieren, und es zur Bildung von

unlöslichem Chromhydroxid kommen kann, muss der Elektrolyt kontinuierlich von Fremdstoffen und Ausfällungen gereinigt werden. Dazu ist an dem Elektrolytbehälter ein Filterkreislauf angeflanscht. Durch einen am Boden angebrachten Auslauf fließt kontinuierlich Elektrolyt in eine chemikalienresistente Kreislumpumpe. Diese presst den Chromelektrolyt durch einen Filter der alle Fremdkörper, die größer als $1\ \mu\text{m}$ sind, festhält. Dieser Filter muss in regelmäßigen Abständen, abhängig von der Intensität der Nutzung des Elektrolyts, ausgetauscht werden.

5.1.6 Gesamtanlage

Abb. 58 zeigt die gebaute Versuchsanlage im Betrieb. Als PC kommt ein Laptop zum Einsatz, auf dem die Regelungssoftware für die Versuchsanlage läuft.



Abb. 58: Übersicht Versuchsanlage

5.2 Versuche in der Pilotanlage

Die bisher in den Versuchen ermittelten Erkenntnisse werden nun in einem größeren Maßstab in der Pilotanlage überprüft. Durch diese Anlage ist es möglich, die physikalischen Parameter wie Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Stromdichteverteilung wesentlich exakter zu reproduzieren als dies bei den Versuchen im Becherglas möglich ist.

Mit Hilfe der pH-Wert Überwachung und Regelung kann auch dieser chemische Parameter deutlich exakter reproduziert werden als dies bei den Versuchen zuvor möglich war.

Auch bei den Versuchen in der Pilotanlage kommen die bereits in Kapitel 4.4 genutzten Schlötterbleche zum Einsatz. Anhand dieser Bleche ist eine schnelle und einfache erste visuelle Überprüfung der Schicht bei bekannten physikalischen und chemischen Parametern möglich.

In einem zweiten Schritt erfolgt die Beschichtung von profilierten Körpern. Diese Profilkörper weisen Stellen mit verschiedenen Stromdichtebereichen und Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche auf. Durch das Erstellen und Auswerten von Schliffbildern können die Stromausbeute und der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche auf die Chromschicht ermittelt werden.

Die Erkenntnisse aus den pH-Wert Versuchen aus Kapitel 4.4 und den Versuchen zur Bewertung von puffernden Substanzen sollen in diesen Versuchen miteinander kombiniert werden. Die einzelnen Versuchsreihen werden im Folgenden mit einer fortlaufenden Nummer versehen.


5.2.1 Vorversuche mit Schlötterblechen

Für die hier durchgeführten Versuchsreihen wird ein Basiselektrolyt in der 30 Liter fassenden Pilotanlage angesetzt. Da dieser aufgrund der Menge nicht mehr nach jeder Versuchsreihe verworfen werden konnte, wird der Elektrolyt jeweils um die neuen Substanzen aufgestockt.

Es werden die Basissalze Chromsulfat und Ammoniumchromalaun getrennt voneinander untersucht. Die Versuchsauswertung erfolgt analog zur Bewertung der Schlötterbleche in Kapitel 4.4.

Versuche mit Chromsulfat VR 0

Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C

pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat
	
pH 1,8	pH 2,0
	pH 2,2

In Abb. 59 ist die nutzbare Fläche über dem pH-Wert aufgetragen. Diese Fläche wird auch bei diesen Versuchen nach der in Kapitel 4.4 auf Seite 143 angegebenen Methode berechnet. Diese Versuche bilden die Referenz für alle weiteren Versuche mit dem Chromelektrolyt auf Basis von Chromsulfat.

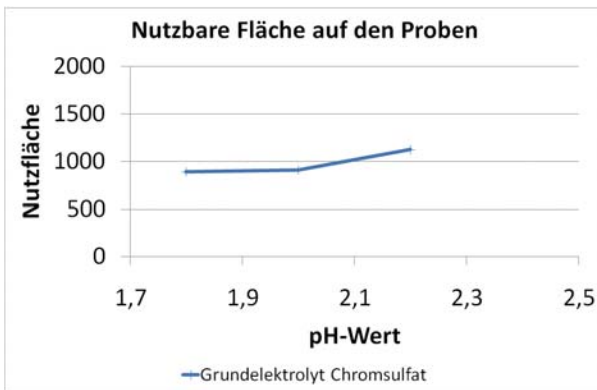


Abb. 59: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 0

Versuche mit Chromsulfat VR 1

Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat



pH 1,8	pH 2,0	pH 2,2
--------	--------	--------

Es wurde die nutzbare Fläche ermittelt und mit der Fläche des Grundelektrolyts verglichen. Bei pH 1,8 fällt die nutzbare Stromdichte deutlich ab. Die Zugabe von Aluminiumsulfat steigert die nutzbare Stromdichte bei pH 2,0 und führt bei pH 2,2 zu keiner signifikanten Veränderung.

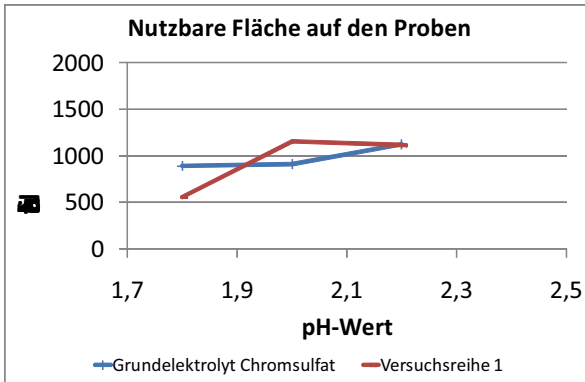
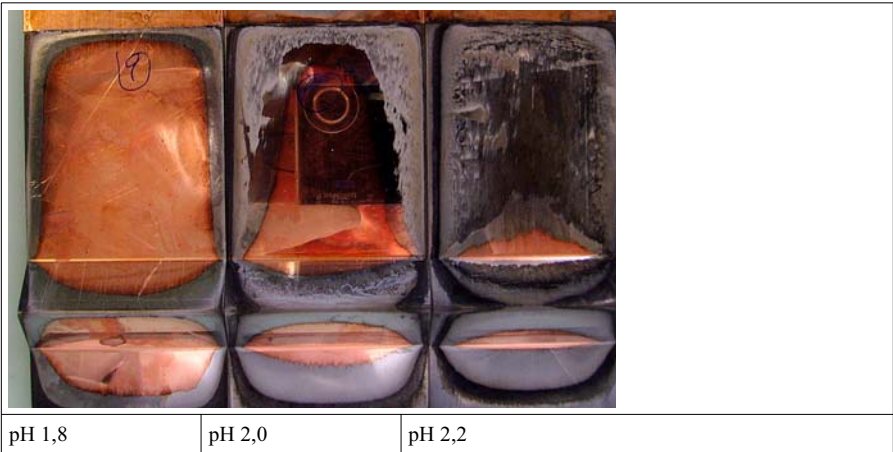


Abb. 60: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 1

Versuche mit Chromsulfat VR 2

Chromgehalt in	60 g/l
Stromdichte in	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat + 0,025 mol/l Citronensäure



Die Zugabe von Citronensäure bewirkt einen leichten Anstieg der nutzbaren Stromdichte bei pH 2,2. Die nutzbare Fläche fällt bei pH 2,0 leicht ab. Bei pH 1,8 ist keine Veränderung zu erkennen. Die Schichten bekommen aber schwarze Flecken und werden insgesamt matter.

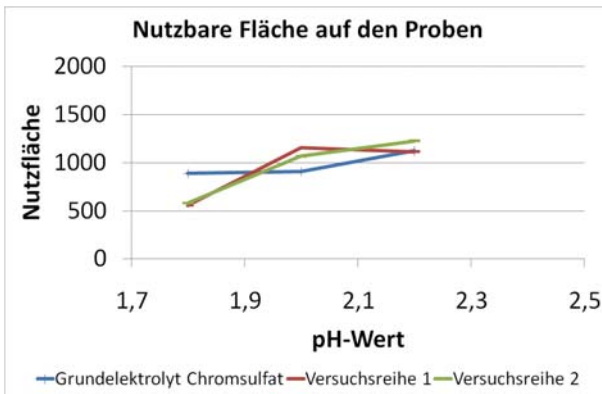


Abb. 61: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 2

Versuche mit Chromsulfat VR 3

Chromgehalt in	60 g/l
Stromdichte in	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	0,05 mol/l Aluminiumsulfat + 0,025 mol/l Citronensäure



pH 1,8 pH 2,0 pH 2,2

Die weitere Zugabe von Aluminiumsulfat zeigt keinen signifikanten Einfluss. Bei pH 1,8 und pH 2,2 steigt die Nutzfläche leicht an. Bei pH 2,0 fällt sie etwas ab.

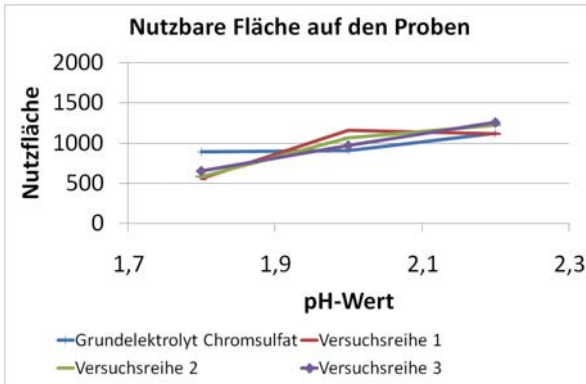
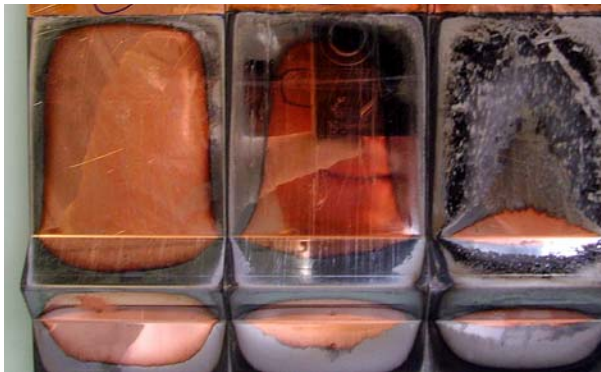


Abb. 62: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 3

Versuche mit Chromsulfat VR 4

Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	0,05 mol/l Aluminiumsulfat + 0,025 mol/l Citronensäure
Zusätze	1 g/l Methandisulfonsäure



pH 1,8	pH 2,0	pH 2,2
--------	--------	--------

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zugabe von Methandisulfonsäure die Stromausbeute bei Chrom(VI)-Elektrolyten steigert. In diesem Versuch wurde geprüft, ob diese Substanz auch eine Auswirkung auf Chrom(III)-Elektrolyte hat. In einer ersten Versuchsreihe ist kein signifikanter Einfluss der Methandisulfonsäure zu erkennen.

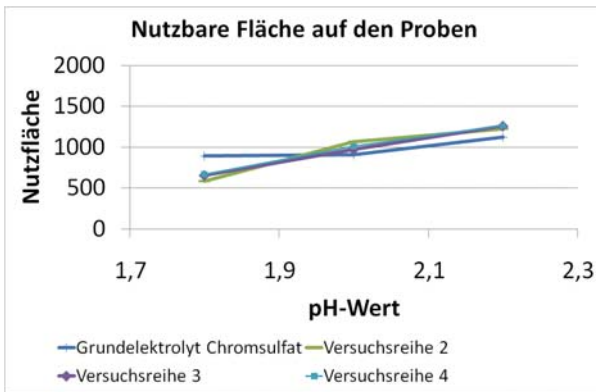
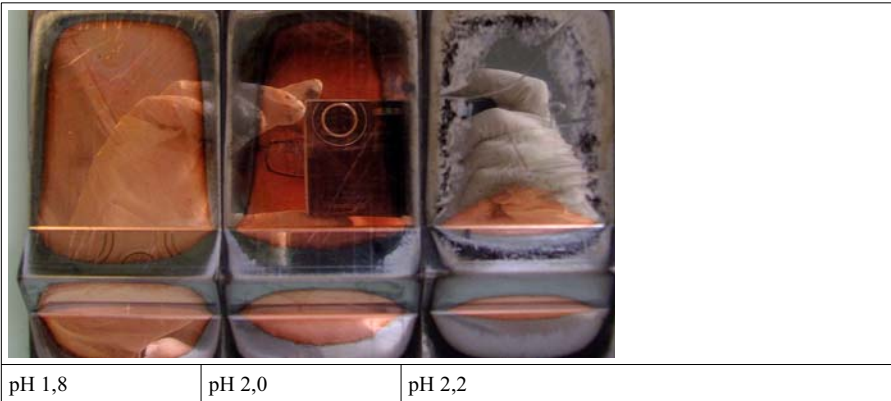


Abb. 63: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 4

Versuche mit Chromsulfat VR 5

Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	0,05 mol/l Aluminiumsulfat + 0,025 mol/l Citronensäure
Zusätze	3 g/l Methandisulfonsäure



Eine weitere Zugabe von Methandisulfonsäure auf 3 g/l führt zu einer marginalen Steigerung der nutzbaren Fläche, insbesondere beim pH-Wert 2,2. Auf welche Mechanismen dies zurückzuführen ist, kann in dieser Arbeit nicht geklärt werden. Dies sollte eventuell an anderer Stelle untersucht werden.

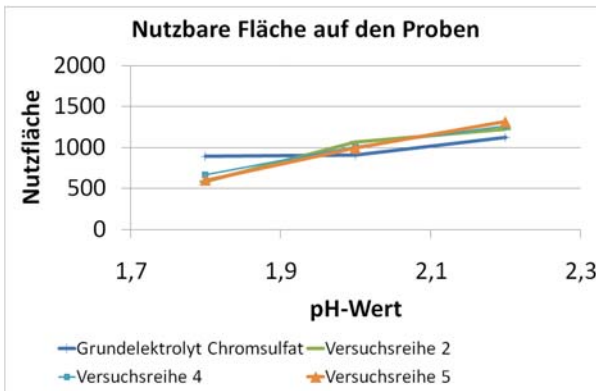


Abb. 64: Versuche mit Chromsulfatelektrolyt VR 5

Fazit aus den Versuchen mit Chromsulfat

Die Versuche mit Chromsulfat als Basissalz und dem Zusatz von Aluminiumsulfat zeigen, dass der für die Chromabscheidung nutzbare Stromdichtebereich durch die Zugabe von Aluminiumsulfat in einer Menge zwischen 0,025 mol/l und 0,05 mol/l ansteigt.

Die Zugabe von 0,025 mol/l Citronensäure führt zu einem Anstieg der nutzbaren Stromdichte bei einem pH-Wert von pH 2,2 oder etwas darüber. Die Schichten bekommen aber schwarze, unansehnliche Flecken. Aus diesem Grund wird auf die Zugabe von Citronensäure in der nächsten Versuchsreihe verzichtet.

Die Zugabe von Methandisulfonsäure zeigt ebenfalls eine leichte Steigerung der für die Chromabscheidung nutzbaren Stromdichte. Da diese Steigerung aber nur im Prozentbereich liegt, wird auf die Zugabe dieser Substanz in der nächsten Versuchsreihe ebenfalls verzichtet.

Diese ersten Erkenntnisse werden anhand von profilierten Probekörpern und metallografischen Schlifften näher untersucht. Siehe dazu Kapitel 5.2.2.

Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 7

Da sich in den Vorversuchen mit Chromsulfat eine zunehmende Verbesserung des nutzbaren Stromdichtebereichs hin zu den höheren pH-Werten bei pH 2,2 und darüber angedeutet hat, wird das Versuchsfenster bei den späteren Versuchen mit Ammoniumchromalaun um den pH-Wert 2,4 erweitert.

Ebenso wurde auf Versuche mit Citronensäure und Methandisulfonsäure verzichtet.

Neu ist die erstmalige Nutzung von Netzmitteln, welche aus dem Bereich der Nickelabscheidung bekannt sind. Durch diese Netzmittel soll eine rissärmere Schicht erreicht werden. Bei den untersuchten Netzmitteln handelt es sich um die Substanz Dihexylsulfonsuccinat und Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat.

Bau einer Versuchsgalvanik und Prüfung der Ergebnisse

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	Ohne
Zusätze	Ohne
Netzmittel	Ohne



pH 1,8

pH 2,0

pH 2,2

Die abgeschiedenen Schichten sind matt und es zeigen sich große, schwarz verfärbte Flächen auf den Probekörpern. Die Versuche zeigen auch, dass die nutzbare Fläche ein Maximum bei einem pH-Wert von pH 2,0 annimmt.

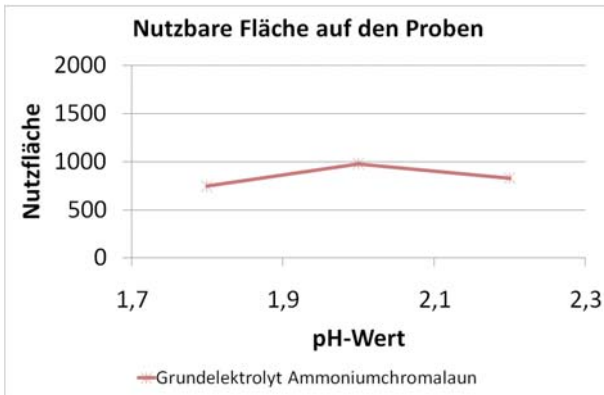


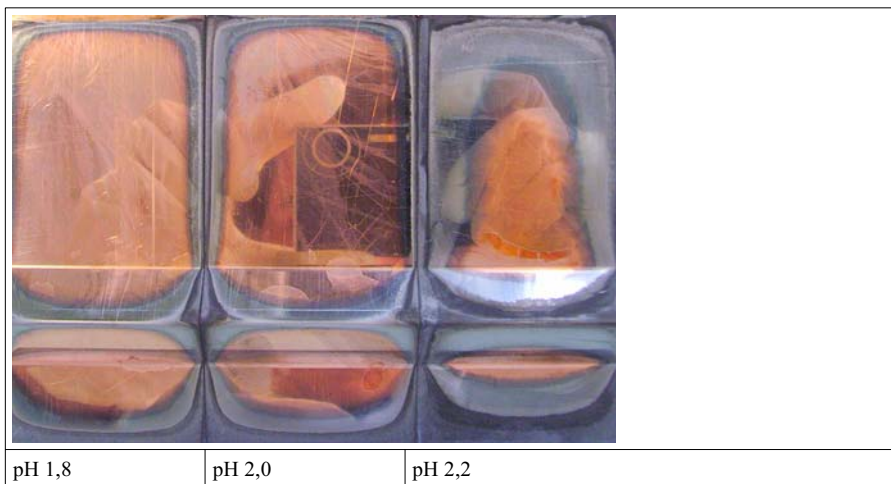
Abb. 65: Versuche mit Ammoniumchromalaun Grundelektrolyt VR 7

Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 8

In dieser Versuchsreihe wird dem Elektrolyt ein Netzmittel zugegeben. Durch dieses Netzmittel sollen die matten und angebrannten Schichten homogener werden. Die Mengen entsprechen den in Nickelbädern bekannten Mengen.

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	Ohne
Netzmittel 1	1,5 ml/l Dihexylsulfonsuccinat
Netzmittel 2	1,5 ml/l Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat

Bau einer Versuchsgalvanik und Prüfung der Ergebnisse



Die Zugabe der Netzmittel führte zu einem starken Rückgang der nutzbaren Stromdichte. Die Chromabscheidung startet erst bei deutlich höheren Stromdichten. Nur im Bereich des pH-Werts 2,2 ist eine leichte Steigerung der nutzbaren Stromdichte zu verzeichnen. Die schwarz verfärbten Flächen bleiben aber auch durch die Zugabe der Netzmittel nahezu unverändert groß.

