

# **Untersuchungen zum Mechanismus der Abscheidung strukturierter Schichten aus sechswertigen Chrom-Elektrolyten**

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

vorgelegt  
der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Technischen Universität Ilmenau  
von

Dipl.-Ing. Anika Distelrath-Lübeck  
geboren am 10. Januar 1982 in Roth

Gutachter:

apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Christine Jakob (Technische Universität Ilmenau)  
Dr.-Ing. habil. Jürgen Unruh (Technologieberatung Freystadt)  
Dr.-Ing. Steffen Hoppe (Federal-Mogul Burscheid GmbH)

Tag der Einreichung: 10.10.2011

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.04.2012



## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Entstehungsmechanismen strukturierter Hartchromschichten untersucht, die durch ihre einstellbaren tribologischen Eigenschaften für die technische Anwendung interessant sind. Sie entstehen durch Gleichstrom-Abscheidung aus Elektrolyten auf Basis von Chrom(VI)-Oxid, Schwefelsäure und Methansulfonsäure und weisen klar abgegrenzte Bereiche auf, die sich in Schichtaussehen und -dicke unterscheiden.

Der Forschungsstand zur Chromabscheidung aus sechswertigen Elektrolyten und zum chemischen Verhalten der Elektrolytbestandteile wird zunächst umfassend dargestellt, analysiert und bewertet. Als Arbeitshypothese wird daraus abgeleitet, dass eine lokal unterschiedliche Inhibition der Kathodenoberfläche durch die bei der Reduktion entstehenden Kathodenfilme der Grund für die Oberflächenstrukturierung sein könnte.

Im experimentellen Teil erfolgt die Untersuchung des Elektrolytsystems in Hinblick auf Stromdichte, Abscheidungsdauer, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung, den Einfluss der Grundwerkstofftopografie sowie Zusammenhänge zwischen Schichtaussehen und -eigenschaften. Löslichkeit und Zusammensetzung der Kathodenfilme werden untersucht und Elektrolyte mit Hilfe von Stromdichte-Potential-Kurven und galvanostatischen Versuchen charakterisiert. Wesentliche Erkenntnisse sind:

- Die Bildung der Flächenanteile der einzelnen Schichtbereiche hängt linear von der mittleren Stromdichte ab. Hingegen wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Schichtbereiche von einer jeweiligen lokalen Stromdichte bestimmt. Hieraus wird die Existenz einer diskontinuierlichen Stromdichteverteilung auf der Oberfläche abgeleitet.
- Chromsäure und Schwefelsäure wirken bei der Strukturentstehung als Gegenspieler der Methansulfonsäure. Letztere löst die Strukturentstehung aus. Sie führt oft zur Bildung schwerlöslicher Kathodenfilme.
- Es besteht ein starker Zusammenhang zwischen der Art des Kathodenfilms und dem Schichtaussehen. Die Chromabscheidung erfolgt zwischen Kathodenoberfläche und Kathodenfilm. Der zum Schichtaussehen führende Oberflächenzustand stellt sich bei Änderung der Abscheidungsbedingungen während der Abscheidung neu ein.
- Die Kathodenfilme bestehen wahrscheinlich aus polymeren Chrom(III)-Hydroxokomplexen, die als weitere Liganden Chromat, Sulfat und Wasser enthalten.
- Schwefelsäure und Methansulfonsäure beeinflussen unabhängig voneinander die Form der Stromdichte-Potential-Kurve, wobei einem bestimmten Kurvenbereich bei methansulfonsäurehaltigen Elektrolyten die Bildung eines dicken Kathodenfilms zugeordnet werden kann.
- In galvanostatischen Versuchen zeigt sich nach wenigen Sekunden eine Strukturierung der Kathode. Sie erreicht nach etwa einer Minute einen stationären Zustand.

Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese zur Inhibierung durch Kathodenfilme. Aus ihnen wird eine Vorstellung zur Strukturausbildung im Elektrolytsystem Chromsäure – Schwefelsäure – Methansulfonsäure abgeleitet.



## Abstract

In this thesis, the mechanism of formation of structured hard chromium coatings is investigated. Because of their adjustable tribological properties, those coatings are of interest for technical applications. They develop during direct current electrodeposition from electrolytes containing chromium(VI)-oxide, sulphuric acid and methanesulfonic acid and possess well-defined areas distinguished by their optical appearance and coating thickness.

Firstly, the current state of research on chemical behaviour of the electrolyte components and on chromium deposition from hexavalent electrolytes is comprehensively presented, analysed and evaluated. From this it is derived as a working hypothesis that a locally differing inhibition of the cathode surface, caused by cathodic films formed during electroreduction, could be the reason for surface structuring.

In the experimental part, the electrolyte system is investigated in regard to current density, deposition time, temperature and electrolyte composition, the influence of surface topography of the substrate as well as correlations between optical appearance and other properties of the coatings. The solubility and composition of cathodic films are investigated. Electrolytes are characterized by means of current density-potential scans and galvanostatic experiments. Important findings are:

- The surface area of the individual regions of the coating is linearly dependent on mean current density. In contrast, the deposition rate of the coating areas depends on a respective local current density. From this the existence of a discontinuous current density distribution on the surface is derived.
- Chromic acid and sulphuric acid are antagonists of methanesulfonic acid during formation of the structured surface. The latter causes the formation of surface structures. Frequently, its presence leads to the formation of cathodic films of low solubility.
- The type of cathodic film and the appearance of the coating are strongly correlated. Chromium deposition takes place between the cathode surface and the cathodic film. The state of the surface causing the coating appearance adapts to changes in plating conditions during electrodeposition.
- Cathodic films are most likely based on polymeric chromium(III)-hydroxo complexes, with chromate, sulphate and water as additional ligands.
- Sulphuric acid and methanesulfonic acid influence the shape of the current density potential curve independently from each other. The formation of a thick cathodic film can be assigned to a certain region of the curve of methanesulfonic acid containing electrolytes.
- In galvanostatic experiments a surface structure is visible after few seconds. After approximately one minute, a stationary state is reached.

The findings support the hypothesis of locally different inhibition of the cathode surface. A hypothesis on formation of structured chromium deposition in the electrolyte system chromic acid – sulphuric acid – methanesulfonic acid is derived.



## Vorwort

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden während meiner Zeit als Doktorandin bei der Federal-Mogul Burscheid GmbH von Mai 2007 bis Mai 2010 durchgeführt. Das untersuchte Verfahren wurde von Herrn Rudolf Linde und seinen Mitarbeitern bei der Firma Federal-Mogul Burscheid GmbH entwickelt. Bei einigen fehlenden Angaben handelt es sich daher um Betriebsgeheimnisse, die nicht veröffentlicht werden konnten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Rudolf Linde, der das Thema stellte und mich mit seinem großen Wissen zu allen Fragen der Verchromung begleitete. Frau apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Christine Jakob danke ich dafür, dass sie mich für die Bearbeitung des Themas vorschlug, sowie für die fachliche Betreuung während der Bearbeitung der Themenstellung. Auch Prof. Cordt Schmidt danke ich für seine Unterstützung und Bereitschaft zur Diskussion.