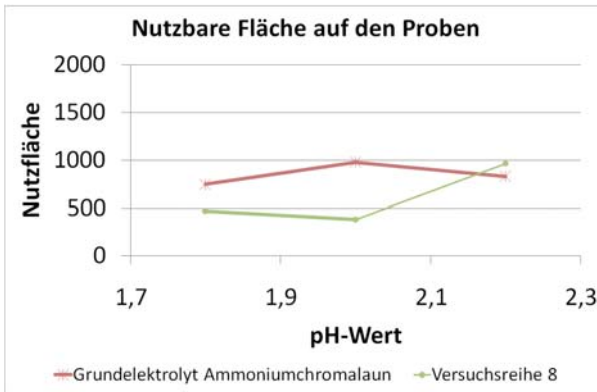
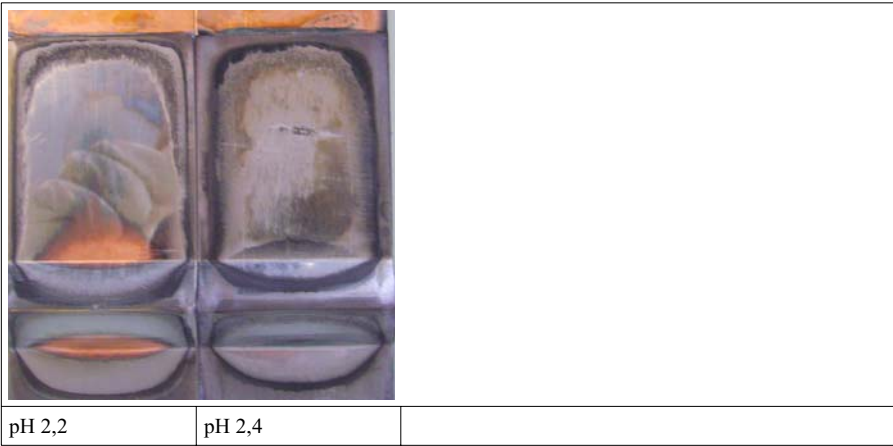


Abb. 66: Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 8

Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 9

Um den Bereich der glänzenden Schichten zu erweitern, wird dem Elektrolyt nun auch Aluminiumsulfat zugegeben. Außerdem wurde die Versuchsreihe ab diesen Versuchen um den pH-Wert 2,4 erweitert, da die höheren pH-Werte nach den Ergebnissen der vorangegangenen Versuche einen größeren nutzbaren Stromdichtebereich zuzulassen scheinen.

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,1 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel 1	1,5 ml/l Dihexylsulfonsuccinat
Netzmittel 2	1,5 ml/l Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat



Bei dieser Versuchsreihe konnten nur zwei Versuche durchgeführt werden, da große Mengen an Salz aus dem Versuchselektrolyt ausgefallen sind. Eine Analyse des Rückstandes ergab, dass es sich dabei zum überwiegenden Teil um Sulfat und Aluminium handelt. Aus diesem Grund mussten die Versuche an dieser Stelle mit diesem Elektrolyt abgebrochen und mit einem Neuanatz wieder frisch gestartet werden.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse deutet aber eine leichte Zunahme der nutzbaren Stromdichte durch die Verwendung von Aluminiumsulfat an.

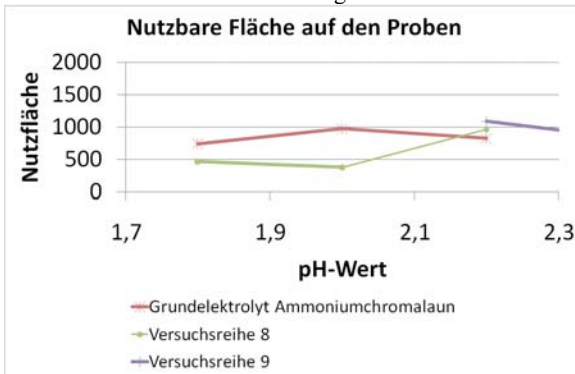


Abb. 67: Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 9

Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 10

In einem Neuansatz wurde nun der Einfluss von Aluminiumsulfat auf die abgeschiedenen Chromschichten und den dadurch zu erreichenden Stromdichtebereich untersucht. Auf die Zugaben von Netzmitteln wird aufgrund der eher negativen Erfahrungen in den vorangegangenen Versuchsreihen verzichtet. Es wird nur noch die Auswirkung von Aluminiumsulfat auf das Schichtergebnis bewertet.

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,0, pH 2,2, und pH 2,4
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	Ohne



pH 2,0	pH 2,2	pH 2,4
--------	--------	--------

Die Zugabe des Aluminiumsulfats zeigt eine deutliche Zunahme der für die Chromabscheidung nutzbaren Stromdichte. Insbesondere beim pH-Wert 2,2 wird das Versuchsblech nahezu vollständig mit Chrom bedeckt. Die schwarz verfärbten Stellen liegen aber immer noch recht weit im äußeren Bereich des Blechs, wodurch die nutzbare Fläche

ansteigt. Bei einem pH-Wert von 2,4 ist wieder ein leichter Rückgang zu verzeichnen. Insgesamt scheint das System aber durch die Zugabe von Aluminiumsulfat deutlich stabiler zu werden.

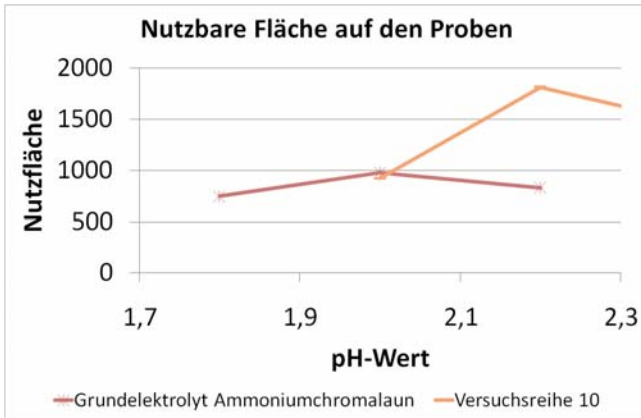


Abb. 68: Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 10

Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 11

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Anteil von Aluminiumsulfat von 0,025 mol/l auf 0,05 mol/l erhöht. Dadurch sollen die angebrannten Bereiche noch weiter an den Rand der Probebleche verschoben werden.

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,0, pH 2,2, und pH 2,4
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,05 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	Ohne



Durch die weitere Zugabe von Aluminiumsulfat konnte keine zusätzliche Steigerung der nutzbaren Stromdichte auf den Versuchsblechen erreicht werden. Die Schichten zeigen einen eher matten Ton und die unbeschichtete Hoffläche an den Blechen vergrößert sich.

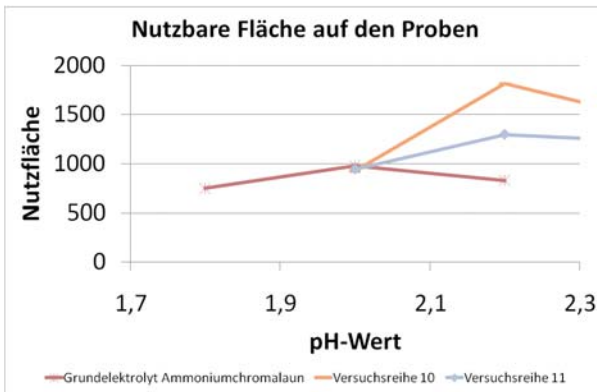


Abb. 69: Versuche mit Ammoniumchromalaun VR 11

Fazit aus den Versuchen mit Ammoniumchromalaun

Die Versuche haben gezeigt, dass sich durch die Zugabe von Aluminiumsulfat eine deutliche Steigerung des nutzbaren Stromdichtebereichs möglich ist. Steigt der Anteil von

Aluminiumsulfat aber deutlich über 0,05 mol/l an, sinkt die Stromdichte, ab der die Schichtbildung auf den Probeblechen startet, deutlich ab. Bei der Zugabe von 0,1 mol/l Aluminiumsulfat fiel das Salz aus dem Chromelektrolyt aus. Der Elektrolyt musste anschließend verworfen werden. Die Versuche mit Ammoniumchromalaun zeigen im Vergleich zu den Versuchen mit Chromsulfat deutlich größere nutzbare Stromdichten. Dies ist insbesondere der Fall bei einem pH-Wert von 2,2. Während der maximal nutzbare Stromdichtebereich bei Chromsulfat reproduzierbar bei ca 1200 mm² endet, konnte durch die Zugabe von 0,025 mol/Aluminiumsulfat zu Ammoniumchromalaun eine deutliche Steigerung auf 1600 mm² erreicht werden.

Die Zugabe von Netzmitteln hatte einen eher negativen Effekt auf die Schichtbildung. Da hier aber keine ausführliche Untersuchung verschiedenartiger Netzmittel durchgeführt werden konnte, kann diese Aussage so nicht als endgültig bewertet werden. In diesem Bereich sind sicher weitergehende Untersuchungen sinnvoll, können aber Aufgrund ihres Umfangs nicht an dieser Stelle durchgeführt werden.

5.2.2 Probekörper

In weiteren Versuchsreihen werden Chromschichten auf praxisnahe Probekörper abgeschieden. Die Stromdichteverteilung auf den verwendeten Probekörper wurde mit ELSYCA[®] berechnet. Bei ELSYCA[®] handelt es sich um eine Software, die für die Simulation der Stromdichte innerhalb galvanischer Beschichtungszellen entwickelt wurde. Diese Software ermöglicht, bei genauer Kenntnis der Anoden- und Kathodengeometrie, die Simulation der Stromdichteverteilung auf einem zu beschichtenden Bauteil. Durch die Verwendung profilierter Probekörper ist es möglich, innerhalb eines Versuchs mehrere Stromdichten bei einer Elektrolyt-Zusammensetzung zu erfassen [Elsyka 08]. Durch gezielte Veränderung des pH-Werts kann so der Einfluss des pH-Werts auf die gebildete Chromschicht in Abhängigkeit der Stromdichte ermittelt werden. Ziel ist eine möglichst geringe Stromdichte, bei der die Bildung einer Chromschicht startet und eine möglichst große Stromdichte, bei der die Chromschicht wieder abplatzt (siehe dazu Kapitel 3.3 und Kapitel 3.5).

In Abb. 70 sind die beschichteten Probekörper dargestellt. Hier wird deutlich, dass nur jeweils die Außen liegenden Flächen beschichtet wurden. Einschnitte und Vertiefungen sind nur bis zu einer bestimmten Tiefe mit einer Chromschicht bedeckt. Dies resultiert aus der ortsabhängigen Stromdichteverteilung, die auf den Versuchskörper wirkt. In den Einschnitten und Vertiefungen wirkt ein geringerer Strom (bezogen auf die Fläche), als auf die Außen liegende Mantelfläche der Versuchskörper.

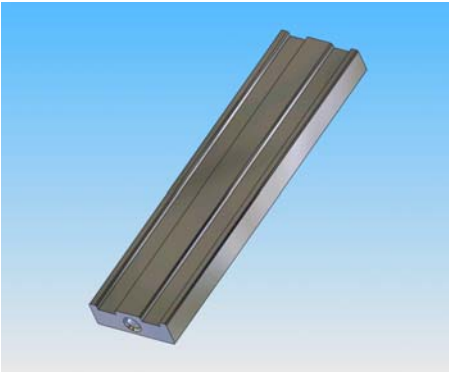


Abb. 70: Profilkörper zur Ermittlung des Einflusses des pH-Werts auf die Stromausbeute

Bei dem verwendeten Probekörper handelt es sich um ein Bauteil, in welches nahezu alle in der galvanischen Beschichtung auftretenden Schwierigkeiten eingebracht wurden. Das Bauteil hat Kanten, an denen Spitzenströme auftreten und einen tiefen Einschnitt, in dem nur wenig Strom pro Flächeneinheit aufgebracht werden kann. Zusätzlich wird der Körper mit 50 Umdrehungen in der Minute rotiert. Dadurch gibt es Stellen, die vom Elektrolyt stark umströmt werden und Stellen im Strömungsschatten, die nur eine kleine Relativbewegung zum Elektrolyt hin erfahren.

Abb. 72 stellt einen Querschnitt der beschichteten Probekörper mit dem auf sie wirkenden Potenzialfeld im Elektrolyt dar. Dabei zeigt die senkrecht auf der Mantellinie des Profilkörpers stehende rote Linie die Potenzialdichte an der jeweiligen Stelle des Profilkörpers an.

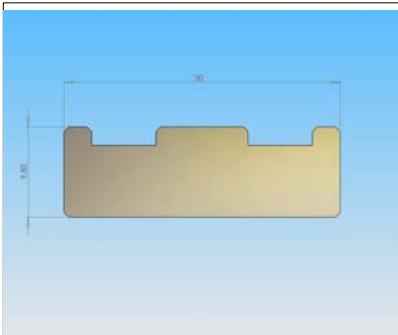


Abb. 71: Querschnitt des Profilkörpers

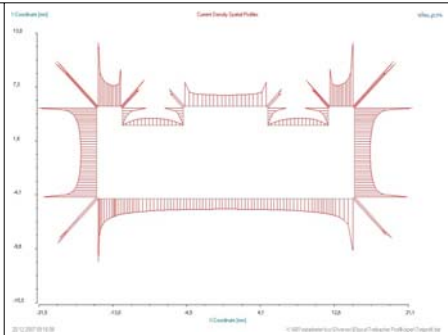


Abb. 72: Querschnitt des Profilkörpers mit Potenzialdichte

In Abb. 73 wird über die Abwicklung des Querschnittumfangs des Profilkörpers, die jeweils bezogen auf eine Flächeneinheit von 1 dm^2 wirkende Stromdichte dargestellt. Dabei wurde mit einer durchschnittlichen Stromdichte von 10 A/dm^2 gerechnet. Die Simulation der Stromdichte zeigt, dass die in den Vertiefungen des Profilkörpers auftretenden Stromdichten bis auf nahezu 0 A/dm^2 fällt, während an den Außen liegenden Ecken und Kanten die Stromdichte bis auf ca. 400 % der durchschnittlichen Stromdichte ansteigen kann.

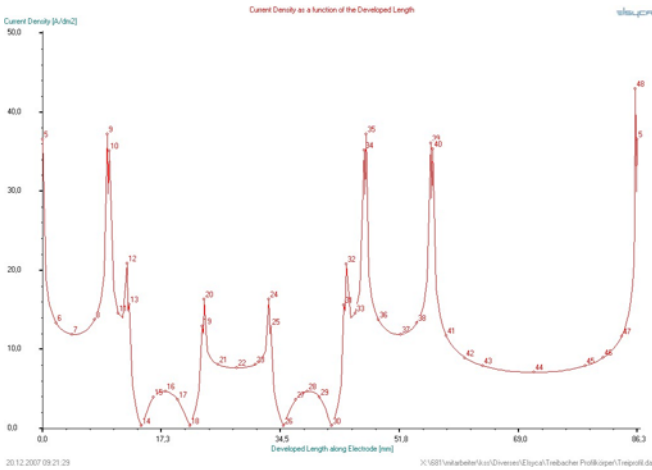


Abb. 73: Stromdichte auf Profilkörper über Abwicklung des Umfangs

Die Auswertung der Profilkörper erfolgt im Querschliff. Bewertet werden jeweils die Schichtdicke und die Schichtausprägung.

5.2.3 Probenbewertung

Die Probenauswertung erfolgt tabellarisch geordnet nach der auf den Probekörper einwirkenden Stromdichte. Dabei wurde an mehreren charakteristischen Punkten die Schichtdicke am Profilkörper gemessen und eine Mikroskopaufnahme erstellt. In Abb. 74 ist die Lage der einzelnen Messpunkte am Querschnitt des Profilkörpers dokumentiert.

Zur besseren Übersicht wird die Auswertung der Probekörper nach ansteigender Stromdichte am Querschnitt sortiert. Die Angabe zur Positionsnummer gewährleistet die

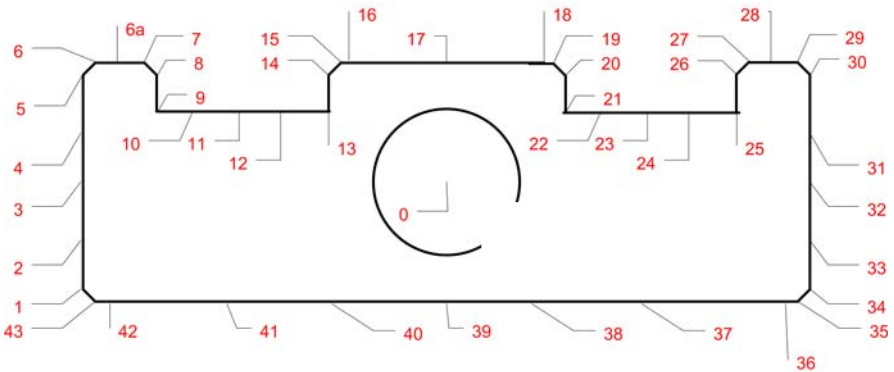


Abb. 74: Berechnungspunkte am Profilkörper

Rückführbarkeit der Messwerte.

An den Profilkörpern wurden ausgewählte Punkte bewertet und dazu jeweils ein Schlibbild aufgenommen. Bewertet wurden die Punkte 3, 6a, 11, 16, 17, 18, 23, 28, 39, 32, 36, und 42. Diese Punkte stellen einen repräsentativen Querschnitt aller physikalischer Parameter dar. Die nicht bewerteten Punkte sind zur Berechnung der auf die Profilkörper einwirkenden Stromdichten notwendig. In Kapitel 5 erfolgt nur eine kurze Charakterisierung der Schicht. Im Anhang in Kapitel 7.1.1 sind die von den Probekörper aufgenommenen Schlibbilder dokumentiert.

Versuchsreihe 0 mit Profilkörpern in Chromsulfat

Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0 und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	Ohne

Probe bei pH 1,8

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	sehr dünne Schicht	2,1	23,32	0,7
36	dünne Schicht, ansteigend	3,25	23,45	1,1
32	Schicht unterbrochen	32	23,80	10,4
3	Schicht unterbrochen	57	23,81	18,5
28	Schicht dünn, Rand etwas dicker	6,1	29,18	1,6
6a	keine Schicht, erst am Rand beginnt Schicht		29,19	

Probe bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	Unten gleichmäßig, dann zerklüftet und Knospenswachstum	14,7	14,17	8,0
17	Schicht nur an wenigen Stellen	23	15,34	11,6
18	stark zerbröckelt		16,19	
16	stark zerbröckelt		16,19	
42	gleichmäßig zerklüftete Schicht, Knospenswachstum	33,5	23,32	11,1
36	stellenweise zerklüftete Schicht, Knospenswachstum	48,55	23,45	16,0
32	zerklüftete Schicht, stellenweise Knospenswachstum	49,35	23,80	16,0
3	gleichmäßig zerklüftete Schicht, Knospens-	55,5	23,81	18,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
	wachstum			
28	keine Schicht		29,18	
6a	keine Schicht		29,19	

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	0,0
11	Schicht rissig, Dicke schwankend	7,95	9,37	6,6
39	Grundschrift dünn, dann Knospen und zerklüftet	31,45	14,17	17,2
17	einzelne Knospen		15,34	0,0
18	knospige, stark zerklüftete Schicht		16,19	0,0
16	knospige, zerklüftete Schicht	41,85	16,19	20,0
42	stark zerklüftet Knospen		23,32	0,0
36	stark zerklüftet Knospen	71,45	23,45	23,6
32	stark unterschiedlich zerklüftete, knospige Schicht	19,3	23,80	6,3
3	kleine zerklüftete Stücke, Knospenwachstum		23,81	0,0
28	kleine Stücke, Knospen		29,18	0,0
6a	keine Schicht		29,19	0,0

Bei einem pH-Wert von 1,8 können nur in einem Stromdichtebereich von ca. $24 \text{ A}/\text{dm}^2$ bis zu ca. $28 \text{ A}/\text{dm}^2$ Schichten abgeschieden werden. Ab pH 2,0 steigt das für die Beschichtung nutzbare Fenster auf einen Bereich von ca. $14 \text{ A}/\text{dm}^2$ bis zu ca. $24 \text{ A}/\text{dm}^2$ an.

Die Auswertung der Kurve zeigt, dass sich aus Chromsulfat bei pH 2,2 über einen Stromdichtebereich von ca. $8 \text{ A}/\text{dm}^2$ bis zu ca. $24 \text{ A}/\text{dm}^2$ Schichten auf den Profilkörper abscheiden lassen. Damit erscheint der pH-Wert von 2,2 als geeigneter Wert ohne den Zusatz von puffernden Substanzen im Elektrolyt. Siehe dazu Abb. 75.