Vielen Dank an alle Kollegen von Federal-Mogul in Burscheid und anderswo! Herrn Stefan Dürdoth danke ich für Hilfe bei allen Fragen zur Verchromung, Herrn James Toth und Herrn Suky Singh für die Hilfe bei der Untersuchung der Kathodenfilme, und meinem ehemaligen Kollegen Herrn Dipl.-Ing. Nikolaus Zell für seine Unterstützung bei der Anpassung der Hullzelle an die Anforderungen der Chromabscheidung sowie seine Bereitschaft zu vielen Diskussionen. Herrn Jürgen Kohl, Herrn Ulrich Breidenbach, Frau Beate Stark und Frau Adeline Philipps danke ich für Unterstützung bei den metallographischen Untersuchungen. Herrn Hilario Candido danke ich für die Anfertigung der Stabelektrode und die Herstellung vieler kleiner Rohrabschnitte, Herrn Thomas Dunz für den Prototyp der Einhängeshullzelle.

Herzlichen Dank auch an alle Mitarbeiter der Technischen Universität Ilmenau, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen: Herrn Dipl.-Ing. Jens Schawohl für die Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchung, Herrn Dr.-Ing. Peter Kutzschbach und Herrn Dipl.-Ing. (FH) Mathias Fritz für Unterstützung bei der Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven.

Mein wichtigster Dank gilt meinem Mann für seine Geduld und Unterstützung während der Fertigstellung dieser Arbeit, und meinen Eltern, die mich von klein auf gefördert haben.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Anwendung strukturierter Chromschichten .....	1
1.2	Möglichkeiten zur Abscheidung strukturierter Chromschichten .....	1
1.3	Charakteristika der untersuchten Strukturchromschichten .....	3
1.4	Zielstellung der Arbeit und Vorgehensweise .....	3
<b>2</b>	<b>Stand der Technik der Abscheidung aus Chromatelektrolyten .....</b>	<b>7</b>
2.1	Elektrolytzusammensetzung .....	7
2.1.1	Elektrolytsysteme $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ und $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-MSA}$ .....	7
2.1.2	Eigenschaften und Wirkung der Elektrolytbestandteile .....	8
2.2	Charakteristika der Abscheidung und Schichten aus Chromatelektrolyten ....	14
2.2.1	Kritische Stromdichte .....	15
2.2.2	Stromausbeute .....	15
2.2.3	Streufähigkeit .....	16
2.2.4	Schichtaussehen in Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte .....	18
2.2.5	Zusammenhang zwischen Schichtaussehen und Schichteigenschaften..	21
2.3	Stromdichte-Potential-Kurve .....	22
2.3.1	Sulfat- und fluoridhaltige Elektrolyte .....	22
2.3.2	Sulfonsäurehaltige Elektrolyte .....	25
2.3.3	Zusammenfassung.....	25
2.4	Kathodenfilme bei der Chromabscheidung.....	26
2.4.1	Entstehung .....	26
2.4.2	Zusammensetzung der Kathodenfilme .....	27
2.4.3	Funktion des Kathodenfilms .....	29
2.5	Theorien zum Mechanismus der Chromabscheidung .....	31
2.6	Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte der Chromabscheidung.....	33
<b>3</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>35</b>
3.1	Elektrolytansatz.....	35
3.2	Hullzellen-Versuche und Beschichtung von Flachproben .....	35
3.3	Beschichtung zylindrischer Probekörper .....	37

3.4	<b>Herstellung und Beschichtung von Folien</b> .....	38
3.5	<b>Elektrochemische Untersuchungen</b> .....	39
3.5.1	Untersuchungen mit rotierender Stabelektrode .....	39
3.5.2	Versuchsaufbau zur Beobachtung der Kathodenoberfläche .....	40
3.6	<b>Bestimmung der Stromausbeute</b> .....	41
3.7	<b>Metallografische Untersuchungen</b> .....	42
3.8	<b>Bestimmung von Flächenanteilen</b> .....	42
3.9	<b>Röntgendiffraktometrie</b> .....	42
3.10	<b>FT-IR-Spektroskopie</b> .....	43
3.11	<b>Photoelektronenspektroskopie</b> .....	44
4	<b>Einfluss der Abscheidungsparameter auf die Ausbildung von Strukturchromschichten</b> .....	45
4.1	<b>Einfluss von Stromdichte und Abscheidungsdauer</b> .....	45
4.1.1	Schichtausbildung in Abhängigkeit von der Stromdichte.....	45
4.1.2	Einfluss der Abscheidungsdauer .....	46
4.1.3	Abscheidungsgeschwindigkeit .....	47
4.1.4	Ausbildung einer Stromdichteverteilung.....	48
4.2	<b>Einfluss der Abscheidungstemperatur</b> .....	49
4.3	<b>Wechselwirkung zwischen Stromdichte und Temperatur</b> .....	50
4.4	<b>Einfluss der Oberflächentopografie des Substrats</b> .....	51
4.5	<b>Zusammenhang zwischen Schichtaussehen und -eigenschaften</b> .....	54
5	<b>Einfluss der Elektrolytzusammensetzung</b> .....	57
5.1	<b>Allgemeine Beobachtungen</b> .....	57
5.2	<b>Einzelwirkungen der Elektrolytbestandteile</b> .....	58
5.2.1	Einfluss des CrO <sub>3</sub> -Gehaltes .....	58
5.2.2	Einfluss des H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Gehaltes .....	59
5.2.3	Einfluss des MSA-Gehaltes .....	59
5.3	<b>Entstehungsbereiche strukturierter Chromschichten</b> .....	59
5.4	<b>Stromausbeute</b> .....	61
5.4.1	Elektrolyte mit einer Fremdsäure.....	61
5.4.2	Elektrolyte mit zwei Fremdsäuren – Einfluss der Schwefelsäure.....	62

5.4.3	Elektrolyte mit zwei Fremdsäuren – Einfluss der Methansulfonsäure ...	63
5.5	<b>Einfluss der Elektrolytzusammensetzung – Zusammenfassung .....</b>	<b>64</b>
6	<b>Kathodenfilme.....</b>	<b>67</b>
6.1	Zusammenhang zwischen Kathodenfilm und Schichtaussehen.....	67
6.2	Chemisches Verhalten.....	68
6.3	Röntgendiffraktometrie.....	69
6.4	FT-IR-Spektroskopie .....	69
6.5	Photoelektronenspektroskopie .....	71
6.6	Folgerungen zum Aufbau der Kathodenfilme .....	74
7	<b>Elektrochemische Untersuchungen.....</b>	<b>77</b>
7.1	<b>Stromdichte-Potential-Kurven .....</b>	<b>77</b>
7.1.1	Fremdsäurefreie Chromsäurelösung.....	77
7.1.2	Elektrolyte mit einer Fremdsäure.....	78
7.1.3	Elektrolyte mit beiden Fremdsäuren .....	80
7.1.4	Ergebnisse der Untersuchungen mit Stromdichte-Potential-Kurven .....	82
7.2	<b>Galvanostatische Versuche mit Beobachtung der Kathodenfläche .....</b>	<b>83</b>
8	<b>Zusammenfassung und möglicher Mechanismus der Strukturchromabscheidung.....</b>	<b>87</b>
8.1	Zusammenfassung .....	87
8.2	Erkenntnisse zum Mechanismus der Strukturchromabscheidung.....	89
8.3	Ausblick.....	93
9	<b>Verzeichnisse .....</b>	<b>95</b>
9.1	Literaturverzeichnis .....	95
9.2	Verzeichnis verwendeter Symbole und Abkürzungen.....	101
9.3	Bildverzeichnis .....	103
9.4	Tabellenverzeichnis .....	106