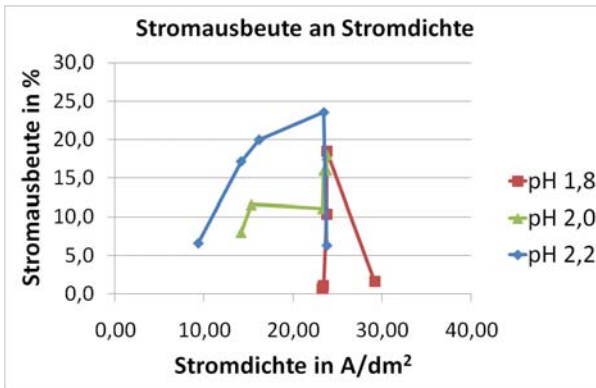


Abb. 75: Versuche mit Chromsulfat ohne Zusätze

Versuchsreihe 1 mit Profilkörpern in Chromsulfat und Aluminiumsulfat

Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0 und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat

Probe bei pH 1,8

Auf den Probekörper konnte bei einem pH-Wert von 1,8 an keiner Stelle eine Schicht nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in µm	Stromstärke in A/dm ²	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	kleines Stück Schicht	75	23,32	24,9
36	Schicht nur teilweise, zerklüftet, Längslinien	66,5	23,45	21,9
32	Schicht unterbrochen, etwas zerklüftet, Längslinien	74,7	23,80	24,3
3	beginnende Schicht	1,2	23,81	0,4
28	Schicht zerklüftet, rissig, knospig	62,9	29,18	16,7
6a	Schicht zerklüftet, rissig, nicht so knospig	38,55	29,19	10,2

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	Schicht teilweise und zerbröckelt	18,2	14,17	9,9
17	längsgeteilte Schicht, knospig, zerklüftet	28,2	15,34	14,2
18	beginnende Schicht	1,1	16,19	
16	Schicht stark unterbrochen, rissig, längsgeteilt	16,1	16,19	7,7
42	kleine Stücke, knospig, großer Unterschied		23,32	
36	knospige, zerklüftete Schicht	62	23,45	20,4
32	knospige, zerklüftete Schicht	70	23,80	22,7
3	knospige, zerklüftete Schicht	70	23,81	22,7
28	beginnende Schicht	1	29,18	
6a	knospige, zerklüftete Schicht	77,5	29,19	20,5

Bei den Versuchen mit Aluminiumsulfat als Puffer zeigt sich ein ähnliches Bild. Auch hier erscheint ein pH-Wert von 2,2 als geeignet. Durch die Zugabe von Aluminiumsulfat wird das nutzbare Stromdichtenfenster aber eher enger (siehe dazu Abb. 76).

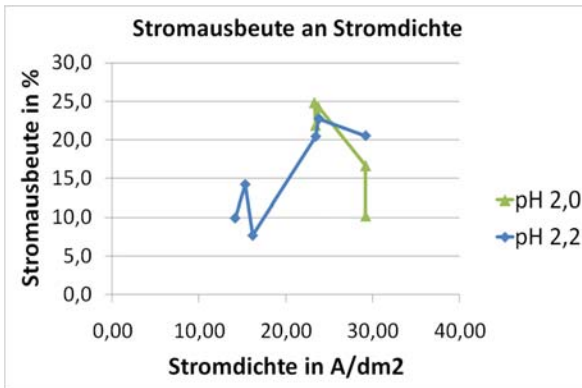


Abb. 76: Versuche mit Chromsulfat und Aluminiumsulfat

Versuchsreihe 2 mit Profilkörpern in Chromsulfat und Zusatz von Puffer

Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0 und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat + 0,025 mol/l Citronensäure

Probe bei pH 1,8

Auch bei diesem Versuch konnte bei einem pH-Wert von 1,8 an keiner Stelle eine Schicht auf dem Probekörper nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in µm	Stromstärke in A/dm ²	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	0,0
42	ansteigende Schicht, kompakter, Risse, keine gute Verbindung zum Grundmaterial	68	23,32	22,5
36	ansteigende Schicht, etwas kompakter, starke Risse, keine gute Verbindung zum Grundmaterial	44,1	23,45	14,5
32	Schicht kompakter, Risse, säulenförmige Orientierung	70,6	23,80	22,9
3	keine Schicht		23,81	
28	längsgeteilte, säulenförmig, teils zerklüftete Schicht	83,3	29,18	
6a	keine Schicht		29,19	

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	rissige Grundsicht, Zwischenschicht dunkel, obere Schicht rissig	16,7	14,17	9,1
17	keine Schicht		15,34	
18	Grundsicht dünn und homogen, Rest säulenförmig und zerklüftet	40,8	16,19	19,5
16	etwas Schicht aber stark zerklüftet, keine Haftung	42,4	16,19	20,2
42	längsgeteilte Schicht, Mitte sehr knospig und zerklüftet, Oben gleichmäßiger	59,2	23,32	19,6
36	Schicht wie an Stelle 3	64	23,45	21,1
32	keine Schicht		23,80	
3	stellenweise Schicht, zerklüftet und säulenförmig	61	23,81	19,8
28	keine Schicht		29,18	
6a	Grundsicht dünn und homogen nach Oben, dann porös	43,3	29,19	11,5

Hier zeigt sich ein nahezu identisches Bild wie bei den Versuchen ohne die Zugabe von Citronensäure. Die Citronensäure scheint das nutzbare Stromdichtefenster noch zu verkleinern. Auch bei diesen Versuchen zeigt der pH-Wert von 2,2 das beste Ergebnis (siehe dazu Abb. 77). Insgesamt bleibt die Schicht aber schlecht und eignet sich nicht für technische Anwendungen.

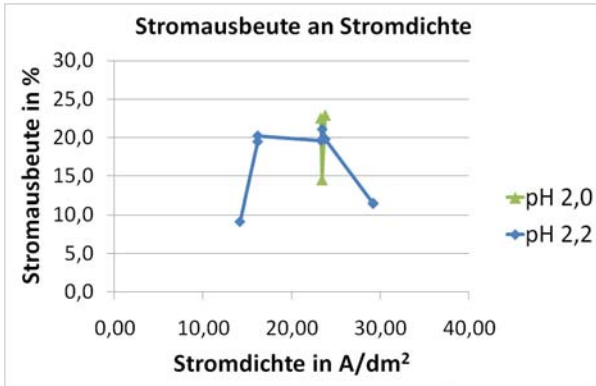


Abb. 77: Versuche mit Chromsulfat, Aluminiumsulfat und Citronensäure

Versuchsreihe 3 mit Profilkörpern in Chromsulfat Aluminiumsulfat und Citronensäure

Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0 und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,05 mol/l Aluminiumsulfat + 0,025 mol/l Citronensäure

Probe bei pH 1,8

Auch bei diesem Versuch konnte bei einem pH-Wert von 1,8 an keiner Stelle eine Schicht auf dem Probekörper nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	ansteigende Schicht, kompakt, rissig, säulenförmig	38,9	23,32	12,9
36	ansteigende Schicht, kompakt, rissig, säulenförmig	39,3	23,45	13,0
32	stellenweise Schicht, kompakt, rissig, säulenförmig	59	23,80	19,2
3	stellenweise Schicht, stark rissig, säulenförmig	67,8	23,81	22,0
28	stellenweise Schicht, ansteigend, stark rissig und säulenförmig	48,1	29,18	12,7
6a	stellenweise Schicht, ansteigend, stark rissig und säulenförmig	53	29,19	14,0

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	fünf Schichtbereiche, Mitte und Unten kompakt, dann rissig, Oben säulenförmig und porös	25,4	14,17	13,9
17	rissige, senkrecht orientierte, kompakte Schicht	33,2	15,34	16,7
18	wie an Stelle 16		16,19	
16	ansteigende, kompakte, etwas rissige, senkrecht orientierte Schicht	18,4	16,19	8,8
42	an kleinen Stellen startende Schicht, nur bei 1000-facher Vergrößerung zu erkennen		23,32	
36	keine Schicht		23,45	

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
32	säulenförmige, längsgeteilte, poröse Schicht, nach Oben hin kompakter	73	23,80	23,7
3	keine Schicht		23,81	
28	keine Schicht		29,18	
6a	längsgeteilte Schicht, Unten porös, säulenförmig rissig, Oben teils kompakter	58,2	29,19	15,4

Das Aufstocken von Aluminiumsulfat führt zu einer leichten Zunahme der nutzbaren Stromdichte. Auch bei diesen Versuchen konnten erst Schichten ab einem pH-Wert von 2,0 auf den Profilkörper abgeschieden werden. Die Auswertung zeigt bei pH 2,2 ein vergrößertes Anwendungsfenster.

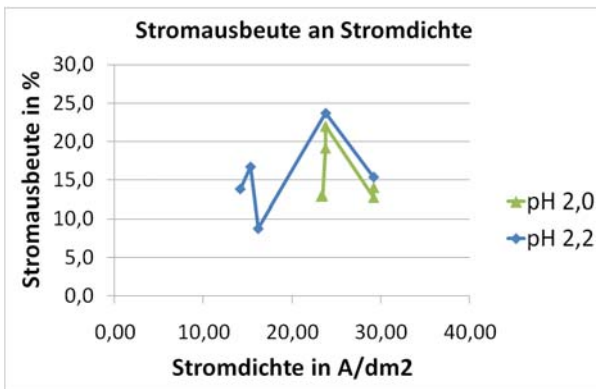


Abb. 78: Versuche mit Chromsulfat, Aluminiumsulfat und Citronensäure

Versuchsreihe 4 mit Profilkörpern in Chromsulfat, Aluminiumsulfat, Citronensäure und Methandisulfonsäure (MDS)

Da sich die Schichten beim Trennen der Proben von den Probekörpern lösten, war keine Auswertung der abgeschiedenen Schichten möglich.

Versuchsreihe 5 mit Profilkörpern in Chromsulfat, Aluminiumsulfat und Citronensäure

Da sich auch hier die Schichten beim Trennen der Proben von den Probekörpern lösten, war wie in der Versuchsreihe 4 keine Auswertung der abgeschiedenen Schichten möglich.

Fazit aus den Versuchen mit Chromsulfat

Es war bei diesen Versuchen nicht möglich, eine durchgängig haftfeste Schicht auf den Probekörpern abzuscheiden. Es zeigte sich aber auch, dass durch die Zugabe von Aluminiumsulfat eine deutlich kompaktere Chromschicht auf den Probekörpern abgeschieden werden konnte. Die Zugabe von Citronensäure hatte einen eher negativen Einfluss. Die Schichten verfärbten sich dunkel und bekamen Flecken. Der Zusatz von MDS führte nicht zu einer Steigerung der Stromausbeute. Die Schichten verloren die Haftung zum Grundmaterial und platzten bei der Präparation zur metallografischen Untersuchung ab.

Bei allen Proben und Schliffbildern ist ein Spalt zwischen dem Grundmaterial und der abgeschiedenen Schicht zu erkennen. Dieser Spalt ist je nach Stromdichte und pH-Wert schwächer oder stärker ausgeprägt. Es ergibt sich aber kein einheitliches Bild. Insgesamt kann der Schluss gezogen werden, dass sich Chromelektrolyte auf Basis von Chromsulfat nur bedingt zur Abscheidung technischer Chromschichten eignen.

Versuchsreihe 7 mit Profilkörpern in Ammoniumchromalaun

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0 und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	Ohne

Probe bei pH 1,8

Bei diesem Versuch konnte bei einem pH-Wert von 1,8 an keiner Stelle eine Schicht auf dem Probekörper nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	ansteigende, kompakte, leicht zerklüftete Schicht	7,8	14,17	4,3
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	ansteigende, zerklüftete, säulenförmige, längsgeteilte Schicht	60,9	23,32	20,2
36	ansteigende, stärker zerklüftete, stellenweise längsgeteilte Schicht	61,3	23,45	20,2
32	ausgeprägte Startschicht, kompakte, säulenförmige, und zerklüftete, längsgeteilte Schicht	57,2	23,80	18,6
3	ausgeprägte Startschicht, dann kompakte, säulenförmige, stärker zerklüftet, weniger längsgeteilte Schicht	62,5	23,81	20,3
28	ansteigende, säulenförmige, zerklüftete, teils kompakte Schicht	53	29,18	14,0
6a	säulenförmige, zerklüftete, teils kompakte, längsgeteilte Schicht, Dickschwankung	56,3	29,19	14,9

Bei diesem Elektrolyt ist es möglich, haftfeste Schichten auf den Probekörpern abzuschneiden. Die Schichten sind aber rissig und weisen an vielen Stellen delaminierte Unterbrechungen auf. Es war nicht möglich, eine kompakte und haftfeste Schicht auf den Probekörpern aufzubringen.

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
39	Startschicht kompakt, Dickschwankung, stellenweise stark zerklüftete, knospige und längsgeteilte Schicht	37,8	14,17	20,6
17	wie an Stelle 16	38,7	15,34	19,5
18	Nur stellenweise Schicht.	32,9	16,19	15,7
16	verschieden starke Startschicht, kompakt, dann rissig, Schicht später längsgeteilt mit Knospen	40,7	16,19	19,4
42	stellenweise knospiges Schichtwachstum, stark zerklüftete Schicht	86,3	23,32	28,6
36	stark zerklüftete, knospige, säulenförmige Schicht, dünne Startschicht	71,5	23,45	23,6
32	längsgeteilte, kompakte, etwas zerklüftete Startschicht, dann knospige, säulenförmige und stark zerklüftete Schicht	78,9	23,80	25,6
3	einzelne kleine Stellen, aus Knospe säulenförmige zerklüftete Schicht		23,81	
28	einzelne Knospen		29,18	
6a	teilweise dünne Startschicht, dann kleine Knospen, zerklüftet, keine richtige Schicht		29,19	

Auch bei diesem pH-Wert war es nicht möglich, kompakte Schichten auf den Probekörpern abzuschneiden. Es kann zwar eine Haftung der Schicht zum Untergrund erreicht werden, die Schichten haben bei allen Stromdichten eine säulenförmige und fragmentierte Struktur. Die Schliffbilder im Anhang ab Seite 257 zeigen, dass sich bei einem pH-Wert von pH 2,0 bessere Schichten abscheiden lassen, als bei einem pH-Wert von pH 2,2. Die Auswertung der Schichtdicken ergab jedoch eine konstant hohe Stromausbeute von deutlich über 20 % bei einer Stromdichte von ca. 16 A/dm^2 bis ca. 25 A/dm^2 (siehe dazu Abb. 79).

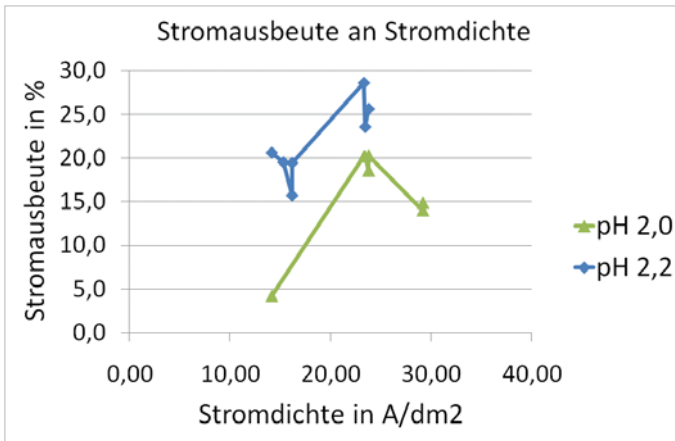


Abb. 79: Versuche mit Ammoniumchromalaun ohne weitere Zusätze

Versuchsreihe 8 mit Profilkörpern in Ammoniumchromalaun und Netzmitteln

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0 und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	Ohne
Netzmittel 1	20 mg/l Dihexylsulfonsuccinat
Netzmittel 2	20 mg/l Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat

Probe bei pH 1,8

Bei diesem Versuch konnte bei einem pH-Wert von 1,8 an keiner Stelle eine Schicht auf dem Probekörper nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,0

Bei diesem Versuch konnte bei einem pH-Wert von 2,0 an keiner Stelle eine Schicht auf dem Probekörper nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	abgelöste Schicht, dünn und kompakt	3,3	14,17	1,8
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	starke Dickenunterschiede, stark zerklüftete, nicht säulenförmige Schicht	100	23,32	33,2
36	ansteigende, zerklüftete, kompaktere Schicht, einmal längsgeteilt, nicht säulenförmig	52,6	23,45	17,3
32	längsgeteilte, teils zerklüftete, teils kompakte Schicht, große Dickschwankungen	37,5	23,80	12,2
3	an dieser Stelle keine Schicht, daneben zerklüftete Schicht		23,81	
28	beginnende Schicht		29,18	
6a	ansteigende, kompaktere, nicht so stark zerklüftete Schicht	62,9	29,19	16,7

Die Zugabe der Netzmittel verschlechterte die Schichtbildung wesentlich. So war bei den pH-Werten pH 1,8 und pH 2,0 überhaupt keine Schichtbildung auf den Probekörpern mehr möglich. Erst bei einem pH-Wert von 2,2 konnten erste Schichten auf den Profilkörpern abgeschieden werden. In Abb. 80 ist zu erkennen, dass die Stromausbeuten bei diesen Proben fast immer deutlich unter den Stromausbeuten der vorangegangenen Versuche zurückbleibt. Nur bei einer einzelnen Messung an der Stelle 42 des Probekörpers, kann eine Stromausbeute von 33 % gemessen werden. Da es sich aber um eine einzelne Messung handelt, wird dieser Messwert als „Ausreißer“ behandelt.

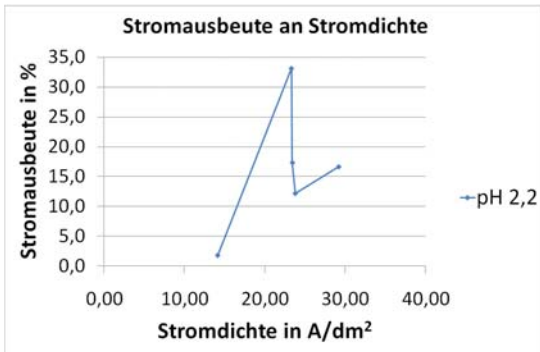


Abb. 80: Versuche mit Ammoniumchromalaun mit Netzmittel

Versuchsreihe 9 mit Profilkörpern in Ammoniumchromalaun und Netzmitteln

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0 und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,1 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel 1	1,5 ml/l Dihexylsulfonsuccinat
Netzmittel 2	1,5 ml/l Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat

Von diesen Profilkörpern konnte kein Schliff erstellt werden. Die Schichten platzten beim Zerteilen von den Probekörpern ab. Diese Versuche zeigen, dass die hier verwendeten Netzmittel die Bildung der Schichten eher negativ beeinflussen.

Es soll hier aber kein endgültiges Urteil über die Nutzung von Netzmitteln gefällt werden, da die vorangegangenen Versuche eine stellenweise deutliche, auch positive Beeinflussung der Schichtausprägung zeigt. Siehe dazu die Schliffbilder ab Seite 262.

Versuchsreihe 10 mit Profilkörpern in Ammoniumchromalaun und Aluminiumsulfat (Neuansatz)

In einem Neuansatz wurde nun der Einfluss von Aluminiumsulfat auf die abgeschiedenen Chromschichten und den dadurch zu erreichenden Stromdichtebereich untersucht. Auf die Zugaben von Netzmitteln wird aufgrund der eher negativen Erfahrungen in den vorangegangenen Versuchsreihen verzichtet. Es wird nur noch die Auswirkung von Aluminiumsulfat auf das Schichtergebnis bewertet. Da sich in den vorangegangenen Versuchen auch gezeigt hat, dass insbesondere die pH-Werte 2,0 und pH 2,2 für die Schichtabscheidung interessant sind, wird bei den hier durchgeführten Versuchen das Prozessfenster von pH 2,0 bis pH 2,4 untersucht.