# 1 Einleitung

## 1.1 Anwendung strukturierter Chromschichten

Die Erzeugung strukturierter Metallschichten bietet großes Potential für die Anwendung in tribologischen Systemen, da die Eigenschaften solcher Systeme stark von der Oberflächenbeschaffenheit der miteinander kombinierten Oberflächen abhängen. Hierbei sind strukturierte, harte Chromschichten von Interesse. Galvanisch abgeschiedene harte Chromschichten besitzen heute als Schutz vor Abrasiv- und Adhäsiv-Verschleiß große Bedeutung. Anwendung finden sie beispielsweise auf Walzen in der Druckindustrie und Blechherstellung, für Kolbenstangen und als Beschichtung für Kolbenringe in Verbrennungsmotoren. Dabei wird im größten Teil der Fälle die Chromschicht bis auf sehr geringe Werte der Oberflächenrauheit mechanisch nachbearbeitet.

Strukturierte Chromoberflächen bieten eine zusätzliche Möglichkeit zur Anpassung der tribologischen Eigenschaften. Eine Oberfläche, die beispielsweise Vertiefungen in einer glatten Chromschicht aufweist, kann Vorteile haben, indem die Vertiefungen als Reservoir für Schmierstoff wirken. Daher wurden unterschiedliche Verfahren zur Strukturierung von Chromschichten entwickelt.

## 1.2 Möglichkeiten zur Abscheidung strukturierter Chromschichten

Zur Abscheidung strukturierter Chromschichten existieren unterschiedliche Wege. Die Strukturierung kann während des Beschichtungsprozesses selbst erfolgen, sowie ihr vor- oder nachgelagert sein. Eine Methode zur Erzeugung strukturierter Chromschichten besteht in der Strukturierung des Grundwerkstoffes durch Eindrücken von Vertiefungen oder Sandstrahlen. Bei der nachfolgenden Verchromung bildet die Schicht das vorhandene Oberflächenprofil fast originalgetreu ab [Bilfinger 1966, S. 246]. Eine weitere Methode besteht in der Nutzung des Rissnetzwerkes der galvanisch erzeugten Chromschichten. Um das Ölhaltevermögen von Chromschichten auf Kolbenringen und Zylindern zu verbessern, kann das Rissnetzwerk der Schicht erweitert werden, so dass eine von Kanälen durchzogene Oberfläche entsteht. Das Erweitern der Risse kann zum Beispiel durch anodische Schaltung mit Gleichstrom [Van der Horst 1943] oder unter Anwendung von Wechselstrom [Andrisek 1960] im Chrombad oder in einem anderen Elektrolyten geschehen. Die Risse können auch rein chemisch, z. B. in Salzsäure, geätzt werden. Die bisher dargestellten Methoden haben gemeinsam, dass die Strukturierung nicht im Prozess des Verchromens selbst erfolgt.

Eine weitere Methode führt zu Chromschichten, deren Oberfläche mit stochastisch verteilten halbkugelförmigen Strukturen bedeckt ist. Dabei kann die Zahl und Dichte der Strukturen durch den Abscheidungsprozess beeinflusst werden. Die Herstellung solcher Schichten kann nach der in [Müll 1995] beschriebenen Methode in zwei Schritten erfolgen. Im ersten Schritt werden durch den Einsatz eines Strompulses die halbkugelig gen Strukturen erzeugt. In einem weiteren Puls wachsen die Strukturen weiter. Beide Schritte können mehrfach wiederholt werden. Diese Schichten können beispielsweise als Be-

schichtung für Walzen in Druckmaschinen oder für Dressierwalzen in der Blechherstellung eingesetzt werden. Mit den oben vorgestellten Methoden erzeugten Schichten sind in Bild 1.1 schematisch im Querschnitt dargestellt.

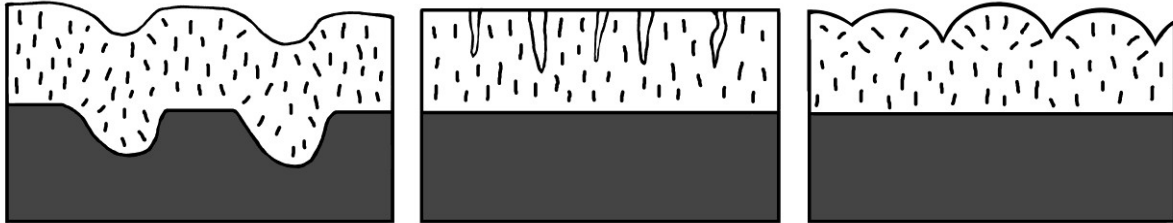


Bild 1.1: Schematische Darstellung verschiedener strukturierter Chromschichten.  
Von links nach rechts: Strukturierung des Grundmaterials, Öffnen des Rissnetzwerkes, Schicht mit halbkugelförmigen Erhebungen

Von den bisher bestehenden Methoden unterscheidet sich das in dieser Arbeit untersuchte Verfahren zur Strukturchromabscheidung [Linde 2005]. Es zeichnet sich dadurch aus, dass die Schichten bei der Abscheidung mit Gleichstrom auf Grund der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten entstehen. Die Schichten entstehen im System Chromsäure-Schwefelsäure-Methansulfonsäure, das auch für die normale Hartverchromung eingesetzt wird. Strukturierte Schichten können auf unterschiedlichen Grundmaterialien abgeschieden werden.

Die Schichten weisen einen in einem weiten Bereich einstellbaren Anteil an Tälern und Plateaus auf. Dabei ist auch in den Vertiefungen eine geschlossene Chromschicht vorhanden. Die Plateaus bilden eine Ebene mit einer einheitlichen Schichtdicke. Auch in den Tälern ist die Schichtdicke einheitlich. Eine typische nach diesem Verfahren erzeugte Chromschicht stellt Bild 1.2 dar. Das Schichtaussehen der Plateaus unterscheidet sich von dem der Täler. Die Plateaus werden von einer glänzenden Chromschicht gebildet, die Schicht der Täler ist matt.

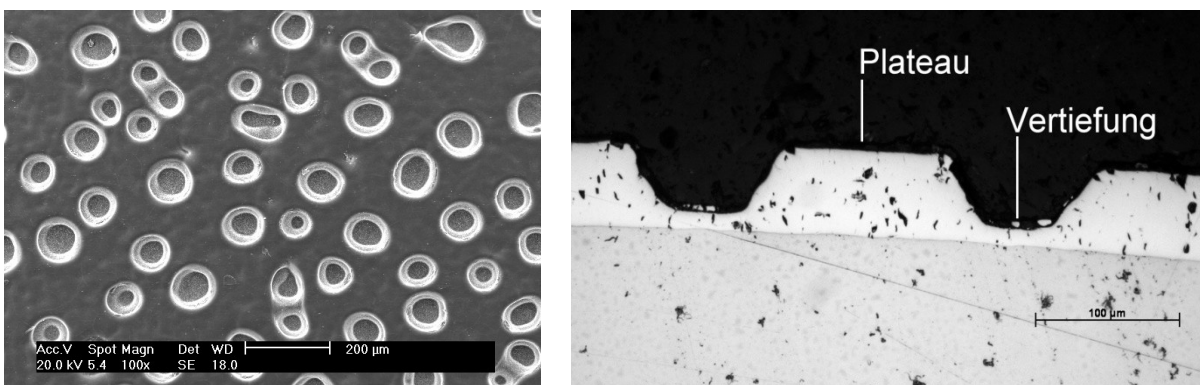


Bild 1.2: Typische Strukturchromschicht. Links: Draufsicht, rechts Querschliff.

### 1.3 Charakteristika der untersuchten Strukturchromschichten

Im Allgemeinen wird unter einer Strukturchromschicht eine Schicht mit lokal unterschiedlicher Schichtdicke, wie die in Bild 1.2 dargestellte, verstanden. In dieser Arbeit wird der Begriff der Strukturchromschicht jedoch weiter gefasst. Unter einer Strukturchromschicht oder strukturierten Chromschicht soll jede Schicht verstanden werden, die deutlich von einander abgegrenzte Schichtbereiche enthält, die sich im Schichtaussehen und/oder in der Schichtdicke unterscheiden. Der Unterschied im Schichtaussehen besteht im Vorliegen rauerer und matter Schichtbereiche neben glänzenden und glatten. Der Unterschied in der Schichtdicke äußert sich in erkennbaren Tälern und Plateaus.

Die Strukturierung der Chromschicht kommt nicht durch eine Vorbehandlung des Substrats, sondern allein durch Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und Temperatur zu Stande.

Neben der in Bild 1.2 vorgestellten, für die technische Anwendung angestrebten Schichtausprägung können verschiedene andere Arten von Strukturschichten auftreten. Dies sind sowohl Unterschiede im Schichtaussehen, ohne dass eine Strukturierung durch Höhenunterschiede auftritt, als auch Schichten, bei denen Täler auftreten, wobei die gesamte Schichtoberfläche mit einer glänzenden Schicht bedeckt ist. Beispiele für diese Arten der Strukturschicht sind in Bild 1.3 dargestellt.

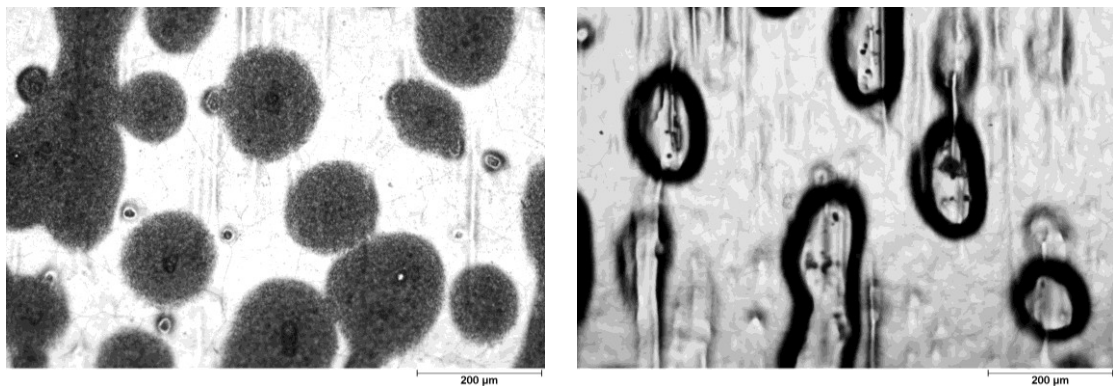


Bild 1.3: *Arten von Strukturschichten.*  
 Links: *Schicht mit matten und grauen Bereichen, nur geringe Schichtdickenunterschiede;*  
 Rechts: *komplett glänzende Schicht mit unterschiedlichen Schichtdicken*

### 1.4 Zielstellung der Arbeit und Vorgehensweise

Ziel dieser Arbeit war es, einen Einblick in die Mechanismen zu gewinnen, die zur Ausbildung einer Strukturschicht auf einer ursprünglich unstrukturierten Oberfläche führen.

Ein Ausgangspunkt war dabei die Hypothese [Metzner 2003], [Bolch 2005], dass Strukturchromschichten in zwei aufeinanderfolgenden Schritten entstehen. Demnach bildet sich zunächst auf der Kathode unter Stromfluss ein inhibierender Film, der die Chromabscheidung verhindert. Dieser soll in einem zweiten Schritt beim Überschreiten einer Potenzienschwelle örtlich durchschlagen werden, so dass es zum lokalen Wachstum einer Chromschicht kommt. Das Auftreten einer Chromschicht unterhalb des undurch-

schlagenen Films wird damit erklärt, dass dieser während der Beschichtungsdauer unterwandert wird.

Die von Metzner vorgeschlagene Theorie setzt die geschlossene Ausbildung eines inhibierenden Kathodenfilmes voraus. Dazu ist jedoch ein bestimmter Massenumsatz und somit eine bestimmte Zeit erforderlich. [Mandich 1997a] gibt als Zeit für die Ausbildung des Kathodenfilms eine Dauer von 1 bis 3 Sekunden an. Strukturschichten entstehen auch, wenn der zur Abscheidung verwendete Strom innerhalb sehr kurzer Zeit, mit üblichen Gleichrichtern in maximal 1 s, aufgeprägt wird. Daher ist fraglich, ob der inhibierende Film sich tatsächlich während dieses sehr kurzen Einschaltvorganges zunächst auf der gesamten Oberfläche ausbildet, und dann unterwandert wird. Wie später gezeigt werden wird, laufen die strukturbildenden Prozesse wahrscheinlich von Anfang an parallel ab.

Die Vorstellung einer Unterwanderung des Films erscheint auch im Hinblick auf das Schichtaussehen nicht plausibel. In Bild 1.2 ist eine typische Strukturschicht dargestellt. Es liegt eine sehr gleichmäßige Schichtdicke der Täler vor. Im Falle einer Unterwanderung, und damit Beschichtung vom Rande eines Plateaus her, sollte die Schichtdicke am Talgrund zur Mitte des Tals hin deutlich abfallen. Dies deutet darauf hin, dass auch unter dem inhibierenden Film eine Chromabscheidung mit geringer Abscheiderate stattfindet.