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,0, pH 2,2 und pH 2,4
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	Ohne

Probe bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in µm	Stromstärke in A/dm ²	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	keine Schicht		23,32	
36	beginnende, kompakte, rissige, ein mal längsgeteilte Schicht	2,5	23,45	1,6
32	nach Außen ansteigende, längsgeteilte, kompakte, rissige Schicht	14,8	23,80	9,6

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
3	nach Außen ansteigende, längsgeteilte, kompakte, rissige Schicht, zweite Schicht zerklüftet	21,8	23,81	14,2
28	ansteigende, kompakte, rissige Schicht, Längsteilung, zweite Schicht dünn und zerklüftet	35,8	29,18	19,0
6a	ansteigende, kompakte, rissige Schicht	14	29,19	7,4

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	zerklüftete, dünne, längsgeteilte Schicht		9,37	
11	einzelne abgelöste, kleine Schichtteilchen		9,37	
39	hauchdünn startende Schicht, Ausmessen nicht möglich		14,17	
17	dünne, kompakte, rissige, ansteigende, aber gleichmäßige Schicht	6,6	15,34	5,3
18	hauchdünne beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		16,19	
16	dünne, kompakte, rissige, ansteigende, teils vom Grundmaterial abgelöste Schicht	9,9	16,19	7,6
42	längsgeteilte, kompakte, säulenförmige Schicht, Startschicht kompakt, dünn und rissig	45,6	23,32	24,2
36	hauchdünn startende Schicht, Ausmessen nicht möglich		23,45	
32	stark längsgeteilte, knospige, zerklüftete Schicht	44	23,80	22,9
3	ähnlich wie Stelle 32, auch längsgeteilt, stark zerklüftet und knospig	45,6	23,81	23,7
28	stellenweise rissige, zerklüftete, abgelöste Schicht	4,9	29,18	2,1
6a	nur stellenweise Schicht, knospig, zerklüftet, längsgeteilt	50,6	29,19	21,4

Probe bei pH 2,4

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	kompakte, rissige, nach Außen abfallende Schicht	8,2	9,37	13,5
11	keine Schicht		9,37	
39	längsgeteilte, rissige, knospige und ungleichmäßige Schicht	14,8	14,17	16,1
17	längsgeteilte, stark knospige, zerklüftete und ungleichmäßige Schicht	27,5	15,34	27,7
18	längsgeteilte, stark knospige, zerklüftete, ungleichmäßige Schicht, zum Rand ansteigend		16,19	
16	längsgeteilte, stark knospige, zerklüftete, ungleichmäßige Schicht, zum Rand ansteigend		16,19	
42	punktuell beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		23,32	
36	punktuell beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		23,45	
32	keine Schicht		23,80	
3	an einzelnen Stellen hauchdünne Schicht, Ausmessen nicht möglich		23,81	
28	an einzelnen Stellen hauchdünne Schicht, Ausmessen nicht möglich		29,18	
6a	dünne, kompakte, unterbrochene Schicht mit starken Dickschwankungen	2,1	29,19	1,1

Die Versuche mit der Zugabe von Aluminiumsulfat zeigen, dass vor allem bei einem pH-Wert von pH 2,2 zwischen 15 A/dm^2 bis 30 A/dm^2 Schichten abgeschieden werden können.

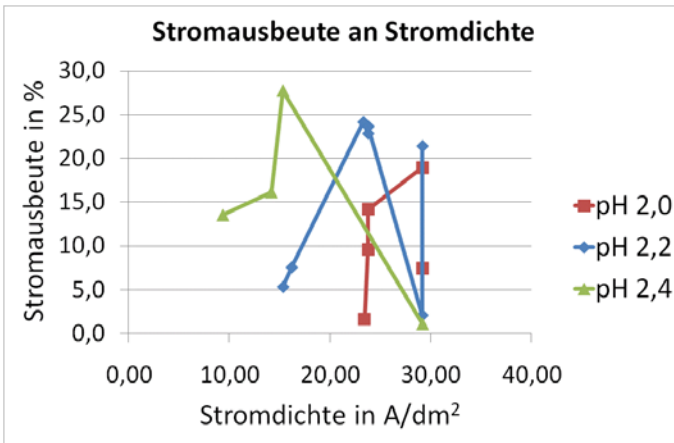


Abb. 81: Versuche mit Ammoniumchromalaun mit Aluminiumsulfat

Versuchsreihe 11 mit Profilkörpern in Ammoniumchromalaun und Aluminiumsulfat

Bei dieser Versuchsreihe wurde der Gehalt von Aluminiumsulfat aufgestockt. Auch hier wurden Versuche bei pH 2,0, pH 2,2 und pH 2,4 an Profilkörpern durchgeführt.

Chromgehalt	40 g/l
Stromdichte	30 A/dm ²
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,0, pH 2,2 und pH 2,4
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat
Netzmittel	Ohne

Proben bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	dünne, kompakte, rissige, teils abgelöste Schicht, zum Rand ansteigend	4,5	23,32	3,0
36	dünne, kompakte, rissige, teils abgelöste Schicht, zum Rand ansteigend	2,9	23,45	1,9
32	ansteigende, kompakte, rissige, teils abgelöste Schicht	12,3	23,80	8,0
3	Schicht nur stellenweise, rissig, kompakt, teils vom Grundmaterial abgelöst	18,5	23,81	12,0
28	nur teilweise vorhandene Schicht, rissig, kompakt, etwas zerklüftet, zum Rand abfallend	18,9	29,18	10,0
6a	stellenweise Schicht, kompakte, rissige, wie Sägezähne angeordnete Schicht	4,9	29,19	2,6

Proben bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	punktuell, hauchdünn beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		9,37	
11	punktuell, hauchdünn beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		9,37	
39	kompakte, rissige, teils abgelöste Schicht	8,5	14,17	9,3
17	rissige, kompakte, unterbrochene, leicht löchrige Schicht, zum Rand hin ansteigend, teils abgelöst	4,5	15,34	4,5
18	rissige, kompakte, unterbrochene, leicht löchrige Schicht, zum Rand hin ansteigend	7	16,19	6,7
16	dünne, rissige, kompakte, unterbrochene Schicht, zum Rand hin ansteigend, teils abgelöst	2,9	16,19	2,8

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
42	rissige, zerklüftete, etwas löchrige Schicht, an wenigen Stellen abgelöst	21,8	23,32	14,5
36	keine Schicht		23,45	
32	knospige, zerklüftete und löchrige Schicht	46,9	23,80	30,5
3	einzelne Stellen Schicht, knospige, rissige, löchrige Schicht	44	23,81	28,6
28	keine Schicht		29,18	
6a	keine Schicht		29,19	

Proben bei pH 2,4

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	bereichsweise kompakte Schicht, rissig, etwas löchrig, teilweise abgelöst	4,9	9,37	8,1
11	Schicht sehr dünn, nur punktuell, Knospenbildung	2,5	9,37	4,1
39	Schicht kompakt, rissig, längsgeteilt und zerklüftet	24,3	14,17	26,5
17	mit dünner Schicht beginnendes Wachstum, dann stark zerklüftet und knospig	18,5	15,34	18,7
18	stellenweise beginnendes Wachstum einer dünnen Schicht		16,19	0,0
16	keine Schicht		16,19	0,0
42	keine Schicht		23,32	0,0
36	knospige, stark zerklüftete, teils löchrige und längegeteilte Schicht	49,3	23,45	32,5
32	stellenweise Schicht aber sehr dünn	1,2	23,80	0,8
3	An einzelnen Stellen beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich.		23,81	0,0
28	stellenweises Schichtwachstum, kompakt, teils rissige Schicht	2,5	29,18	1,3
6a	keine Schicht		29,19	0,0

Die weitere Zugabe von Aluminiumsulfat erhöht den Stromdichtebereich zur Abscheidung nutzbarer Chromschichten weiter. Es können an einzelnen Stellen kompakte Schichten aus

dem Chromelektrolyt abgeschieden werden, siehe dazu die Schliffbilder im Anhang ab Seite 269.

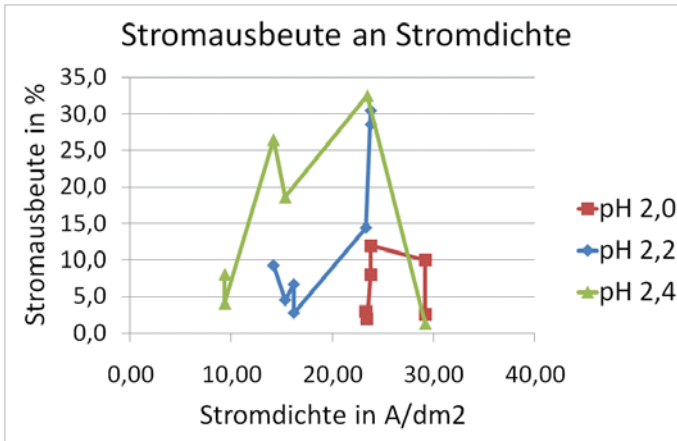


Abb. 82: Versuche mit Ammoniumchromalaun mit Aluminiumsulfat

Fazit aus den Versuchen mit Ammoniumchromalaun

Die Versuche mit Ammoniumchromalaun zeigen eine etwas besser Haftung zum Grundmaterial als die Versuche mit Chromsulfat. Durch die Zugabe von Aluminiumsulfat war es auch möglich, etwas homogenere Schichten abzuscheiden. Die Untersuchungen zeigen, dass sich bei einem pH-Wert um die pH 2,2 besonders günstige Abscheidebedingungen zur Chromabscheidung ergeben.

5.2.4 Fazit aus den Versuchen in der Pilotanlage

Bei den in der Pilotanlage durchgeführten Versuchen konnte der pH-Wert sehr genau gehalten werden. Die ausführlichen Versuche mit den Schlötterblechen und den Profilkörper zeigen, dass diese Präzision des pH-Werts von großer Bedeutung ist, da es selbst bei geringfügiger Abweichung zu signifikanten Unterschieden bei der Stromausbeute kommt. Ist der pH-Wert zu niedrig, können kaum Schichten auf den Werkstücken gebildet werden,

ist der pH-Wert nur etwas zu hoch, bilden sich Risse und schwarze Einschlüsse in der Schicht.

Die Zugabe von Aluminiumsulfat hat sich bei beiden untersuchten Ausgangssalzen (Chromsulfat und Ammoniumchromalaun) als positiv erwiesen. Die Schichten werden kompakter und haben weniger Risse. Die für die Chromabscheidung nutzbare Stromausbeute kann gesteigert werden.

Die Zugabe von Methandisulfonsäure (MDS) in den Versuchselektrolyt steigerte die Stromausbeute nur marginal, die Schichtqualität nimmt dabei eher ab. Auch die Zugabe von Netzmitteln, bekannt aus Nickelelektrolyten, verschlechterte die Stromausbeute deutlich.

Die Versuche zeigen auch, dass sich mit Elektrolyten auf Basis von Ammoniumchromalaun haftere Schichten auf die Probekörper abscheiden lassen, als bei Elektrolyten auf Basis von Chromsulfat.

Neben der Auswirkung eines veränderten pH-Werts kamen auch die Substanzen Methandisulfonsäure (MDS), Dihexylsulfonsuccinat und Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat zum Einsatz. MDS dient bei konventionellen technischen Elektrolyten auf Basis von Chrom(VI) der Steigerung der Stromausbeute. Bei den Versuchen in Chromsulfat konnte zwar ein leichter Effekt von MDS auf den nutzbaren Stromdichtebereich erkannt werden, die Ergebnisse dazu sollten aber sicher noch einmal in einem anderen Rahmen eingehender untersucht werden.

Die Substanzen Dihexylsulfonsuccinat und Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat kommen als Netzmittel in konventionellen Nickelelektrolyten zum Einsatz. In diesen Elektrolyten sorgen sie dafür, dass die Schichten rissfrei und homogen aufgebracht werden können. Bei der Verwendung in Chrom(III)-Elektrolyten führen Dihexylsulfonsuccinat und Natrium-2-Ethylhexyl-Sulfat aber zu einem drastischen Abfall der nutzbaren Stromdichte. Es konnte kein positiver Effekt auf die abgeschiedenen Schichten erreicht werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die in Kapitel 1 dieser Arbeit durchgeführte Marktstudie zeigt, dass es bis zum aktuellen Zeitpunkt keinen Chromelektrolyten zur Abscheidung technischer Chromschichten gibt, der auf den deutlich weniger gesundheitsschädlichen und nicht karzinogenen Chrom(III)-Salzen basiert.

Kapitel 2 beschäftigt sich ausführlich mit den bisher durchgeführten Forschungsarbeiten zum Thema der Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromelektrolyten und stellt in einer Zusammenfassung die wesentlichen Eckpunkte der bisher gewonnenen Erkenntnisse dar. Diese Eckpunkte dienen dazu, in Kapitel 3 eine Theorie zur Abscheidung technischer Schichten aus Chrom(III)-Elektrolyten zu entwickeln. Diese Theorie wird in einer Vielzahl von Einzelexperimenten in kleinem Maßstab in Kapitel 4 geprüft und verfeinert.

Mit den durch diese Arbeit gewonnenen Erkenntnissen konnte eine Pilotanlage entwickelt und gebaut werden, in der die Versuchsergebnisse im technisch relevanten Maßstab einer Prüfung unterzogen wurden sowie ein Chromelektrolyt entwickelt werden, mit dem die Abscheidung von technischen Chromschichten auf einfachen Geometrien möglich ist.

Die Versuche haben gezeigt, dass insbesondere die Chrom(III)-Verbindung Ammoniumchromalaun ein geeignetes Basissalz zur Abscheidung technischer Chromschichten darstellt. Versuche mit verschiedenen Komplexbildnern zeigen, dass vor allem die Substanz Glyzin geeignet ist, um Chromschichten unter atmosphärischen Bedingungen abzuscheiden.

Neben dem Chrombasissalz und einem Komplexbildner ist zusätzlich ein „Puffersystem“ notwendig, um den starken Anstieg des pH-Werts in der unmittelbaren Nähe der Kathode zu bremsen. Dazu erwies sich insbesondere Aluminiumsulfat als geeignet.

Neben diesen chemischen Parametern wurden auch noch die geeigneten physikalischen Parameter untersucht. Die mangelnde thermische Stabilität und die starke Neigung von Glyzin, bei höheren Temperaturen einen nicht reversiblen Komplex mit den Chrom(III)-Salzen zu bilden, schränkte das Temperaturfenster stark ein. Eine stabile Chromabscheidung ist mit dem hier entwickelten Chromelektrolyt nur im Bereich von 38 °C bis ca. 42 °C möglich.

Auch der Einfluss des pH-Werts auf die abgeschiedenen Schichten ist sehr deutlich. Eine stabile Chromabscheidung ist vor allem im Bereich von pH 2,1 bis pH 2,3 möglich. Dieses sehr enge pH-Fenster stellt auch den Anlagenbau bei der Konzeption der im Zuge dieser Arbeit entworfenen und gebauten Anlage vor große Herausforderungen.

Zusätzlich zu den technischen Schwierigkeiten, die sich aus dem kleinen Temperaturbereich und dem engen pH-Fenster ergaben, war auch noch eine Trennung der Kathode und der Anode durch Membrantechnik notwendig, um die Bildung von sechswertigen Chromverbindungen an der Anode zu verhindern. Bei dieser Arbeit wurden erstmalig anionenselektive Membranen eingesetzt, durch die eine vollständige Kapselung des Anodenraums vom Chromelektrolyt überhaupt erst möglich wurde.

Im Zuge dieser Arbeit wurden mehrere 100 Liter Chromelektrolyt verbraucht und an die 800 Probekörper beschichtet. In die hier vorliegende Arbeit flossen aber aufgrund zahlreicher zu bewältigender Hürden mit der Anlagentechnik, der Analytik und der Chemie nur ca. 100 Proben ein. Bei den restlichen nicht verwerteten Proben handelte sich es um Wiederholungsmessungen oder Prüfung bereits untersuchter Ergebnisse.

Nach Abschluss der hier durchgeführten Arbeiten konnten einige Fragen zur Abscheidung technischer Chromschichten aus dreiwertigen Chromelektrolyten geklärt werden. Es sind aber nach Einschätzung des Autors zusätzliche Fragen aufgetaucht, die im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden konnten.

Dies beginnt mit der Ermittlung des Mechanismus, mit dem Chromionen im Chromelektrolyten komplexiert werden. Es konnten deutliche Unterschiede zwischen der Wirkungsweise der untersuchten Komplexbildner Harnstoff, Glyzin, Diethanolamin festgestellt werden. Wie die Komplexierung aber im Detail funktioniert, erfordert weitere Klärung. Nicht geklärt ist auch, warum sich die Komplexbildner Harnstoff und Diethanolamin bei Temperaturen bis 50 °C nutzen lassen und warum Glyzin seine Wirkungsweise ab Temperaturen oberhalb von 42 °C irreversibel einstellt.

Es wurden verschiedenartige puffernde Substanzen getestet. Dabei hat vor allem die Substanz Aluminiumsulfat einen nachweisbar positiven Einfluss auf das Schichtergebnis. Es ist aber wiederum nicht möglich, den Anteil von Aluminiumsulfat deutlich über 0,05 mol/l zu steigern, da sonst ein nicht löslicher Rückstand bestehend aus Schwefel- und

Aluminiumverbindungen im Elektrolyt ausfällt und die Schichtabscheidung zum Erliegen kommt. Hier ist sicher noch ein weiterer Ansatzpunkt, um Substanzen zu definieren, die ihrer Wirkung nach das Aluminiumsulfat ersetzen können aber in größeren Mengen im Chromelektrolyt gelöst bleiben.

Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung haben gezeigt, dass Chromschichten, abgeschieden aus dreiwertigen Chromelektrolyten, stark texturiert und mit hohen Eigen-
spannungen vorliegen können. Durch geringfügige Veränderungen der physikalischen und chemischen Parameter konnten aber auch nahezu untexturierte und spannungsarme Schichten abgeschieden werden. Die Untersuchung ergab bislang kein einheitliches Bild, in wie weit die Texturierung der Chromschichten mit den Eigen-
spannungen korreliert. Auch hier sollten zusätzliche Untersuchungen erfolgen.

Ein in dieser Arbeit nur kurz angeschnittenes Thema ist der Einsatz von organischen Netzmitteln in Chrom(III)-Elektrolyten. In den heute verwendeten Chromelektrolyten auf Basis von sechswertigem Chromsäureanhydrid ist die Verwendung organischer Netzmittel aufgrund der schnellen Zersetzung in den chemisch sehr aggressiven Chromelektrolyten überhaupt nicht möglich.

Im Gegensatz dazu verdanken Nickelelektrolyte ihre Eigenschaften überwiegend den verwendeten organischen Zusätzen. Der hier entwickelte Chrom(III)-Elektrolyt macht die Verwendung von organischen Zusätzen, bekannt aus der Nickelgalvanik, erstmalig möglich. In diesen angerissenen Fragestellungen liegt ein großes Optimierungspotenzial, welches einem Chrom(III)-Elektrolyt nach fast 100 jähriger Entwicklungsgeschichte den technischen Durchbruch ermöglichen kann.