In dieser Arbeit wurde von der Vorstellung ausgegangen, dass sich auf der Kathodenoberfläche in Folge des Stromflusses lokal unterschiedliche Kathodenfilme ausbilden, die zu unterschiedlichen Wachstumsraten und zum unterschiedlichen Schichtaussehen führen. Dabei wurde im Gegensatz zu der bei [Metzner 2003] und [Bolch 2005] vertretenen Ansicht angenommen, dass sich auch auf den glänzenden Schichtbereichen ein Kathodenfilm ausbildet und sich die unterschiedlichen Filme nicht nacheinander, sondern in parallel ablaufenden Vorgängen bilden. Untersuchungen sollten zeigen, in wie fern diese Vorstellung die Realität abbildet und welche Faktoren einen Einfluss auf die Ausbildung strukturierter Chromschichten besitzen.

Elektrolyte zur Strukturabscheidung müssen keine Bestandteile enthalten, die nicht in üblichen, für die Hartchromabscheidung geeigneten Elektrolyten vorhanden sind. Daher ist davon auszugehen, dass die ablaufenden Vorgänge einen Spezialfall der herkömmlichen Chromabscheidung darstellen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnene Erkenntnisse sollten daher auf Erscheinungen der normalen Chromabscheidung anwendbar sein. Außerdem muss der Stand der theoretischen und praktischen Kenntnisse zum chemischen Verhalten der Elektrolytbestandteile und zur Chromabscheidung berücksichtigt werden. Der derzeitige Wissensstand wird im folgenden Kapitel dargestellt.

Die experimentellen Untersuchungen gingen von einer hinsichtlich der Abscheidung strukturierter Chromschichten mit großen Schichtdickenunterschieden zwischen Plateaus und Tälern optimierten Elektrolytzusammensetzung aus. Schichten aus diesem Elektrolyten wurden bezüglich ihrer Abhängigkeit von den Abscheidungsparametern Stromdichte, Temperatur und Abscheidungsdauer untersucht. Der Einfluss der Topografie des Grundwerkstoffs auf die Strukturausbildung wurde an Hand der Beschichtung mikrostrukturierter Folien verdeutlicht. Zusammenhänge zwischen Schichtaussehen und Schichteigenschaften wurden untersucht.



In weiteren Beschichtungsversuchen mit Variation der Elektrolytzusammensetzung wurde der Einfluss der einzelnen Elektrolytbestandteile auf die Strukturausbildung gezeigt. Es wurde sowohl die Einzelwirkung der Elektrolytbestandteile dargestellt, als auch Parameterbereiche der Entstehung strukturierter Schichten sowie Stromausbeuten der Chromabscheidung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten ermittelt.

Ein auffälliger Zusammenhang zwischen der Art des Kathodenfilms und dem Schichtaussehen wurde erkannt und dokumentiert. Kathodenfilme wurden hinsichtlich ihrer chemischen Löslichkeit, sowie mit Röntgendiffraktometrie (XRD), Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) und Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, um Hinweise auf ihre chemische Zusammensetzung zu erhalten.

Die Untersuchung des Elektrolytsystems mit kathodischen Stromdichte-Potential-Kurven sollte Hinweise auf ablaufende Reaktionen und die zugehörigen Potentialbereiche geben. Galvanostatische Versuche mit Videobeobachtung der Kathodenfläche ermöglichten einen Einblick in die Ausbildung der Strukturschichten. Dabei wurden zeitabhängige Veränderungen der Kathodenoberfläche festgestellt, die Hinweise auf die Mechanismen gaben, die zur Ausbildung unterschiedlicher Kathodenfilme führen.

Aus den erhaltenen Ergebnissen konnte eine Hypothese zum Mechanismus der Strukturausbildung abgeleitet werden.

Teile des in dieser Arbeit enthaltenen Materials wurden bereits publiziert [Distelrath 2008], [Distelrath 2009], [Distelrath 2009a], [Distelrath-Lübeck 2011].



## 2 Stand der Technik der Abscheidung aus Chromatelektrolyten

Metallisches Chrom kann elektrolytisch aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden, die Chrom entweder in drei- oder in sechswertiger Form enthalten. Gegenstand dieser Arbeit ist die Abscheidung aus der sechswertigen Form, die bislang die einzige Methode zur Erzeugung von Chromschichten für technische Anwendungen ist.

Eine sehr umfassende Darstellung der praktischen Aspekte der Verchromung geben Lausmann und Unruh [Lausmann 2006].

In diesem Kapitel werden die Elektrolytssysteme Chromsäure-Schwefelsäure und Chromsäure-Schwefelsäure-Methansulfonsäure und ihre Elektrolytbestandteile vorgestellt, Besonderheiten der Chromabscheidung und Zusammenhänge zwischen Abscheidungsparametern und Schichteigenschaften erläutert.

Des Weiteren werden der Einfluss des Fremdsäurezusatzes auf die Stromdichte-Potential-Kurve der Chromatelektrolyte, der Stand des Wissens über die Entstehung, Zusammensetzung und die mögliche Funktion von Kathodenfilmen sowie die Forschung zum Mechanismus der Chromabscheidung diskutiert.

### 2.1 Elektrolytzusammensetzung

Chromelektrolyte enthalten grundsätzlich Chromsäureanhydrid ( $\text{CrO}_3$ ) und einen geringen Prozentsatz einer Fremdsäure, der die Reduktion zum Metall ermöglicht, ohne selbst verbraucht zu werden. Hierzu wird Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) allein oder zusammen mit Flusssäure, komplexen Fluoriden oder einer aliphatischen Sulfonsäure mit ein bis drei Kohlenstoffatomen verwendet. Oft kommt Methansulfonsäure (MSA, methane sulfonic acid) zum Einsatz. Schwefelsäurefreie Elektrolyte werden üblicherweise nicht verwendet.

#### 2.1.1 Elektrolytssysteme $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ und $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-MSA}$

Zur Beurteilung neuer Verchromungsverfahren wird oft die Abscheidung aus einem Elektrolyten aus 250 g/l  $\text{CrO}_3$  und 2,5 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Vergleich herangezogen. Dieser Elektrolyt wurde in den 1920er Jahren entwickelt und patentiert, z. B. [Liebreich 1920], [Fink 1926], und wird bis heute angewandt. Bei Elektrolyten, die nur Schwefelsäure als Katalysator enthalten, beträgt der Sulfatgehalt üblicherweise 1 % des Gehaltes an  $\text{CrO}_3$ , was einem Molverhältnis von etwa 100:1 entspricht.

In den 1980er Jahren wurden Elektrolyte mit Zusatz einer aliphatischen Sulfonsäure oder ihres Salzes entwickelt und durch Patente, z. B. [Chessin 1986], [Korbach 1989], geschützt. Tabelle 2.1 stellt Arbeitsparameter, Schicht- und Elektrolyteigenschaften sowie die Stromausbeute dieses Elektrolyttyps dem schwefelsauren Elektrolyten gegenüber.

Im Vergleich zeigen sich deutliche Vorteile der Abscheidung aus sulfonsäurehaltigen Elektrolyten gegenüber der Abscheidung aus reinen Schwefelsäure-Elektrolyten. Besonders die hohe anwendbare Stromdichte und Stromausbeute, die zu einer doppelt so hohen Abscheiderate führen, sprechen für ihre Anwendung. Nachteilig sind der höhere analytische Aufwand sowie der Einsatz relativ teurer platinierter Titananoden.

Tabelle 2.1: Elektrolytzusammensetzungen, Arbeitsparameter und Schichteigenschaften nach [Lausmann 2006] und [Chessin 1986]

	Schwefelsaurer Elektrolyt	Sulfonsäurehaltiger Elektrolyt
Zusammensetzung	250 g/l CrO <sub>3</sub> 2,5 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200 – 300 g/l CrO <sub>3</sub> 1,9 – 3,3 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,5 – 12 g/l Methansulfonsäure
Typische Arbeitsparameter	55±2 °C 30 – 70 A/dm <sup>2</sup>	55 – 60 °C 30 – 100 A/dm <sup>2</sup>
Stromausbeute	12 – 16 %	22 – 27 %
Abscheiderate	ca. 0,5 µm/min bei 50 A/dm <sup>2</sup>	ca. 1 µm/min bei 55 A/dm <sup>2</sup>
Schichteigenschaften	geringe Rissdichte, ca. 500/cm Härte bis 920 HV halbglänzende Schichten, bei hohen Stromdichten knospig	hohe Rissdichte, ca. 1000/cm Härte bis 1050 HV glatte, hochglänzende Schichten auch bei hohen Stromdichten
Elektrolyteigenschaften	einfache Zusammensetzung preisgünstige Ansatzchemikalien geringe Anätzung des Grundmaterials Blei oder platinirtes Titan als Anode geeignet	komplizierte Zusammensetzung teurere Ansatzchemikalien keine Anätzung des Grundmaterials platinirtes Titan als Anode geeignet, Bleianoden können angegriffen werden

## 2.1.2 Eigenschaften und Wirkung der Elektrolytbestandteile

Im Folgenden werden die einzelnen Bestandteile der Elektrolyte aus Tabelle 2.1 hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften vorgestellt. Auch das dreiwertige Chrom, das während der Verchromung entsteht und das Verhalten des Elektrolyten beeinflusst, wird berücksichtigt.

### 2.1.2.1 Chromverbindungen

Das Element Chrom nimmt in seinen Verbindungen unterschiedliche Wertigkeiten an. Dabei liegen in der anorganischen Chemie die Oxidationszahlen von +2 bis +6 vor. In wässriger Lösung stabil sind die Stufen +3 und +6. Die Oxidationszahlen +5, +4 und +2 sind in wässriger Lösung instabil und treten hier vor allem bei Zwischenprodukten von Redox-Reaktionen auf. Sie disproportionieren in wässriger Lösung schnell zu den stabilen Formen Cr<sup>3+</sup> und Cr<sup>6+</sup>.

Je nach Wertigkeit sind die Koordinationszahlen des Chroms unterschiedlich. Sechswertiges Chrom hat die Koordinationszahl vier und ist tetraedrisch von vier Bindungspartnern umgeben. Auf Grund seiner geringen Größe kann es keine höheren Koordinationszahlen annehmen [Riedel 2004]. Sechswertiges Chrom kommt in wässriger Lösung immer in Form von Chromaten vor, die in einem sehr großen pH-Bereich löslich sind. Sie besitzen die allgemeine Zusammensetzung Cr<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub><sup>2-</sup>. Dabei nimmt n Werte zwischen eins und vier an.

Dreiwertiges Chrom besitzt bis auf wenige Ausnahmen die Koordinationszahl sechs und ist oktaedrisch von sechs Bindungspartnern umgeben.  $\text{Cr}^{2+}$  umgibt sich ebenfalls mit sechs Bindungspartnern in einem tetragonal verzerrten Oktaeder oder es tritt eine quadratische Koordination auf [Riedel 2004]. In den Oxidationsstufen +4 und +5 kann Chrom sowohl mit der Koordinationszahl sechs als auch mit der Koordinationszahl vier auftreten [Riedel 2004].

### 2.1.2.1.1 Chromsäuren und Chromate

Wässrige Lösungen des Chromsäureanhydrids zeichnen sich dadurch aus, dass unterschiedliche Chromat-Spezies nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen. Daher zeigen die Lösungen je nach Konzentration unterschiedliche Farben von gelb bis dunkelrot. Es kommen Spezies vom Monochromat bis zum Tetrachromat vor, von denen auch Salze dargestellt wurden [Rollinson 1973, S. 694]. Eine Übersicht über die Chromate und die Reaktionen, die zu ihrer Entstehung führen, gibt Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Chromatspezies und ihre Bildung in wässrigen Lösungen nach [Šarmaitis 1996] und [Lausmann 2006]

Reaktion			Spezies	Farbe in wässriger Lösung	
1	$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Chromsäure	gelb
2	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\leftrightarrow$	$\text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	Chromat	gelb
3	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\leftrightarrow$	$\text{HCrO}_4^-$	Hydrogenchromat	gelb
4	$2 \text{HCrO}_4^-$	$\leftrightarrow$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Dichromat	orange
5	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$	$\leftrightarrow$	$\text{HCr}_2\text{O}_7^-$	Hydrogendichromat	orange
6	$\text{HCrO}_4^- + \text{HCr}_2\text{O}_7^-$	$\leftrightarrow$	$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Trichromat	rot
7	$\text{HCrO}_4^- + \text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$	$\leftrightarrow$	$\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Tetrachromat	dunkelrot

Der Grundkörper dieser Spezies ist das Chromatanion, das die Form eines Tetraeders besitzt. Seine Bindungslänge Cr-O beträgt in einfachen Chromaten 160 pm [Mandich 1997]. Mit zunehmender Konzentration an  $\text{CrO}_3$  sinkt der pH-Wert der Lösung auf Grund der Reaktionen 1 und 2 stark. Dies führt zur Kondensation nach Reaktionen 4, 6 und 7 sowie zur teilweisen Protonierung der Chrom(VI)-Spezies nach Reaktionen 3 und 5. Bei den entstehenden Polychromaten sind mehrere Chromattetraeder über eine gemeinsame Ecke verknüpft. Bild 2.1 zeigt Hydrogenchromat, Hydrogendichromat und Hydrogentrichromat. Die Chrom(VI)ionen sind hell, die Oxidionen dunkel dargestellt.