7. Anhang

7.1 Schlibfbilder

7.1.1 Auswertung der Versuche mit den Profilkörpern

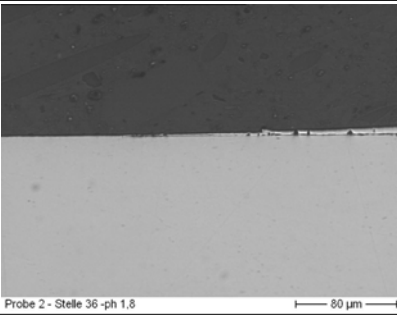
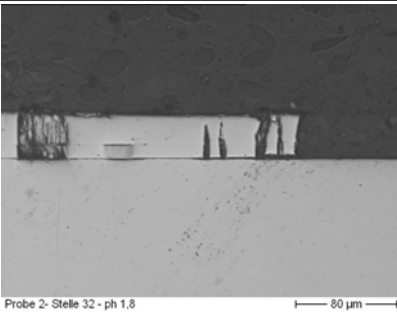
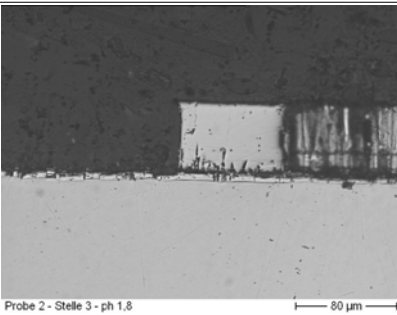
Versuchsreihe 0

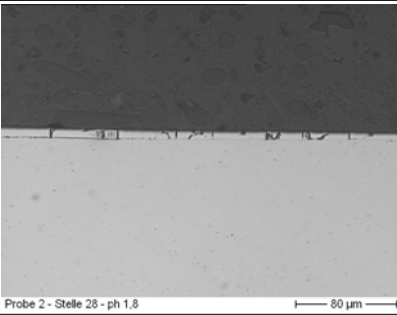
Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 2,0, pH 2,2, und pH 2,4
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	Ohne

Probe bei pH 1,8

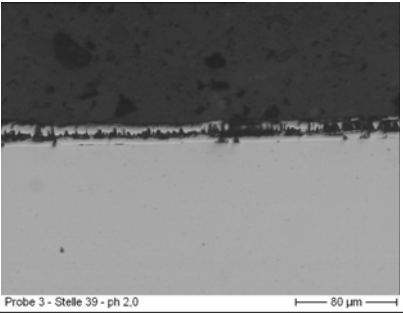
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdike in µm	Stromstärke in A/dm ²	Schlibfbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	sehr dünne Schicht	2,1	23,32	

Anhang

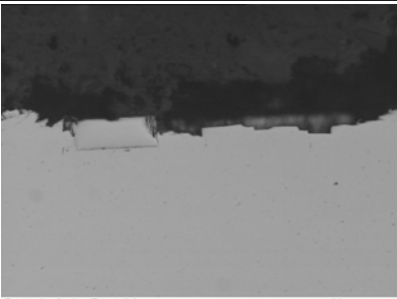
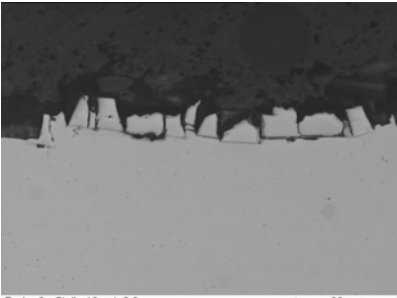
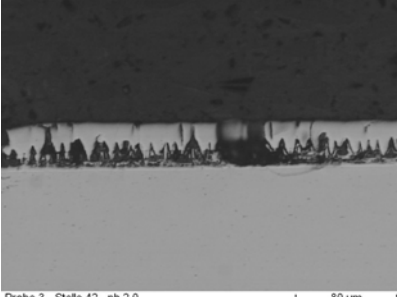
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdike in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
36	dünne Schicht, ansteigend	3,25	23,45	 <p>Probe 2 - Stelle 36 - ph 1.8</p> <p>80 μm</p>
32	Schicht unterbrochen	32	23,80	 <p>Probe 2 - Stelle 32 - ph 1.8</p> <p>80 μm</p>
3	Schicht unterbrochen	57	23,81	 <p>Probe 2 - Stelle 3 - ph 1.8</p> <p>80 μm</p>

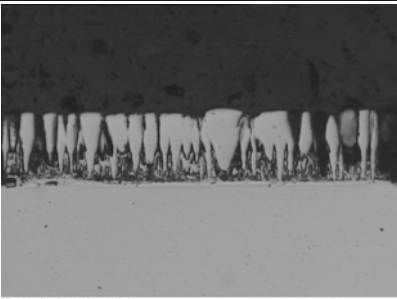
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
28	Schicht dünn, Rand etwas dicker	6,1	29,18	 <p>Probe 2 - Stelle 28 - pH 1,8</p> <p>80 μm</p>
6a	keine Schicht, erst am Rand beginnt Schicht		29,19	

Probe bei pH 2,0

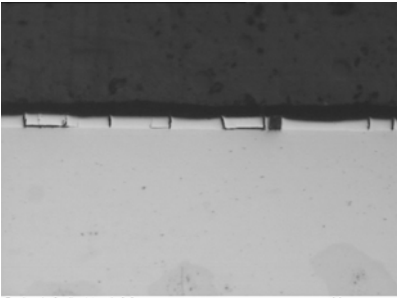
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	Unten gleichmäßig, dann zerklüftet und Knospenwachstum	14,7	14,17	 <p>Probe 3 - Stelle 39 - pH 2,0</p> <p>80 μm</p>

Anhang

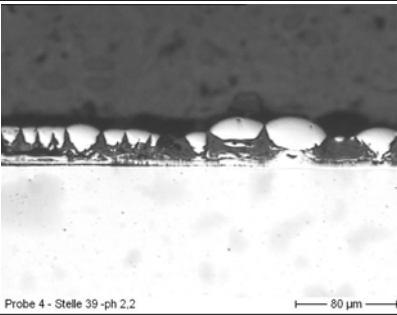
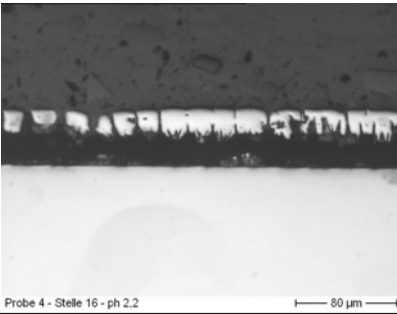
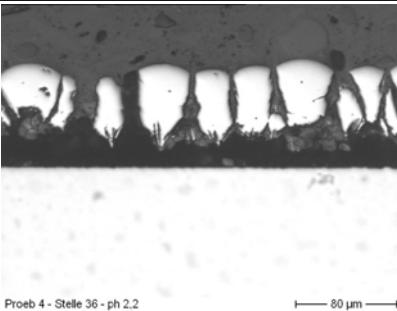
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
17	Schicht nur an wenigen Stellen	23	15,34	 <p>Probe 3 - Stelle 17 - ph 2,0</p> <p>80 μm</p>
18	stark zerbröckelt		16,19	
16	stark zerbröckelt		16,19	 <p>Probe 3 - Stelle 16 - ph 2,0</p> <p>80 μm</p>
42	gleichmäßig zerklüftete Schicht, Knospenwachstum	33,5	23,32	 <p>Probe 3 - Stelle 42 - ph 2,0</p> <p>80 μm</p>
36	stellenweise zerklüftete Schicht, Knospenwachstum	48,55	23,45	16,0
32	zerklüftete Schicht, stellenweise Knospenwachstum	49,35	23,80	16,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
3	gleichmäßig zerklüftete Schicht, Knospenwachstum	55,5	23,81	 <p>Probe 3 - Stelle 3 - ph 2,0</p> <p>80 μm</p>
28	keine Schicht		29,18	
6a	keine Schicht		29,19	

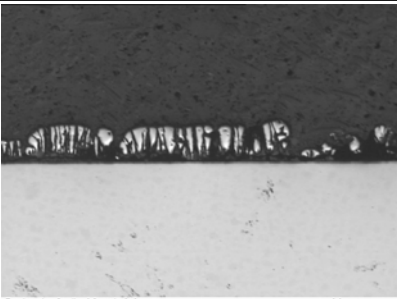
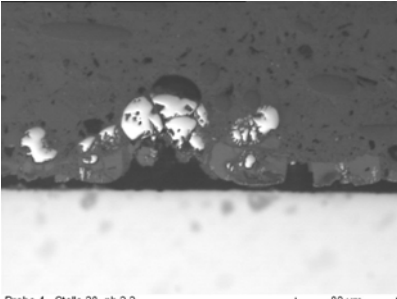
Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	0,0
11	Schicht rissig, Dicke schwankend	7,95	9,37	 <p>Probe 4 - Stelle 11 - ph 2,2</p> <p>80 μm</p>

Anhang

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
39	Grundsicht dünn, dann Knospen und zerklüftet	31,45	14,17	 <p>Probe 4 - Stelle 39 - ph 2.2</p> <p>80 μm</p>
17	einzelne Knospen		15,34	0,0
18	knospige, stark zerklüftete Schicht		16,19	0,0
16	knospige, zerklüftete Schicht	41,85	16,19	 <p>Probe 4 - Stelle 16 - ph 2.2</p> <p>80 μm</p>
42	stark zerklüftet Knospen		23,32	0,0
36	stark zerklüftet Knospen	71,45	23,45	 <p>Proeb 4 - Stelle 36 - ph 2.2</p> <p>80 μm</p>

Anhang

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
32	stark unterschiedlich zerklüftete, knospige Schicht	19,3	23,80	 <p>Probe 4 - Stelle 32 - ph 2.2</p> <p>80 μm</p>
3	kleine zerklüftete Stücke, Knospenswachstum		23,81	0,0
28	kleine Stücke, Knospen		29,18	 <p>Probe 4 - Stelle 28 - ph 2.2</p> <p>80 μm</p>
6a	keine Schicht		29,19	0,0

Bewertung der Schliffbilder

Die Schliffbilder zeigen ein sehr wenig homogenes und zerklüftetes Bild. An keiner Stelle konnte eine homogene und technisch einsetzbare Chromschicht abgeschieden werden.

Versuchsreihe 1

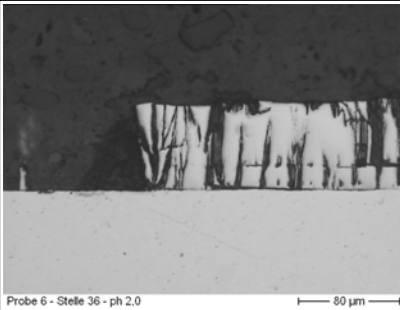
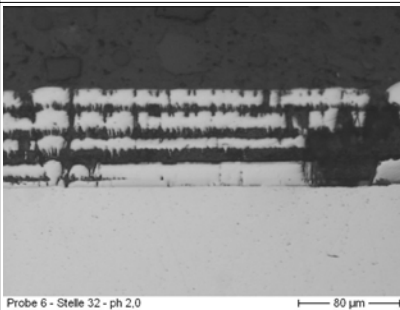
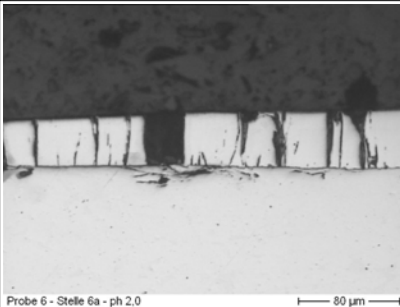
Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	20 A/dm ²
Beschichtungszeit	120 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat

Probe bei pH 1,8

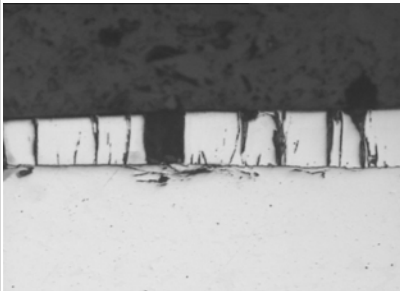
Auf den Probekörper konnte bei einem pH-Wert von 1,8 an keiner Stelle eine Schicht nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,0

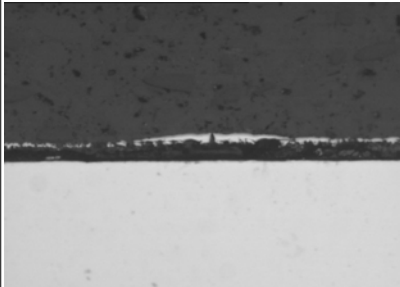
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm ²	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	kleines Stück Schicht	75	23,32	24,9

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
36	Schicht nur teilweise, zerklüftet, Längslinien	66,5	23,45	 <p>Probe 6 - Stelle 36 - ph 2,0 80 μm</p>
32	Schicht unterbrochen, etwas zerklüftet, Längslinien	74,7	23,80	 <p>Probe 6 - Stelle 32 - ph 2,0 80 μm</p>
3	beginnende Schicht	1,2	23,81	0,4
28	Schicht zerklüftet, rissig, knospig	62,9	29,18	 <p>Probe 6 - Stelle 6a - ph 2,0 80 μm</p>

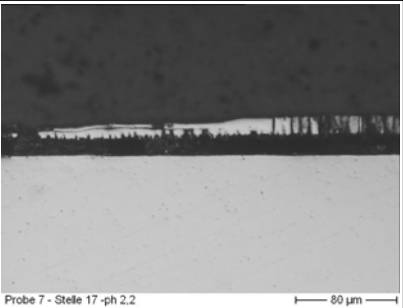
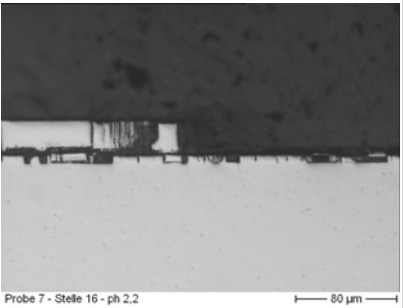
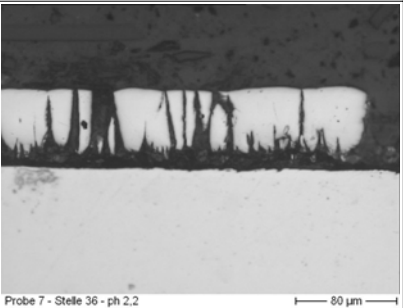
Anhang

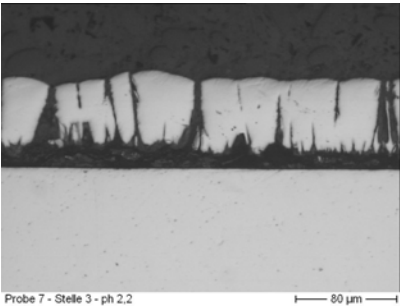
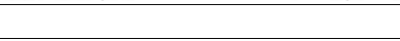

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
6a	Schicht zerklüftet, rissig, nicht so knospig	38,55	29,19	 <p>Probe 6 - Stelle 6a - ph 2,0</p>

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	Schicht teilweise und zerbröckelt	18,2	14,17	 <p>Probe 7 - Stelle 39 - ph 2,2</p>

Anhang

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
17	längsgeteilte Schicht, knospig, zerklüftet	28,2	15,34	 <p>Probe 7 - Stelle 17 - ph 2.2</p>
18	beginnende Schicht	1,1	16,19	
16	Schicht stark unterbrochen, rissig, längsgeteilt	16,1	16,19	 <p>Probe 7 - Stelle 16 - ph 2.2</p>
42	kleine Stücke, knospig, großer Unterschied		23,32	
36	knospige, zerklüftete Schicht	62	23,45	 <p>Probe 7 - Stelle 36 - ph 2.2</p>
32	knospige, zerklüftete Schicht	70	23,80	22,7

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
3	knospige, zerklüftete Schicht	70	23,81	 <p>Probe 7 - Stelle 3 - pH 2,2</p>
28	beginnende Schicht	1	29,18	
6a	knospige, zerklüftete Schicht	77,5	29,19	 <p>Probe 7 - Stelle 6a - pH 2,2</p>

Bewertung der Schliffbilder

Bei den Versuchen mit Aluminiumsulfat als Puffer zeigt sich, dass die Schichten etwas homogener wirken als bei den vorangegangenen Versuchen ohne den Einsatz von Aluminiumsulfat.

Versuchsreihe 2


Chromgehalt in	60 g/l
Stromdichte in	30 A/dm^2
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C
pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin

Puffersubstanz	0,025 mol/l Aluminiumsulfat + 0,025 mol/l Citronensäure
----------------	---

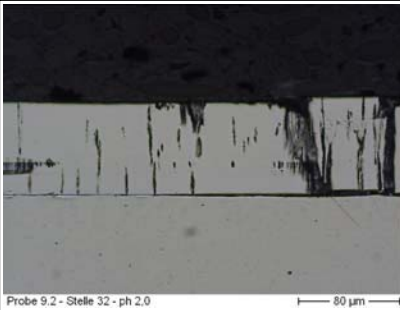

Probe bei pH 1,8

Auch bei diesem Versuch konnte bei einem pH-Wert von 1,8 an keiner Stelle eine Schicht auf dem Probekörper nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,0


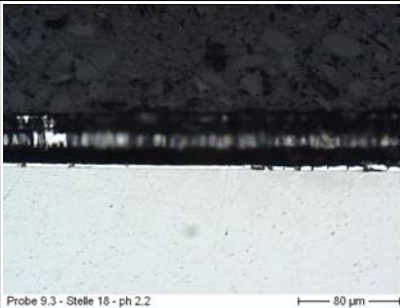
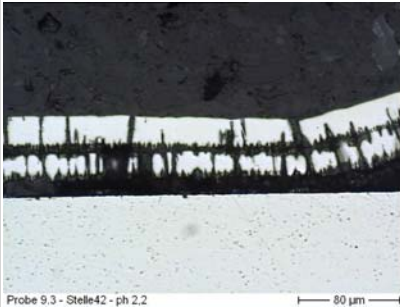
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	ansteigende Schicht, kompakter, Risse, keine gute Verbindung zum Grundmaterial	68	23,32	 <p>Probe 9.2 - Stelle 42 - ph 2,0 80 μm</p>
36	ansteigende Schicht, etwas kompakter, starke Risse, keine gute Verbindung zum Grundmaterial	44,1	23,45	14,5


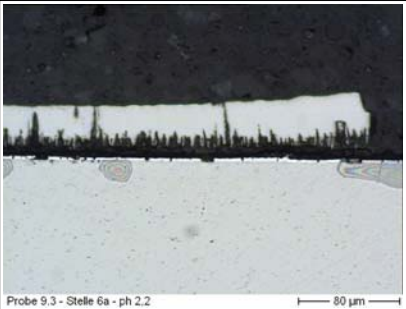
Anhang

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
32	Schicht kompakter, Risse, säulenförmige Orientierung	70,6	23,80	 Probe 9.2 - Stelle 32 - ph 2.0
3	keine Schicht		23,81	0,0
28	längsgeteilte, säulenförmig, teils zerklüftete Schicht	83,3	29,18	 Probe 9.2 - Stelle 28 - ph 2.0
6a	keine Schicht		29,19	0,0

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	0,0
11	keine Schicht		9,37	0,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
39	rissige Grundschicht, Zwischenschicht dunkel, obere Schicht rissig	16,7	14,17	 <p>Probe 9.3 - Stelle 39 - ph 2.2</p> <p>80 μm</p>
17	keine Schicht		15,34	0,0
18	Grundschicht dünn und homogen, Rest säulenförmig und zerklüftet	40,8	16,19	 <p>Probe 9.3 - Stelle 18 - ph 2.2</p> <p>80 μm</p>
16	etwas Schicht aber stark zerklüftet, keine Haftung	42,4	16,19	20,2
42	längsgeteilte Schicht, Mitte sehr knospig und zerklüftet, Oben gleichmäßiger	59,2	23,32	 <p>Probe 9.3 - Stelle42 - ph 2.2</p> <p>80 μm</p>
36	Schicht wie an Stelle 3	64	23,45	21,1
32	keine Schicht		23,80	0,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
3	stellenweise Schicht, zerklüftet und säulenförmig	61	23,81	 <p>Probe 9.3 - Stelle 3 - ph 2.2</p>
28	keine Schicht		29,18	0,0
6a	Grundsicht dünn und homogen nach Oben, dann porös	43,3	29,19	 <p>Probe 9.3 - Stelle 6a - ph 2.2</p>

Bewertung der Schliffbilder

Hier zeigt sich ein nahezu identisches Bild wie bei den Versuchen ohne die Zugabe von Citronensäure. Die Citronensäure scheint das nutzbare Stromdichtefenster noch zu verkleinern. In den Schliffbildern sind immer wieder parallel zur Probenoberfläche verlaufende Risse zu erkennen. Deren Herkunft kann bislang nicht erklärt werden.

Versuchsreihe 3

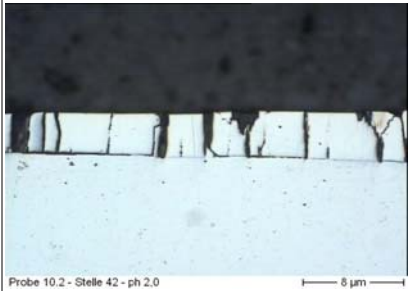
Chromgehalt	60 g/l
Stromdichte	30 A/dm^2
Beschichtungszeit	10 min
Temperatur	40 °C

pH-Wert	pH 1,8, pH 2,0, und pH 2,2
Gehalt an Komplexbildner	1,1 mol/l Glyzin
Puffersubstanz	0,05 mol/l Aluminiumsulfat + 0,025 mol/l Citronensäure

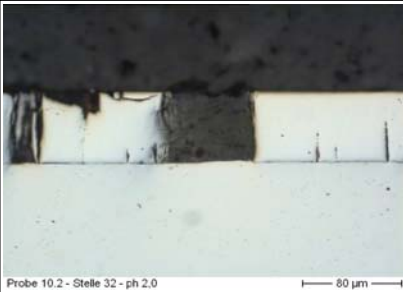
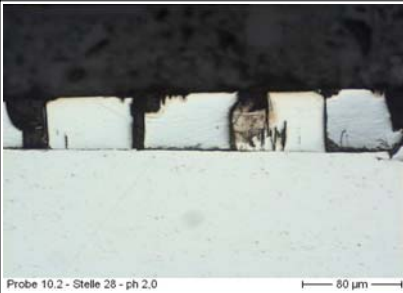
Probe bei pH 1,8

Auch bei diesem Versuch konnte bei einem pH-Wert von 1,8 an keiner Stelle eine Schicht auf dem Probekörper nachgewiesen werden.