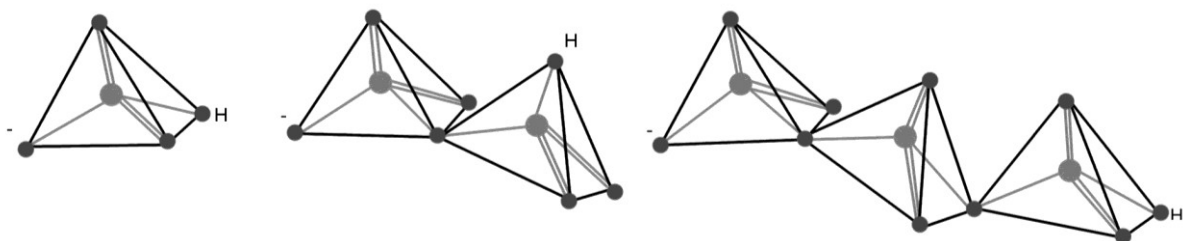


Bild 2.1: Aufbau polymerer Hydrogenchromate nach [Hoare 1989]

Šarmaitis u. a. [Šarmaitis 1996], [Šarmaitis 1996a] haben ein Modell für die Verteilung der Spezies in Lösungen von Chromsäureanhydrid mit unterschiedlicher Konzentration entwickelt und den pH-Wert dieser Lösungen berechnet. Im Bereich der üblichen Elektrolytkonzentrationen von ein bis drei Mol pro Liter liegt der pH-Wert der Lösungen im Bereich von Null bis -0,5. In wässrigen Lösungen können pH-Werte bis -1 auftreten [Hamann 1998]. Daher erscheint diese Berechnung plausibel.

Aus den in [Šarmaitis 1996] angegebenen Werten für die Massenanteile der einzelnen Chromate lassen sich die Konzentrationen in Abhängigkeit von der Chromsäurekonzentration berechnen. Im Konzentrationsbereich von ein bis drei Mol pro Liter Chromsäureanhydrid sollen vor allem Trichromat und Tetrachromat in der Lösung vorliegen, daneben in geringerer Konzentration Dichromat und Hydrogendichromat.

Radnai und Dorgai [Radnai 1992] geben dagegen an, dass im Chromelektrolyten bei einer  $\text{CrO}_3$ -Konzentration von 300 g/l vorwiegend Dichromat, aber auch Trichromat vorliegt. Ihr Modell bezieht jedoch die Existenz des Tetrachromats nicht mit ein. In beiden Arbeiten wird übereinstimmend festgestellt, dass Monochromate kaum vorkommen. Hoare [Hoare 1982] leitet aus Leitfähigkeitsuntersuchungen ab, dass nur Hydrogentrichromat bei Konzentrationen über 0,25 mol/l  $\text{CrO}_3$  vorliegt. Dies erscheint weniger wahrscheinlich als die Annahme, dass Gleichgewichte zwischen mehreren Spezies vorliegen.

Betrachtet man die Farbe des Elektrolyten, so hat er bei einer Konzentration von 100 g/l  $\text{CrO}_3$  einen orangefarbenen Ton, während die Elektrolytfarbe bei 500 g/l ein kräftiges Rot ist. Im für die Chromabscheidung relevanten Konzentrationsbereich findet also wahrscheinlich ein Übergang von Dichromaten zu Tri- und Tetrachromat statt.

Es besteht in der Literatur allgemein keine Einigkeit über die Verteilung der einzelnen Chrom(VI)-Spezies in Chromsäurelösungen. Man kann aber davon ausgehen, dass die Lösungen Di-, Tri- und Tetrachromat, wahrscheinlich teilweise protoniert, nebeneinander enthalten. Monochromate kommen dagegen nur in vernachlässigbar geringen Konzentrationen vor.

#### 2.1.2.1.2 Chemie des dreiwertigen Chroms

Noch vielfältiger als das chemische Verhalten des sechswertigen Chroms ist das des Chrom(III), das ungewöhnlich viele, oft kinetisch sehr stabile Komplexe mit oktaedrischer Koordination bildet [Riedel 2004]. Es wird normalerweise nicht beim Elektrolytanatz zugegeben, sondern entsteht während der Verchromung durch teilweise Reduktion des  $\text{Cr}^{6+}$  an der Kathode. Da es wahrscheinlich durch Auflösung des Kathodenfilms im Elektrolyten in die Lösung gelangt, geben die Verbindungen, in denen es in Chromelektrolyten auftritt, Hinweise auf die Zusammensetzung der Kathodenfilme.

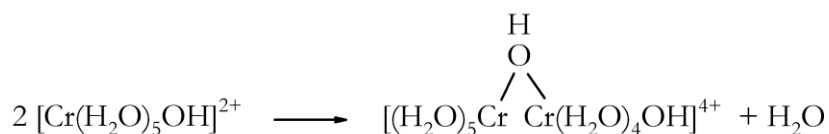
Ähnlich wie beim sechswertigen Chrom ist nicht vollständig geklärt, in welcher Form das dreiwertige Chrom im Elektrolyten vorliegt. Radnai und Dorgai [Radnai 1992] geben an, dass es nicht in Form des sehr stabilen Hexaquokomplexes  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  vorliegt, nennen aber keine alternative Verbindung. Frey und Knorr [Frey 1956] dagegen stellten fest, dass bei der Elektrolyse mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum der Aquokomplex und ein grüner Sulfatokomplex auftraten. Aus letzterem war das Sulfat mit Bariumchlorid

nicht fällbar. Er enthielt Chrom(III) und Sulfat im Verhältnis 2:1. Knorr u. a. [Knorr 1959] untersuchten Chromelektrolyte nach vorhergegangener Elektrolyse mit einem Kationenaustauscher. Sie fanden in sulfathaltigen Chromelektrolyten nach der Elektrolyse neben dem Hexaquo-Ion den von Frey [Frey 1956] nachgewiesenen Sulfatokomplex, sowie zwei sulfatfreie, schmutzig-grüne Hydroxokomplexe. Sie zeigten außerdem, dass im Laufe von etwa 30 Stunden bei Zimmertemperatur eine vollständige Umsetzung des dreiwertigen Chroms in den Hexaquo-Komplex erfolgte. Dieser scheint also nicht direkt durch die Vorgänge an der Kathode zu entstehen, sondern erst nach einer gewissen Zeit als Abbauprodukt anderer Verbindungen. Dies könnte erklären, warum [Radnai 1992] ihn nicht nachweisen konnte. Levitan [Levitan 1964] untersuchte ebenfalls die im Elektrolyten vorhandenen Verbindungen mit Ionenaustauscherharzen. Er fand, dass das dreiwertige Chrom in mehreren unterschiedlichen kationischen Verbindungen im Elektrolyten vorlag. Neben dem von Knorr [Knorr 1959] (eigentlich schon Frey 1956, Anm. d. Verf.) gefundenen Sulfatokomplex fand er das Dimer  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  sowie eine weitere Spezies, die er für einen höherkernigen Komplex des dreiwertigen Chroms mit einer möglichen Ladung von +5 hielt. Des Weiteren fand er das kinetisch inerte  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion. Der Autor schließt daraus, dass die sulfatfreien Komplexe nicht durch die elektrochemische Reduktion der Chromsäure an der Kathode entstehen, sondern dadurch, dass an der Kathode gebildetes zweiwertiges Chrom mit Chromsäure reagiert. Er begründet dies damit, dass bei der chemischen Reaktion einer Chrom(II)-Perchlorat-Lösung mit Schwefelsäure dieselben Komplexe in sehr ähnlichen Mengenverhältnissen erhalten wurden. Er hält das Hexaquo-Ion ebenfalls für das Abbauprodukt der anderen Verbindungen.