Probe bei pH 2,0

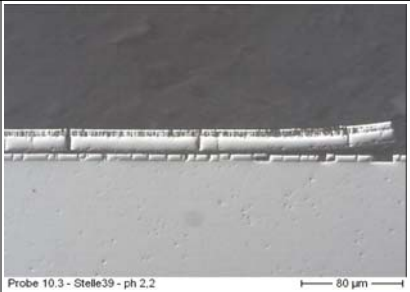


Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	ansteigende Schicht, kompakt, rissig, säulenförmig	38,9	23,32	 <p>Probe 10.2 - Stelle 42 - pH 2.0 8 μm</p>
36	ansteigende Schicht, kompakt, rissig, säulenförmig	39,3	23,45	13,0

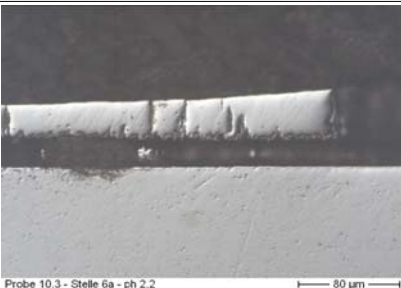
Anhang

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
32	stellenweise Schicht, kompakt, rissig, säulenförmig	59	23,80	 <p>Probe 10.2 - Stelle 32 - pH 2.0</p>
3	stellenweise Schicht, stark rissig, säulenförmig	67,8	23,81	
28	stellenweise Schicht, ansteigend, stark rissig und säulenförmig	48,1	29,18	 <p>Probe 10.2 - Stelle 28 - pH 2.0</p>
6a	stellenweise Schicht, ansteigend, stark rissig und säulenförmig	53	29,19	

Probe bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
39	fünf Schichtbereiche, Mitte und Unten kompakt, dann rissig, Oben säulenförmig und porös	25,4	14,17	 <p>Probe 10.3 - Stelle 39 - ph 2.2 80 μm</p>
17	rissige, senkrecht orientierte, kompakte Schicht	33,2	15,34	 <p>Probe 10.3 - Stelle 17 - ph 2.2 80 μm</p>
18	wie an Stelle 16		16,19	
16	ansteigende, kompakte, etwas rissige, senkrecht orientierte Schicht	18,4	16,19	 <p>Probe 10.3 - Stelle 16 - ph 2.2 80 μm</p>
42	an kleinen Stellen startende Schicht, nur bei 1000-facher Vergrößerung zu erkennen		23,32	
36	keine Schicht		23,45	
	säulenförmige, längsgeteilte, poröse	73	23,80	

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
	Schicht, nach Oben hin kompakter			
3	keine Schicht		23,81	
28	keine Schicht		29,18	
6a	längsgeteilte Schicht, Unten porös, säulenförmig rissig, Oben teils kompakter	58,2	29,19	 <p>Probe 10.3 - Stelle 6a - pH 2.2 80 μm</p>

Bewertung der Schliffbilder

Die Schichten sind insgesamt homogener und dichter, es ist zu beobachten, dass sich durch die Zugabe von Aluminiumsulfat eine bessere Schichtausprägung einstellt. Es ergeben sich aber Haftungsablösungen der Schicht vom darunterliegenden Grundmaterial.

Versuchsreihe 4

Es konnten keine Schliffbilder erstellt werden.

Versuchsreihe 5



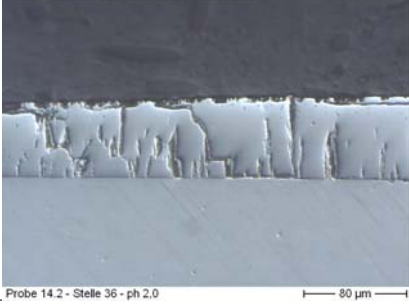
Es konnten keine Schliffbilder erstellt werden.

Versuchsreihe 7

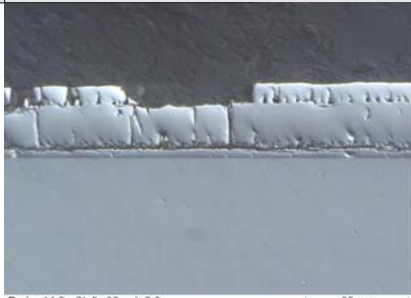



Probe bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	


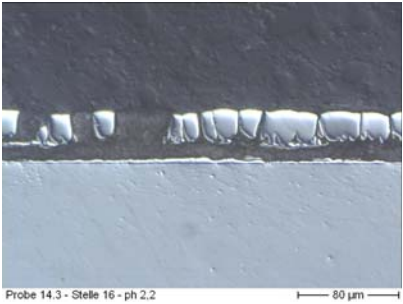

Anhang

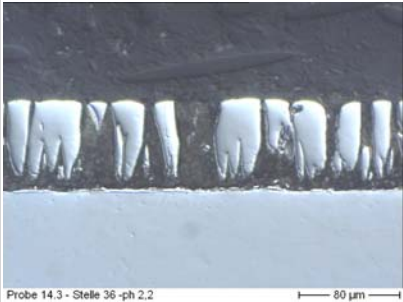

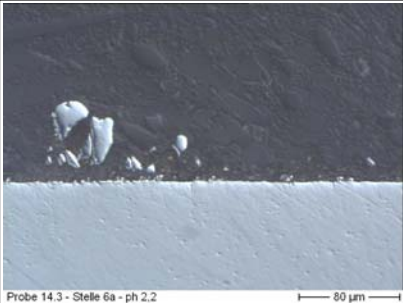
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
11	keine Schicht		9,37	
39	ansteigende, kompakte, leicht zerklüftete Schicht	7,8	14,17	 <p>Probe 14.2 - Stelle 39 - ph 2.0</p>
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	ansteigende, zerklüftete, säulenförmige, längsgeteilte Schicht	60,9	23,32	 <p>Probe 14.2 - Stelle 42 - ph 2.0</p>
36	ansteigende, stärker zerklüftete, stellenweise längsgeteilte Schicht	61,3	23,45	 <p>Probe 14.2 - Stelle 36 - ph 2.0</p>

Anhang

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
32	ausgeprägte Startschicht, kompakte, säulenförmige, und zerklüftete, längsgeteilte Schicht	57,2	23,80	 <p>Probe 14.2 - Stelle 32 - ph 2,0</p> <p>80 μm</p>
3	ausgeprägte Startschicht, dann kompakte, säulenförmige, stärker zerklüftet, weniger längsgeteilte Schicht	62,5	23,81	
28	ansteigende, säulenförmige, zerklüftete, teils kompakte Schicht	53	29,18	 <p>Probe 14.2 - Stelle 28 - ph 2,0</p> <p>80 μm</p>
6a	säulenförmige, zerklüftete, teils kompakte, längsgeteilte Schicht, Dickschwankung	56,3	29,19	



Proben bei pH 2,2



Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	Startschicht kompakt, Dickschwankung, stellenweise stark zerklüftete, knospige und längsgeteilte Schicht	37,8	14,17	 <p>Probe 14.3 - Stelle 39 - ph 2.2</p>
17	wie an Stelle 16	38,7	15,34	
18	Nur stellenweise Schicht.	32,9	16,19	
16	verschieden starke Startschicht, kompakt, dann rissig, Schicht später längsgeteilt mit Knospen	40,7	16,19	 <p>Probe 14.3 - Stelle 16 - ph 2.2</p>
42	stellenweise knospiges Schichtwachstum, stark zerklüftete Schicht	86,3	23,32	 <p>Probe 14.3 - Stelle 42 - ph 2.2</p>

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
36	stark zerklüftete, knospige, säulenförmige Schicht, dünne Startschicht	71,5	23,45	 <p>Probe 14.3 - Stelle 36 - ph 2.2</p>
32	längsgeteilte, kompakte, etwas zerklüftete Startschicht, dann knospige, säulenförmige und stark zerklüftete Schicht	78,9	23,80	 <p>Probe 14.3 - Stelle 32 - ph 2.2</p>
3	einzelne kleine Stellen, aus Knospe säulenförmige zerklüftete Schicht		23,81	
28	einzelne Knospen		29,18	
6a	teilweise dünne Startschicht, dann kleine Knospen, zerklüftet, keine richtige Schicht		29,19	 <p>Probe 14.3 - Stelle 6a - ph 2.2</p>

Versuchsreihe 8

Proben bei pH 2,4



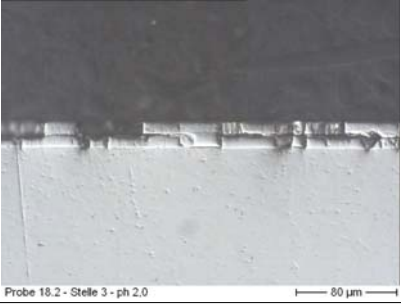
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	abgelöste Schicht, dünn und kompakt	3,3	14,17	 <p>Probe 15.3 - Stelle 39 - pH 2,2</p> <p>80 μm</p>
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	starke Dickenunterschiede, stark zerklüftete, nicht säulenförmige Schicht	100	23,32	
36	ansteigende, zerklüftete, kompaktere Schicht, einmal längsgeteilt, nicht säulenförmig	52,6	23,45	 <p>Probe 15.3 - Stelle 36 - pH 2,2</p> <p>80 μm</p>



Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Schliffbilder
32	längsgeteilte, teils zerklüftete, teils kompakte Schicht, große Dickschwankungen	37,5	23,80	
3	an dieser Stelle keine Schicht, daneben zerklüftete Schicht		23,81	
28	beginnende Schicht		29,18	
6a	ansteigende, kompaktere, nicht so stark zerklüftete Schicht	62,9	29,19	

Versuchsreihe 10


Proben bei pH 2,0



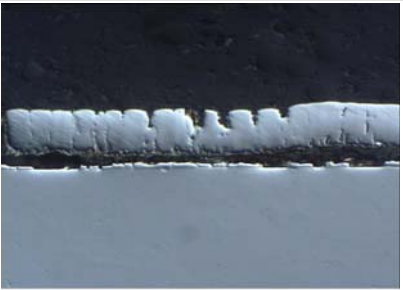
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
42	keine Schicht		23,32	
36	beginnende, kompakte, rissige, einmal längsgeteilte Schicht	2,5	23,45	 <p>Probe 18.2 - Stelle 36 - ph 2.0</p>
32	nach Außen ansteigende, längsgeteilte, kompakte, rissige Schicht	14,8	23,80	 <p>Probe 18.2 - Stelle 32 - ph 2.0</p>
3	nach Außen ansteigende, längsgeteilte, kompakte, rissige Schicht, zweite Schicht zerklüftet	21,8	23,81	 <p>Probe 18.2 - Stelle 3 - ph 2.0</p>

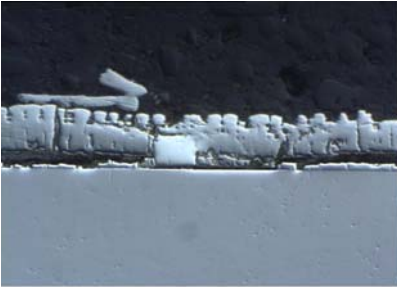

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
28	ansteigende, kompakte, rissige Schicht, Längsteilung, zweite Schicht dünn und zerklüftet	35,8	29,18	 <p>Probe 18.2 - Stelle 28 - ph 2.0 80 μm</p>
6a	ansteigende, kompakte, rissige Schicht	14	29,19	 <p>Probe 18.2 - Stelle 6a - ph 2.0 80 μm</p>

Proben bei pH 2,2


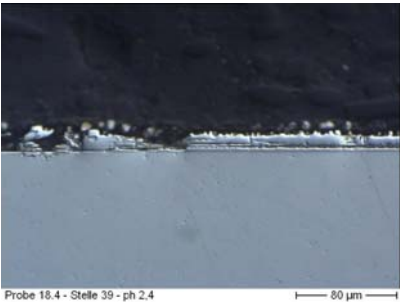
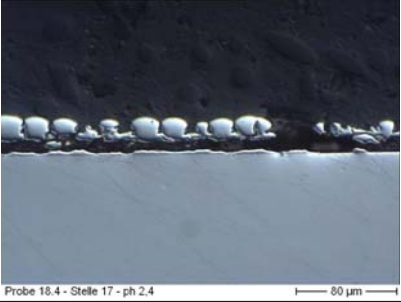
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	zerklüftete, dünne, längsgeteilte Schicht		9,37	 <p>Probe 18.3 - Stelle 23 - ph 2.2 80 μm</p>
11	einzelne abgelöste, kleine Schichtteilchen		9,37	

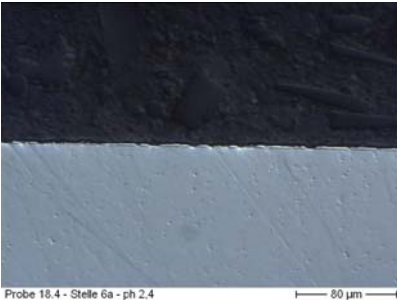
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
39	hauchdünn startende Schicht, Ausmessen nicht möglich		14,17	
17	dünne, kompakte, rissige, ansteigende, aber gleichmäßige Schicht	6,6	15,34	 <p>Probe 18.3 - Stelle 17 - ph 2.2</p>
18	hauchdünne beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		16,19	
16	dünne, kompakte, rissige, ansteigende, teils vom Grundmaterial abgelöste Schicht	9,9	16,19	 <p>Probe 18.3 - Stelle 16 - ph 2.2</p>
42	längsgeteilte, kompakte, säulenförmige Schicht, Startschicht kompakt, dünn und rissig	45,6	23,32	 <p>Probe 18.3 - Stelle 42 - ph 2.2</p>
36	hauchdünn startende		23,45	

Anhang

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
	Schicht, Ausmessen nicht möglich			
32	stark längsgeteilte, knospige, zerklüftete Schicht	44	23,80	 <p>Probe 18.3 - Stelle 32 - ph 2.2</p>
3	ähnlich wie Stelle 32, auch längsgeteilt, stark zerklüftet und knospig	45,6	23,81	23,7
28	stellenweise rissige, zerklüftete, abgelöste Schicht	4,9	29,18	2,1
6a	nur stellenweise Schicht, knospig, zerklüftet, längsgeteilt	50,6	29,19	 <p>Probe 18.3 - Stelle 6a - ph 2.2</p>

Proben bei pH 2,4

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	kompakte, rissige, nach Außen abfallende Schicht	8,2	9,37	 <p>Probe 18.4 - Stelle 23 - ph 2.4</p>
11	keine Schicht		9,37	
39	längsgeteilte, rissige, knospige und ungleichmäßige Schicht	14,8	14,17	 <p>Probe 18.4 - Stelle 39 - ph 2.4</p>
17	längsgeteilte, stark knospige, zerklüftete und ungleichmäßige Schicht	27,5	15,34	 <p>Probe 18.4 - Stelle 17 - ph 2.4</p>
18	längsgeteilte, stark knospige, zerklüftete, ungleichmäßige Schicht, zum Rand ansteigend		16,19	


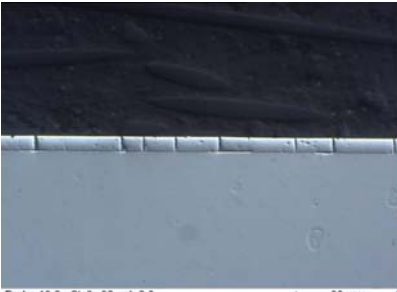
Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
16	längsgeteilte, stark knospige, zerklüftete, ungleichmäßige Schicht, zum Rand ansteigend		16,19	
42	punktuell beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		23,32	
36	punktuell beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		23,45	
32	keine Schicht		23,80	
3	an einzelnen Stellen hauchdünne Schicht, Ausmessen nicht möglich		23,81	
28	an einzelnen Stellen hauchdünne Schicht, Ausmessen nicht möglich		29,18	
6a	dünne, kompakte, unterbrochen Schicht mit starken Dickschwankungen	2,1	29,19	 <p>Probe 18.4 - Stelle 6a - pH 2.4</p> <p>80 μm</p>

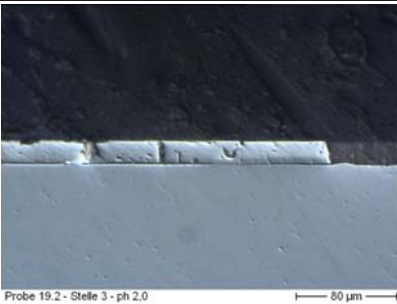

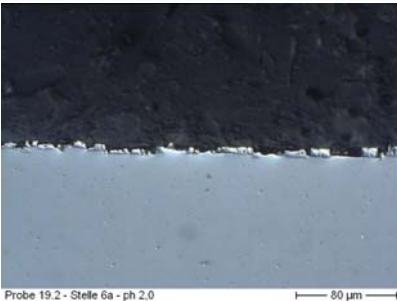
Versuchsreihe 11

Proben bei pH 2,0

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	keine Schicht		9,37	
11	keine Schicht		9,37	


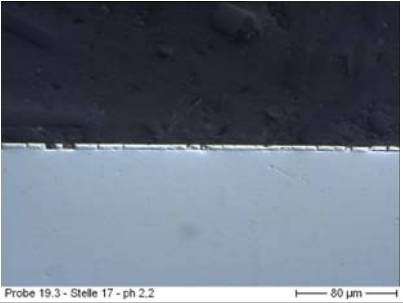
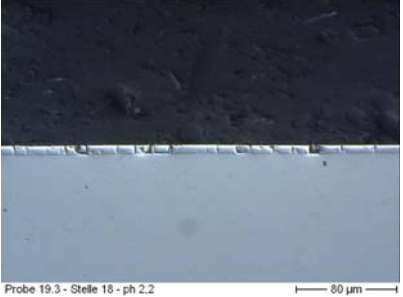
Anhang

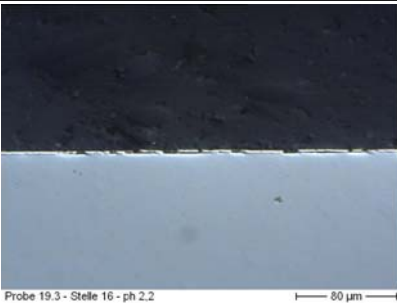
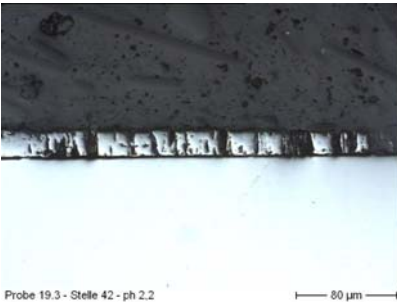

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
39	keine Schicht		14,17	
17	keine Schicht		15,34	
18	keine Schicht		16,19	
16	keine Schicht		16,19	
42	dünne, kompakte, rissige, teils abgelöste Schicht, zum Rand ansteigend	4,5	23,32	3,0
36	dünne, kompakte, rissige, teils abgelöste Schicht, zum Rand ansteigend	2,9	23,45	
32	ansteigende, kompakte, rissige, teils abgelöste Schicht	12,3	23,80	

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
3	Schicht nur stellenweise, rissig, kompakt, teils vom Grundmaterial abgelöst	18,5	23,81	 Probe 19.2 - Stelle 3 - ph 2.0
28	nur teilweise vorhandene Schicht, rissig, kompakt, etwas zerklüftet, zum Rand abfallend	18,9	29,18	 Probe 19.2 - Stelle 28 - ph 2.0
6a	stellenweise Schicht, kompakte, rissige, wie Sägezähne angeordnete Schicht	4,9	29,19	 Probe 19.2 - Stelle 6a - ph 2.0




Proben bei pH 2,2

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
23	punktuell, hauchdünn beginnende Schicht, Ausmessen		9,37	

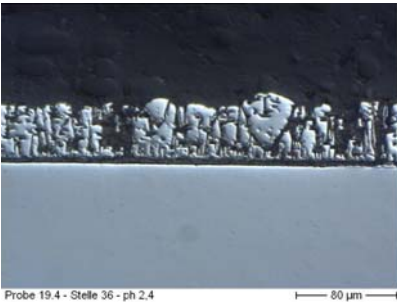
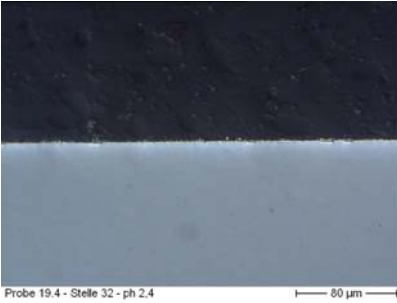

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
	nicht möglich			
11	punktuell, hauchdünn beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich		9,37	
39	kompakte, rissige, teils abgelöste Schicht	8,5	14,17	 <p>Probe 19.3 - Stelle 39 - pH 2.2</p>
17	rissige, kompakte, unterbrochene, leicht löchrige Schicht, zum Rand hin ansteigend, teils abgelöst	4,5	15,34	 <p>Probe 19.3 - Stelle 17 - pH 2.2</p>
18	rissige, kompakte, unterbrochene, leicht löchrige Schicht, zum Rand hin ansteigend	7	16,19	 <p>Probe 19.3 - Stelle 18 - pH 2.2</p>

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in A/dm^2	Stromausbeute in %
16	dünne, rissige, kompakte, unterbrochene Schicht, zum Rand hin ansteigend, teils abgelöst	2,9	16,19	 Probe 19.3 - Stelle 16 - ph 2.2
42	rissige, zerklüftete, etwas löchrige Schicht, an wenigen Stellen abgelöst	21,8	23,32	 Probe 19.3 - Stelle 42 - ph 2.2
36	keine Schicht		23,45	
32	knospige, zerklüftete und löchrige Schicht	46,9	23,80	 Probe 19.3 - Stelle 32 - ph 2.2
3	einzelne Stellen Schicht, knospige, rissige, löchrige Schicht	44	23,81	28,6
28	keine Schicht		29,18	
6a	keine Schicht		29,19	

Proben bei pH 2,4

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in a/dm^2	Stromausbeute in %
23	bereichsweise kompakte Schicht, rissig, etwas löchrig, teilweise abgelöst	4,9	9,37	 <p>Probe 19.4 - Stelle 23 - ph 2.4 80 μm</p>
11	Schicht sehr dünn, nur punktuell, Knospenbildung	2,5	9,37	4,1
39	Schicht kompakt, rissig, längsgeteilt und zerklüftet	24,3	14,17	 <p>Probe 19.4 - Stelle 39 - 2.4 80 μm</p>
17	mit dünner Schicht beginnendes Wachstum, dann stark zerklüftet und knospig	18,5	15,34	 <p>Probe 19.4 - Stelle 17 - ph 2.4 80 μm</p>
18	stellenweise beginnendes Wachstum einer dünnen Schicht		16,19	0,0

Anhang

Stelle Nr.	Beurteilung	Schichtdicke in μm	Stromstärke in a/dm^2	Stromausbeute in %
16	keine Schicht		16,19	0,0
42	keine Schicht		23,32	0,0
36	knospige, stark zerklüftete, teils löchrige und längegeteilte Schicht	49,3	23,45	
32	stellenweise Schicht aber sehr dünn	1,2	23,80	
3	An einzelnen Stellen beginnende Schicht, Ausmessen nicht möglich.		23,81	0,0
28	stellenweises Schichtwachstum, kompakt, teils rissige Schicht	2,5	29,18	

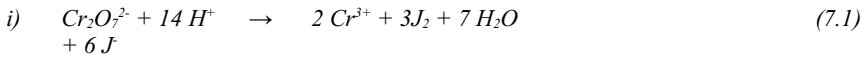
7.2 Analyseanweisungen

7.2.1 Analyse von Chrom^(gesamt)

Zur Analyse der Menge von Chrom im Elektrolyt kommt ein Titrationsverfahren zum Einsatz. Dazu wird dem zu untersuchenden Chromelektrolyt eine 1-ml-Probe entnommen und diese, bei ca. 40 g/l Chrom gesamt 1:10 verdünnt. Dann werden in 3 ml der Verdünnung zuerst 30 ml 300 g/l Kaliumhydroxidlösung $[KOH]$ und dann 5 ml 30 %-iger Wasserstoffperoxidlösung $[H_2O_2]$ zugesetzt.

Dadurch oxidiert das in der Probe enthaltene Chrom(III) zu Chrom(VI). Die Lösung muss dann für mindestens 45 Minuten bei 80 °C erhitzt werden, bis das noch enthaltene Wasserstoffperoxid vollständig zersetzt ist. Der abgekühlten Lösung werden ca. 80 ml destilliertes Wasser und 10 ml 1:1 verdünnte Schwefelsäure $[H_2SO_4]$ zugegeben. Dann werden 1,5 g Kaliumjodid $[KI]$ zugesetzt und die ganze Lösung für ca. 5 min gerührt.

Die so vorbereitete Probe wird dann mithilfe eines Titrationsautomaten (Titroprocessor 650 Fa. Metrom) titriert. Dazu gibt der Titroprocessor 0,1 Molare Natriumthiosulfatlösung $[Na_2S_2O_3]$ in die vorbereiteten Lösung und misst gleichzeitig das sich verändernde Potenzial an mit einer Platinelektrode. Das in der Probe enthaltene Chrom(VI) oxidiert das zugegebene Jod nach Formel 7.1 *i*) und wird zu Chrom(III). In einer Rücktitration oxidiert sich das Jod das Natriumthiosulfat nach *ii*). Aus dem Verbrauch von Natriumthiosulfat kann dann nach *iii*) die Masse des im Elektrolyt enthaltenen Chroms berechnet werden.



$$iii) \quad Cr_{(gesamt)} = a * b * 1/3 * c * (d/e)$$

a = Verbrauch der Natriumthiosulfatlösung in L

b = Konzentration Natriumthiosulfatlösung in mol/l

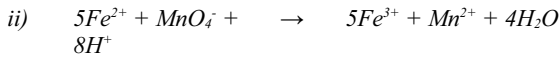
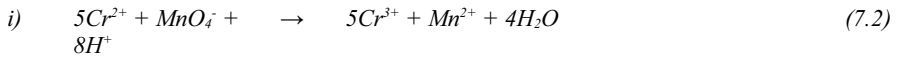
c = Molekulargewicht von Chrom

d = Titer der Natriumthiosulfatlösung

e = Eingesetztes Probenvolumen in L

7.2.2 Analyse von Chrom(II)

Die Analyse des Chrom(II) Gehalts im Elektrolyt gestaltete sich in vielerlei Hinsicht als aufwendig. Bei Chrom mit der Oxidationsstufe ⁽²⁺⁾ handelt es sich um eine Oxidationsstufe, die eine sehr große Neigung dazu hat, wieder nach Chrom(III) zu oxidieren. Die Probenentnahme und die anschließende Analyse muss unmittelbar nacheinander erfolgen. Es ist nicht möglich, Badproben aus dem Elektrolyt zu entnehmen, und diese dann zu einem späteren Zeitpunkt zu analysieren. Es wird eine Lösung angesetzt bestehend aus: 7,5 ml von 250 ml/l konzentrierte Schwefelsäure $[H_2SO_4]$; 7,5 ml von 250 ml/l konz. Phosphorsäure $[H_3PO_4]$ und 10 ml 0,02 mol/l Kaliumpermanganat $[KMnO_4]$. Dieser Lösung werden 1 ml des zu analysierenden Chromelektrolyt zugegeben. Die so vorbereitete Probe wird dann ebenfalls mit dem Titrationsautomaten (Titroprocessor 650 Fa. Metrom) titriert. Dazu wird der vorbereiteten Lösung 0,1 mol/l Ammoniumeisen(II)-Sulfatlösung zugegeben und das Potenzial an einer kombinierten Platinelektrode gemessen. Das in der Probe enthaltene Chrom(II) reduziert das zuvor zugegebene Kaliumpermanganat $[KMnO_4]$ nach Fehler: Referenz nicht gefunden *i*). Durch die Zugabe von Ammoniumeisen(II)-Sulfatlösung wird auch das restliche in der Probe enthaltene Kaliumpermanganat $[KMnO_4]$ reduziert siehe *ii*). Aus dem Verbrauch von Ammoniumeisen(II)-Sulfat kann dann nach *iii*) die Masse des im Elektrolyt enthaltenen Chrom(II) berechnet werden.



$$ii) \quad Cr^{(2+)} = ((a * b) - (c * d)) * (e / f)$$

a = Konzentration der Kaliumpermanganat-Lösung in mol/l

b = Menge der Kaliumpermanganat-Lösung in L

c = Konzentration der Ammoniumeisen(II)-Sulfat-Lösung in mol/l

d = Verbrauch der Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung in L

e = Molekulargewicht von Chrom in g/mol

f = Eingesetztes Probenvolumen in L

7.3 Parameter zur Röntgenbeugung

7.3.1 Texturgradberechnung

XRD-Untersuchung von Cr-Schichten nach der Bragg-Brentano Methode

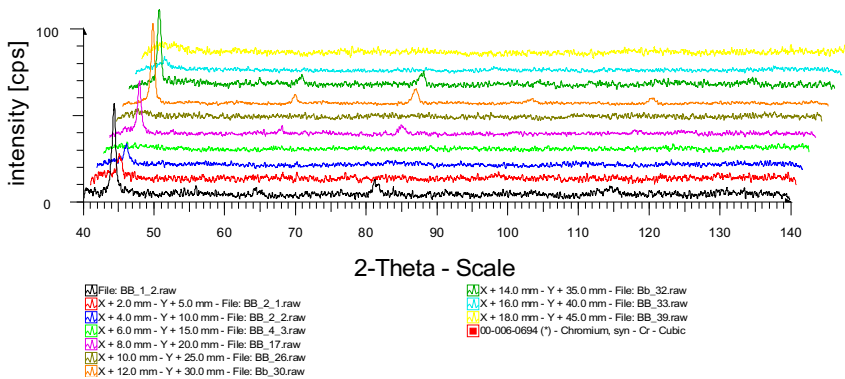


Abb. 83: Untersuchung der Chromschichten nach der Bragg-Brentano Methode

Messwerte zu den Proben:

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The-ta °	Angstrom	2-The-ta °	2-The-ta °		
1.2.	110	77.4	71.5	44.41	2.0384	0.5620	0.6030	0.72	1.79
	200	11.1	6.8	64.60	1.4416	0.6520	0.5930	0.42	1.05
	211	14.8	10.8	82.08	1.1732	1.0120	1.5310	0.36	0.90
	220	7.4	2.6	98.32	1.0182	2.4900	0.5840	0.14	0.36
	310	8.1	4.1	115.31	0.9118	2.4930	1.5220	0.20	0.51
	222	7.5	3.3	135.72	0.8316	2.6100	0.3810	0.56	1.39
								2.40	6.00

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The-ta °	Angstrom	2-The-ta °	2-The-ta °		
2.1.	110	14.5	7.3	44.74	2.0240	1.2880	0.7060	0.07	0.04
	200	15.9	9.2	64.64	1.4408	0.4430	0.1410	0.58	0.29
	211	10.2	5.8	82.03	1.1737	1.3200	0.8670	0.19	0.10
	220	11.6	4.8	97.93	1.0212	0.9330	0.5660	0.27	0.14
	310	9.8	5.6	115.94	0.9086	0.5960	0.6690	0.28	0.14
	222	68.0	62.0	136.01	0.8308	2.7580	3.2150	10.33	5.29
								11.72	6.00

Anhang

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The-ta °	Angstrom	2-The-ta °	2-The-ta °		
2.2.	110	9.0	5.0	44.11	2.0512	1.6170	0.5380	0.05	0.07
	200	11.5	8.0	64.75	1.4387	1.4140	1.5730	0.50	0.73
	211	8.8	4.8	81.63	1.1785	1.1880	0.5490	0.16	0.24
	220	6.9	3.2	100.04	1.0053	1.9700	1.1100	0.18	0.26
	310	7.0	2.4	115.53	0.9107	0.4350	0.2600	0.12	0.18
	222	23.8	18.5	135.96	0.8309	3.2150	3.2030	3.08	4.52
								4.09	6.00

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The-ta °	Angstrom	2-The-ta °	2-The-ta °		
4.3.	110	10.9	5.4	44.04	2.0546	1.5370	1.1370	0.05	0.04
	200	16.3	11.5	65.06	1.4325	1.7170	1.3300	0.72	0.59
	211	11.3	6.9	82.24	1.1713	0.7280	0.7450	0.23	0.19
	220	9.1	3.8	98.07	1.0201	1.1710	0.5930	0.21	0.17
	310	6.9	0.8	115.68	0.9099	0.4350	2.3410	0.04	0.03
	222	39.8	36.3	135.97	0.8309	3.2750	3.3630	6.05	4.97
								7.30	6.00

Anhang

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The-ta °	Angstrom	2-The-ta °	2-The-ta °		
17	110	13.8	4.8	44.55	2.0321	0.1130	0.6970	0.05	0.03
	200	15.9	9.4	64.86	1.4363	0.8040	0.7440	0.59	0.38
	211	9.3	5.3	82.08	1.1731	0.8870	0.5570	0.18	0.11
	220	9.9	4.9	98.90	1.0138	1.1710	0.1280	0.27	0.17
	310	9.1	3.6	115.68	0.9099	0.7560	0.2820	0.18	0.12
	222	55.1	48.5	136.20	0.8302	2.6830	2.9640	8.08	5.19
								9.35	6.00

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The-ta °	Angstrom	2-The-ta °	2-The-ta °		
26	110	115.0	112.0	44.40	2.0386	0.5190	0.6440	1.12	1.90
	200	18.4	11.9	64.53	1.4429	0.4910	0.4400	0.74	1.26
	211	23.3	16.1	82.08	1.1732	0.7960	0.8740	0.54	0.91
	220	9.6	4.8	98.90	1.0138	0.7220	0.8560	0.27	0.45
	310	12.6	5.0	115.49	0.9108	1.2790	0.4740	0.25	0.42
	222	9.8	3.8	136.24	0.8301	1.2300	0.5140	0.63	1.06
								3.54	6.00

Anhang

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The-ta °	Angstrom	2-The-ta °	2-The-ta °		
30	110	10.5	4.0	43.83	2.0637	1.1620	0.3400	0.04	0.03
	200	13.7	8.5	65.01	1.4335	0.7940	0.9040	0.53	0.35
	211	8.3	1.9	81.62	1.1786	1.0980	0.4010	0.06	0.04
	220	8.8	2.9	97.52	1.0244	0.9390	0.2400	0.16	0.10
	310	10.1	3.9	116.26	0.9070	1.1680	0.7530	0.20	0.13
	222	56.5	49.5	136.38	0.8297	2.7460	2.9610	8.25	5.36
								9.24	6.00

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The-ta °	Angstrom	2-The-ta °	2-The-ta °		
32	110	10.6	2.5	46.11	1.9672	1.0520	3.1570	0.03	0.03
	200	14.2	8.4	64.92	1.4352	0.9520	0.8950	0.53	0.58
	211	8.6	3.5	81.40	1.1812	0.8920	0.5090	0.12	0.13
	220	7.4	2.9	99.47	1.0095	1.1450	0.5800	0.16	0.18
	310	6.8	2.7	116.21	0.9073	1.1680	0.4150	0.13	0.15
	222	35.7	27.0	135.76	0.8315	2.8120	2.6430	4.50	4.94
								5.46	6.00

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The- ta °	Angst- rom	2-The- ta °	2-The- ta °		
33	110	26.7	22.2	44.52	2.0333	0.6980	0.6890	0.22	0.78
	200	12.0	6.9	64.91	1.4355	0.4950	0.5440	0.43	1.51
	211	15.5	7.7	82.00	1.1742	0.8910	0.9780	0.26	0.90
	220	8.5	4.4	99.00	1.0130	1.0530	0.8610	0.25	0.86
	310	9.4	4.5	116.05	0.9081	1.9110	1.6090	0.23	0.79
	222	2.3	2.0	135.69	0.8317	1.1670	0.1960	0.33	1.16
								1.71	6.00

Sample	Interferenz	Max Int.	Net Height	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWH M	I. Breadth		TC
Name		Cps	Cps	2-The- ta °	Angst- rom	2-The- ta °	2-The- ta °		
39	110	63.7	57.9	44.38	2.0397	0.7700	0.9580	0.58	1.23
	200	17.8	12.8	64.50	1.4436	0.2570	0.4490	0.80	1.70
	211	16.8	12.2	81.70	1.1777	1.3880	2.1220	0.41	0.86
	220	10.4	4.5	98.27	1.0186	0.6420	0.5370	0.25	0.53
	310	10.2	2.9	114.57	0.9155	1.5430	0.1100	0.14	0.30
	222	7.5	3.9	135.14	0.8333	1.1940	0.8040	0.65	1.38
								2.83	6.00

7.3.2 Röntgenografische Spannungsmessung an Cr beschichteten zylindrischen Stahlproben

Angaben zur durchgeführten Spannungsmessung

Datum: 14.02.2008

Messung: Bestimmung der makroskopischen Eigenspannung

Anhang

Meßgerät: Röntgendiffraktometer D5000 mit offener Eulerwiege
Strahlung: Cu-K α , Ni-gefiltert
Wellenlänge: 0,154708 nm

Methode zur σ -Berechnung: Gleitendes Gravitationszentrum

Korrekturen:

Absorptionskorrektur

Untergrundabzug

PL-Korrekturen

Peak-Glättung

K-alpha 2 – Trennung (Faktor: 0,5093)

Interferenz: (211) Cr

Interferenzintervall für Unter-

Grund- und Berechnungsmethode: 80,25° - 83,15°

Spannungskomponente 3: $\sigma_{33} = 0$

E-Modul (211) 268000 MPa

Poisson-Konstante ν : 0,21

Röntgenograph. Konstante S1: -7,8358 E-7 mm²/N

Röntgenograph. Konstante 1/2S2: 4,5149 E-6 mm²/N

Spannungswerte der unersuchten Proben

Probe 1.2.

Average Gravity -599 +/- 30

Probe 2.1

Average Gravity -696 +/- 61

Probe 2.2.

Average Gravity 86 +/- 53

Probe 4.3.

Average Gravity -63 +/- 79

Probe 17

Average Gravity -832 +/- 135

Probe 26

Average Gravity 20 +/- 26

Probe 30

Average Gravity -470 +/- 58

Probe 32

Average Gravity -563 +/- 40

Probe 33

Average Gravity 101 +/- 80

Probe 39

Average Gravity -118 +/- 80

8. Literaturverzeichnis

8.1 Literatur zur Marktstudie

- [1] Firma Atotech: Technisches Datenblatt Atotech Trichrome Plus. Version 3, S. 1-17, Stand 2004 - Atotech Deutschland GmbH
- [2] Firma Atotech b: Technisches Datenblatt Atotech Trichrome Smoke, Version 1, S. 1-17, - Atotech Deutschland GmbH
- [3] Firma Atotech c: Atotech Global - GMF - Wear Resistant Coatings - Hard Chromium, http://www.atotech.com/start.php3?cl_my_id=845962
16.10.2007
- [4] Firma Coventya: Coventya the friendly expert in electroplating and surface finishing over five continents. Specialty chemicals for metallization of metal and plastics,
<http://www.coventya.com/index.php?pid=215&a=2&b=1&c=1&d=3>
18.10.2007
- [5] Firma Coventya: Technisches Datenblatt Coventya, Chrome 300 dekoratives 3-wertiges Glanzchromverfahren , S. 1-22, - COVENTYA Compagnie Internationale de Galvanoplastie - CIGAL Holding of the Coventya Group 51
- [6] Firma Coventya: Sicherheitsdatenblatt Coventya, Chrome 300 CONC, S. 1, Stand 2005 - COVENTYA Compagnie Internationale de Galvanoplastie - CIGAL Holding of the Coventya Group 51
- [7] Firma Coventya: Sicherheitsdatenblatt Coventya, Chrome 300 SALI, S. 1; Stand 2005 - COVENTYA Compagnie Internationale de Galvanoplastie - CIGAL Holding of the Coventya Group 51
- [8] Firma Coventya: Sicherheitsdatenblatt Coventya, Chrome 300 CPLX, S. 1, Stand 2005 - COVENTYA Compagnie Internationale de Galvanoplastie - CIGAL Holding of the Coventya Group 51
- [9] Firma Enthone: Cookson Electronics: Enthone
<http://www.enthone.com/decorative/index.aspx?TradeNames=4>
18.10.2007

Literaturverzeichnis

- [10] Firma Enthone: Technisches Datenblatt Cookson Electronics Enthone, Tricolyte IV Trivalent Chromium Process, S. 1-8, Stand 2005 - Enthone
- [11] Firma Enthone: Sicherheitsdatenblatt Cookson Electronics Enthone, Tricolyte Additive CR, S. 3, Stand 2005 - Enthone
- [12] Firma Enthone: Sicherheitsdatenblatt Cookson Electronics Enthone, Tricolyte Acetic Acid Special, S. 1, Stand 2005 - Enthone
- [13] Firma MacDermid: Mac Dermid Industrial Solutions
<http://www.macdermid.com/industrial/hardchromecoatings.html>
Stand 17.10.2007
- [14] Firma MacDermid: Technisches Datenblatt Mac Dermid Inc., Envirochrome Dekoratives III-wertiges Chrombad, S. 1-8, Stand 2003 - MacDermid
- [15] Firma MacDermid: Sicherheitsdatenblatt Mac Dermid Inc., Envirochrome Part 1, S. 1, Stand 2004 - MacDermid
- [16] Firma MacDermid: Technisches Datenblatt Mac Dermid Inc., TriMac3 Dreiwertiges Hochleistungsglanzchrombad IS 187243, S. 1-7, Stand 2007 - MacDermid
- [17] Firma MacDermid: Sicherheitsdatenblatt Mac Dermid Inc., TriMac3 PART 1 XD7242, S. 1, Stand 2005 - MacDermid
- [18] Firma MacDermid: Sicherheitsdatenblatt Mac Dermid Inc., TriMac3 PART 3 XD7246, S. 1, Stand 2005 - MacDermid
- [19] Firma PPS: Plating Process Systems - Metal Finishing Processes
<http://www.platingprocess.com/products.aspx>
19.10.2007
- [20] Firma PPS: Technisches Datenblatt PPS, TVC Operating Information - Trivalent Chromium Plating Process, S. 1-7, Stand 2007 - Plating Process Systems

- [21] Firma PPS: Technisches Datenblatt PPS, TryOnix Operating Information - Black Trivalent Chromium Plating Process, S. 1-7, Stand 2007 - Plating Process Systems
- [22] Firma SurTec: SurTec-Katalog - Galvanotechnik <http://www.surtec.com/Kataloge/Galvanotechnik.html> 19.10.2007
- [23] Firma Surtec: Technisches Datenblatt SurTec, Surtec 876 Dreiwertiges Glanzchromverfahren, S. 1-10, Stand 2007 - SurTec Deutschland GmbH
- [24] Firma Surtec: Sicherheitsdatenblatt SurTec, Surtec 876 M, S. 1, Stand 2006 - SurTec Deutschland GmbH
- [25] Firma Surtec: Sicherheitsdatenblatt SurTec, Surtec 876 I, S. 1, Stand 2006 - SurTec Deutschland GmbH

8.2 Literatur in Dissertationsschrift

- [AITIO 01] Aitio A.: Health effects of occupational exposures in chrome plating. In: ICDA - Publications - Health & Environment, The Chromium File (2001), Nr. 7, Verfügbar unter: <http://www.icdachromium.com/pdf/publications/crfile7dec01.htm> 15.4.2008
- [ARSLAN 97] Arslan C.; DUBY P: The anodic oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in a laboratory-scale chromium electrowinning cell. In: Hydrometallurgy 46 (1997), Nr. 3, S. 1-11
- [ATOTECH 04a] Atotech: Gebrauchsanleitung Trichrome(R) Smoke, Stand 2004 - Atotech Deutschland GmbH
- [ATOTECH 04b] Atotech: Gebrauchsanleitung Trichrome(R) Plus, Stand 2004 - Atotech Deutschland GmbH

- [BAOSONG 06a] Baosong L.; An L.; Fuxing G.: Preparation and characterisation of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex.
In: Surface & Coatings Technology 201 (2006), Nr 6, S. 2578-2586
- [BAOSONG 06b] Baosong L.; An L.; Fuxing G.: Improvement of stability of trivalent chromium electroplating of Ti based IrO + TaO coating anodes.
In: Rare Metals 25 (2006), Nr. 6, Suppl. 1, S. 645-649
- [BARCLAY 70] Barclay D., Passeron E.: Multiple-Ligand Bridging by Thiocyanate in the Electrochemical Oxidation of Chrom(II) at Mercury Electrodes.
In: Inorganic Chemistry 9 (1970), Nr. 5, S. 1024-1030
- [BARNES 77] Barnes C., House J. R.: Development of a Wholly aqueous, Wholly inorganic trivalent chromium plating Process.
In: Transactions of the Institut of Metal Finishing 55 (1977), S. 73-77
- [BESTETTI 02] Bestetti M., et. Al.: A Comparison of Alternatives to Chrom(VI) Electrodeposition: Cr(III), Co-W-P and Ni-P/B4C Composites. In: Artikel (2002), Nr. S. 1-15
- [BECQUEREL 43] Becquerel, A. C.: Éléments d'électro-chimie appliquée aux sciences naturelles et aux arts.
Paris: Didot, 1843
- [BENABEN 02] Banaben P.: Hard thick trivalent chromium electrolytic Process. Coating Forum 2002: Advanced Coatings against Corrosion and Wear 9.10.2002 - Nice, France, S. 1-8
- [BENABEN 89] Benaben P.: Thick, Hard Electrodeposits from trivalent chromium Bath. In: Plating and Surface Finishing 76 (1989), Nr. 11, S. 60-63
- [BROWN 88] Brown T.; LeMay H. E.: Chemie Ein Lehrbuch für alle Naturwissenschaftler. Weinheim: VCH, 1988,
- [BÜCHEL 98] Büchel K. H.; Moretto H.-H., Woditsch P.: Industrielle Anorganische Chemie. 3. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 1999
- [CH 644157 A5] Schutzrecht CH 644157A5 (13.07.1984), International Business Machines Corporation, 26.10.1979

- [CHRISHOLM 85] Chrisholm C.; El-Sharif M.: Chromium-Nickel codeposits from dimethylformamide baths containing 10 percent water.
In: *Plating and Surface Finishing* 72 (1985), Nr. 10, S. 82-84
- [CZAKO-NAGY 94] Czako-Nagy I.; El-Sharif M.; Vertes A.: Studies of Elektrodeposited Chromium-Cobalt Alloy Coatings by Emission Co-57 Mössbauer Spectroskopie. In: *Electrochimica Acta* 39 (1994), Nr. 6, S. 801-805
- [DATTA 82] John Datta: Chrom(III)-Bäder: Grundlagen für die Entwicklung, Eigenschaften, Abscheidemechanismen.
In: *Galvanotechnik* 72 (1982), Nr. 2, S. 106-110
- [DATTA 83] J. Datta: Untersuchung über dekorative Verchromungsbäder auf Basis von dreiwertigem Chrom. Aachen, Techn. Hochschule, Diss., 1983
- [DE 2550615] Schutzrecht DE 2550615 (18.05.1977), International Lead Zinc Research Organization Inc., 11.11.1975
- [DE 60020942.3] Schutzrecht DE 60020942 (11.05.2006), Scionix Ltd., London, 23.03.2003
- [DE 60109182] Schutzrecht DE 60109182 (02.02.2006), Scionix Ltd., 26.09.2001
- [DE 69607782] Schutzrecht DE 69607782 (31.08.2000), Atotech USA INC (US), 24.05.1996
- [DETTNER 66] Bilfinger R., Dettner, H. W.: 17.05 Chrom.
In: Dettner, H. W., Elze J.: *Handbuch der Galvanotechnik. Band II. Verfahren für die galvanische und stromlose Metallabscheidung*, München: Hanser, 1963, S. 148
- [DRP 225769] Schutzrecht DE225769 (13.05.1909), Salzer, F.
- [DUAN 95] Duan S.; et. Al.: Hard Chromium Plating from a Trivalent laing Bath.
In: *Plating and Surface Finishing* 82 (1995), Nr. 6, S. 84-86
- [E 32610 B] Schutzrecht GB 32610 B (26.09.1988), International Business Machines Corporation, 11.11.1982
- [EDIGARYAN 01] Edigaryan A.A.; et. al.: Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates. In: *Electrochimica Acta* 47 (2002), Nr. 17 S. 2775-2786

Literaturverzeichnis

- [EL-SHARIF 88] El-Sharif M.; Watson A.; Chisholm C.: The sustained deposition of thick coatings. In: Transactions of the Institute of Metal Finishing 66 (1988), S. 34-40
- [EL-SHARIF 95] El-Sahrif M.: Environmentally acceptable process for electrodeposition of hard chromium from chromium(III) electrolyte. In: Transactions of the Institute of Metal Finishing 73 (1994), Nr. 1, S. 19-25
- [EL-SHARIF 99] El-Sahrif M.: Electrodeposition of thick chromium coatings from an environmentally acceptable chromium (III)-glycine complex. In: Transactions of the Institute of Metal Finishing 77 (1999), Nr. 4, S. 139-144
- [Elsyca 08] Fa. Elsyca VM:
Elsyca - Electrochemical modelling > Our Products > Software,
<http://www.elsyca.com/OurProducts/Software/tabid/3758/Default.aspx>
x. 14.1.2008
- [FORST 93] Forst D.; Kolb M.; Roßwag H.: Chemie für Ingenieure.
1. Aufl. Düsseldorf: VDI-Verl, 1993
- [GADOW 00] Gadow R., Killinger A.: Moderne Werkstoffe, Kontakt & Studium,
Renningen: expert-Verlag, 2000
- [GAIDA 96] Gaida B.; Aßmann K.: Technologie der Galvanotechnik.
1. Aufl. Saulgau: Leuze, 1996
- [GB 697,225] Schutzrecht GB 697,225 (16.09.1953), Icx J. J. G., 20.3.1948
- [GIANELOS 82] Gianelos L.: Trivalent Chromium Plating.
In: Plating and Surface Finishing 6a (1982), Nr. 3, S. 30-33
- [GLOCKER 85] Glocker R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen.
Unveränd. Nachdr. d. 5., erw. Aufl. Berlin : Springer, 1985
- [HOLLEMANN 07] Hollemann A.; Wiberg E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie.
102., stark umgearb. u. verb. Aufl.,
Berlin : de Gruyter, 2007
- [HORSTHEMKE 01] Horsthemke H.; Mühle A.: Chrom(III) und Chrom(VI) im Gleichgewicht. In: mo 55 (2001), Nr. 11, S. 21-23

- [IARC 89] International Agency for Research on Cancer (IARC): Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Nr. 47. Some organic solvents, resin monomers and related compounds, pigments and occupational exposures in paint manufacture and painting. Lyon, France: WHO, International Agency for Research on Cancer (IARC), 1989
- [IARC 90] International Agency for Research on Cancer (IARC): Chromium, Nickel and Welding: Summary of Data Reported an Evaluation. 1990, (IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49)
- [KASPER 33] Kasper C.: The deposition of chromium from solutions of chromic and chromous salts.
In: journal of Research of National bureau of Standards 11 (1933), S. 515
- [KODAMA 61] Kodama Y.: Versuche zur elektrolytischen Gewinnung des metallischen Chroms aus Ammoniumchromalaunlösungen.
In: Elektrische Fachzeitschrift für die sozialistische Elektroindustrie 15 (1961), Nr. 8, S. 237-242
- [KRISCHNER 90] Krischner, H.: Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse. 4. Aufl. Braunschweig: Vieweg, 1990
- [KUZNETSOV 01] Kuznetsov V.; Vinokurov E. G.; Kudryavtsev V. N.: Kinetics of electroreduction of Chrom(III)-Ions in sulfate solutions.
In: Russian Journal of Electrochemistry 37 (2001), Nr. 7, S. 699-703
- [KUZMANN 02] Kuzmann E.; Stichleitner S.; El-Sharif M.; Chrisholm C. U.: Moessbauer Investigation of Electrodeposited Sn-Zn, Sn-Cr, Sn-Cr-Zn. In: Hyperfine Interactions 141-142 (2002), Nr. 1-4, S. 425-433
- [LAUSMANN 06] Lausmann G.; Unruh J. N.: Die galvanische Verchromung. 2. Aufl. Bad Saulgau : Leuze, 2006,
- [LLOYD 46] Lloyd R. R., et. al.: The Electrowinning of Chromium from trivalent Salt Solution. A paper presented at the 89. General meeting at Birmingham, Al, 13.4.1946
- [LLOYD 47] Lloyd R. R.: Problems in Cell Design for Electrolytic Chromium.
In: Engineering and Mining Journal 148 (1947), S. 95-97

- [LLOYD 48] Lloyd R. R., et al.: Pilot plant production of electrolytic Chromium. In: Journal of the electrochemical Society 94 (1948), S. 122-138
- [LLOYD 50] Lloyd R. R., et al.: Improvements in the Electrowinning of Chromium. In: Journal of the electrochemical Society 97 (1950), S. 227-234
- [MC DOUGALL 98] Mc Dougall J, El-Sharif S.: Chromium electrodeposition using a chromium(III) glycine complex. In: Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998), Nr. 9, S. 929-934
- [MERCK 06] Fa. Merck: Sicherheitsdatenblatt CAS-Nr: 56-40-6. Stand 2008 - Merck KGaA
- [METZNER 08] Metzner M.: Korrelation der Verfahrensparameter und des festkörperphysikalischen Aufbaus sowie der makroskopischen Eigenschaften elektrolytisch generierter Chromsysteme. Technische Universität Ilmenau, Diss., 2008
- [NURMINEN 06] Nurminen M.: Human carcinogenicity Risk Assessment of Metallic Chromium and Trivalent Chromium. Verfügbar unter: http://www.icdachromium.com/pdf/publications/8909_CHROMIUM_ICDA_N_14.pdf 15.4.2008
- [OHLROGGE 06] Ohlrogge K.; Ebert K.: Membranen- Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen. 1. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 2006
- [PARAMANOV 94] Paramanov V.A. et al.: Chrome plated steel production by harmless electrolytes. In: Salimov, A. (Hrsg.): International Conference 21st Century Steel Industry of Russia and CIS, June 6-10, 1994, Moscow. Bd.5. Moscow: Metallurgiya, 1994, S. 19-21
- [POURBAIX 66] Deltombe E.; Zoubov N.; Pourbaix M.: Chromium. In: Pourbaix M. (Hrsg.): Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions Equilibria. Oxford Pergamon Press 1966, S. 257-271

- [RAU 82] Gefunden durch eine Suchanfrage an das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) Cambridge, UK. Suche nach Ammino-Metallverbindungen, gefunden am 16.10.2006. Verweis auf V.G.Rau, V.I.Bondar, V.V.Ilyukhin, Yu.T.Struchkov, N.V.Belov: hexakis(Urea)-chromium bis (dinitro-bis(dimethylglyoximato)-cobalt) triiodidechloride hydrate. In: Dokl.Akad.Nauk SSSR(Russ.) (1982)
- [RAUTENBACH 97] Rautenbach R.: Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 1. Aufl., Berlin Heidelberg: Springer, 1997
- [REMPFER 04] Rempfer N.; Lerner H.-W.; Bolte M.: The ammonium chromium(III) alum - $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
In: Acta Crystallographica Section E 60 (2004), Nr. 7, S 80-81
- [RENZ 01] Renz R.P., et. Al.: Effects of Bath Chemistry, Solution Hydrodynamics, and Electrical Mediation on Trivalent Chromium Plating. In: AESF (Hrsg.): Sur/Fin 2001, June 25-28, Nashville, USA (2001), Orlando : AESF, getr. z.
- [ROUSSEAU 02] Rousseau A.; Benaben P.: Electrochemical Study of a Trivalent chromium Bath for Compositionally Modulated Multilayer Application. In: Metal Finishing 100 (2002), Nr. 2, S. 92-97
- [ROUSSEAU 99] Rousseau A.; Benaben P.: Single-bath Electrodeposition of Chromium-Nickel Compositionally Modulated Multilayers From a Trivalent Chromium Bath.
In: Plating & Surface Finishing (1999), Nr. 9, S. 106-110
- [SCHOLTES 90] Scholtes, B.: Grundlagen der röntgenographischen Spannungsmessung an quasiisotropen Vielkristallen. In: Dt. Gesellschaft für Materialkunde (Hrsg.): Röntgenographische Gefügeanalyse: DGM - Fortbildungsseminar, 25. bis 30. November 1990, Binz/Rügen, 1990, getr. z.
- [SNYDER 06] Snyder, D.: Dreiwertige und sechswertige dekorative Chromverfahren im Vergleich.
In: Galvanotechnik 97 (2006), Nr. 5, S. 1117-1121
- [SNYDER 79] Snyder D. L.: A Comparison of the Corrosion Characteristics of Trivalent and Hexavalent Chromium Electrodeposits.
In: Plating and Surface Finishing 66 (1979), Nr. 6, S. 60-65

- [SONG 02] Song Y. B.; Chin D.-T.: Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process.
In: *Electrochimica Acta* 48 (2002), Nr. 4, S. 349-356
- [SPIEß 99] Spieß L.; Teichert G.; Schawohl J.: Orientierungs- und Texturbestimmung; Technische Universität Ilmenau; Praktikumsanleitung. 1999
- [TAKAYA 87] Takaya M.; Matsunga M.; Otaka T.: Hardness of Deposits from Trivalent Chromium Sulfat/Potassium Formate Baths.
In: *Plating and Surface Finishing* 74 (1987), Nr. 6, S. 90-92
- [UK 1431639] Schutzrecht GB 1431639 (14.04.1976), IBM, 11.12.1974
- [UK 1455580] Schutzrecht GB 1455580 (17.11.1976) Albright & Wilson, 13.12.1973
- [UK 1455841] Schutzrecht GB 1455841 (17.11.1976) Albright & Wilson, 26.11.1974
- [UK 1552263] Schutzrecht GB 1552263 (12.09.1979), Intern. Lead Zinc Research Organizacion, 04.03.1977
- [UK 1582711] Schutzrecht GB 1582711 (14.01.1981), IBM, 06.05.1977
- [UK 1596995] Schutzrecht GB 1596995 (03.09.1981) IBM, 14.06.1977
- [UK 1602404] Schutzrecht GB 1602404 (11.11.1981) IBM, 6.4.1978
- [UK 2071151] Schutzrecht GB 2071151 (16.09.1981) IBM, 10.3.1980
- [UK 2093861] Schutzrecht GB 2093861 (08.09.1982) W. Canning Materials Limited, 09.02.1981
- [US 2,470,378] Schutzrecht US 2,470,378 (17.5.1949), Warner M. M.; Blech, H.; 07.06.1944
- [US 2,693,444] Schutzrecht US 2,693,444 (2.11.1954), The battelle Development Corporation, 12.02.1951
- [US 2,766,196] Schutzrecht US 2,766,196 (09.10.1956), Yoshida T., 09.11.1953
- [US 2,801,214] Schutzrecht US 2,801,214 (30.7.1957), Zell M. R., 23.3.1956

Literaturverzeichnis

- [US 2,822,326] Schutzrecht US 2,822,326 (04.02.1958), Rockwell Spring & Axle Co., 22.03.1955
- [US 2,927,066] Schutzrecht US 2,927,066 (01.03.1960), Schaer G. R., 30.12.1955
- [US 2005/0284769] Schutzrecht CN 1993500 (04.07.2007), Kuzmin L., 24.6.2004
- [US 2507475] Schutzrecht US 2507475 (09.05.1950), Crimora Research & Development Corp. 4.2.1946
- [US 3,006,823] Schutzrecht US 3,006,823 (31.10.1961), Chiron Corp., 7.10.1959
- [US 5,294,326] Schutzrecht US 5,294,326 (15.03.1994), Elf Atochem North America Inc. (US), 13.10.1992
- [US EPA 98] Integrated Risk Information System (IRIS), United States Environmental Protection Agency (Hrsg.): Toxicological review of trivalent chromium, 1998. Verfügbar unter <http://www.epa.gov/ncea/iris/toxreviews/0028-tr.pdf> 17.04.2008
- [VOOS 96] Voos B.: Untersuchung zur elektrochemischen Herstellung amorpher Chromschichten aus Chrom(VI)-und Chrom(III)-Elektrolyten. Berlin, Freie Univ., Diss., 1996
- [WESTKÄMPER 07] Westkämper E., Nachhaltige Strategien der Produktion am Standort Deutschland.
In: Erich Zahn (Hrsg.)
Erfolgreich produzieren am Standort Deutschland.
Bonn: Lemmens, 2007, S. 28-47
- [WADE 38] Wade W. H.; Yntema L. F.: The Electrodeposition of Chromium From Trivalent Salt Solution.
In: Journal of the Electrochemical Society. 74 (1938), S. 461-467
- [WATSON 86] Watson A.; Chrisholm C.; El-Sharif M.: The role of chromium(II) and -(VI) in the electrodeposition of chromium-nickel alloys from trivalent chromium-amide electrolytes.
In: Transactions of the Institut of Metal Finishing, 64 (1986), S. 149-153

Literaturverzeichnis

- [WATSON 90] Watson A., et. Al.: The role of chromium(II) catalysed reduction reaction in the sustained deposit of chromium and its alloys.
In: Transactions of the Institute of Metal Finishing 69 (1991), Nr. 1, S. 26-32
- [ZELL 57] Zell M.: Chromium Plating from the Trivalent Bath.
In: Metal Finishing 55 (1957), Nr. 1, S. 57-58