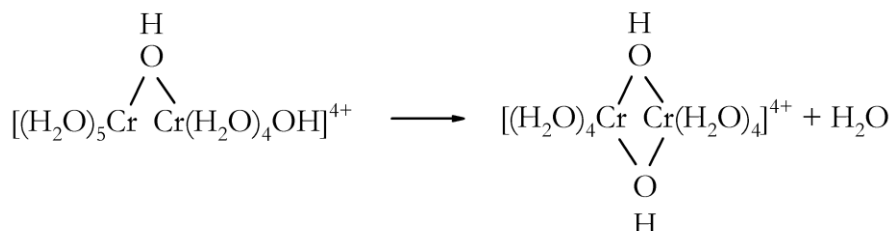
Um die Eigenschaften dieser Verbindungen zu verstehen und Schlüsse auf ihre Herkunft und Wirkung bei der Chromabscheidung ableiten zu können, ist die Kenntnis grundlegender Entstehungs- und Reaktionsmechanismen nötig. Eine Zusammenfassung von Reaktionen des dreiwertigen Chroms gibt Rollinson [Rollinson 1973, S. 677ff.]. Dabei ist ein Schwerpunkt die große Vielfalt an Hydroxokomplexen, die neben OH-Gruppen weitere Anionen wie Sulfat sowie Wasser enthalten können.

Solche Verbindungen können aus dem Kation  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  entstehen. Es kann als Säure reagieren, wobei ein komplex gebundenes Wassermolekül ein Proton abgibt, so dass einer der Liganden zu einer OH-Gruppe wird und zunächst der Komplex  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  gebildet wird. Weitere Wasserliganden können in gleicher Weise reagieren. Komplexe des Chrom(III), die Wasser und OH-Gruppen als Liganden enthalten, sind zu einer Polymerisation fähig. Die Größen der Komplexe reichen von Dimeren bis zu Polymeren von kolloidalen Ausmaßen. In basischen und neutralen Lösungen sind Polymerisationsreaktionen von  $\text{Cr}^{3+}$ -Komplexen sehr häufig, und auch in schwach sauren Lösungen sind sie wahrscheinlich. Die Polymerisation von Chrom(III)-Hydroxokomplexen wird durch die Zugabe von Basen und das Erhitzen der Lösung begünstigt.

In einem ersten Schritt bilden sich einfache Brücken zwischen zwei Chrom(III)-Kernen nach folgender Reaktion aus:



Da Ringbildung die Verbindung stabilisiert, bildet sich oft noch eine zweite Brücke aus.



Enthält die entstehende Verbindung noch Wassermoleküle, können weitere Polymerisationsschritte stattfinden, so dass immer größere Moleküle entstehen. Außer durch Hydroxogruppen kann die Verknüpfung der Chromionen durch andere Brückenliganden wie Sulfat erfolgen. Bei der Polymerisation sind maximal drei gleiche oder unterschiedliche Brücken zwischen zwei Chromionen möglich.

Durch Erhitzen der frisch hergestellten Verbindungen können die Hydroxogruppen zu Oxo-gruppen (O<sup>-</sup>) umgewandelt werden. In Folge dessen verschlechtert sich die Löslichkeit der Verbindung stark, so dass diese auch in Mineralsäuren nur noch wenig löslich sind.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit solcher Komplexe ist das Ersetzen von Liganden durch weitere Anionen aus der Lösung. Dies kann unabhängig von der Größe des Komplexes auftreten. An gefällttem Chrom(III)hydroxid sind oft nicht auswaschbare Verunreinigungen zu beobachten, die in die Komplexverbindung eingebaut sind. Anionen mit einer großen Neigung zur Bildung von Komplexen mit dreiwertigem Chrom können sogar Brückenliganden ersetzen und damit zur Depolymerisation des Komplexes führen.

Da sich die Gleichgewichte nur langsam einstellen, bleiben mehrkernige Komplexe bei pH-Werten und Temperaturen erhalten, bei denen ausschließlich Monomere vorliegen sollten. Die oben dargestellten Untersuchungen an Chromelektrolyten zeigen, dass polymere Komplexe auch im stark sauren Milieu einer Chromsäurelösung lange Zeit beständig sind.

Untersuchungen von Lukaszewski und Mitarbeitern [Lukaszewski 1961] bestätigen diese Reaktionen und Eigenschaften an Chrom(III)-Oxoanion-Systemen, in denen polymere Komplexverbindungen auftreten. Als Oxoanionen untersuchten sie dabei Phosphat, Arsenat und Sulfat. Sie stellten fest, dass Verbindungen aus allen drei Systemen Gemeinsamkeiten aufwiesen. Die Autoren führen diese auf Olations-Kondensations-Reaktionen wie die oben vorgestellten zurück. Sie nehmen an, dass Substanzen des in Bild 2.2 dargestellten Typs auftreten.



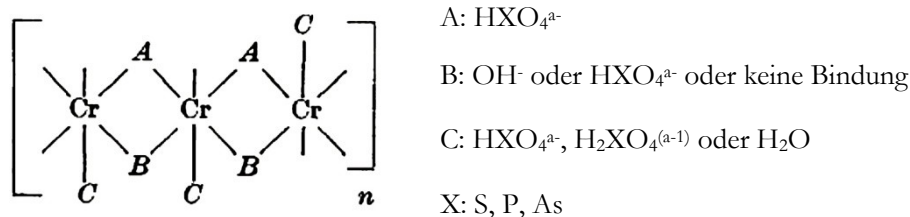


Bild 2.2: Möglicher Aufbau von Chrom(III)-Oxoanion-Verbindungen nach [Lukaszewski 1961]

Diese können aus den violetten Chrom(III)-Hexaquo-Salzen der Oxoanionen Sulfat, Phosphat und Arsenat erhalten werden. Wird eine Lösung, die neben dem Salz die entsprechende Säure enthält, erwärmt, entstehen zunächst grüne Lösungen, die komplexe Spezies enthalten, bei denen das Oxoanion in die innere Koordinationssphäre des Chrom(III) eingebaut ist. Durch Erhöhung der Konzentration oder des pH-Wertes erfolgt eine Polymerisation dieser Komplexe und es entstehen grüne Feststoffe. Die entstehenden Komplexe können je nach Art und Anzahl der Liganden positive, negative oder keine Ladung tragen.

Die untersuchten Substanzen waren in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich, veränderten sich aber in Kontakt mit Laugen durch Aufnahme von Hydroxidionen [Lukaszewski 1961a]. Die Polymerisation der Komplexe erfolgte umso stärker und schneller, je höher die Temperatur der Lösung war. Unterhalb von 40 °C wurde kaum Polymerisation beobachtet, während sie bei 70 °C in hohem Maße auftrat [Redfern 1961].

Charakteristisch für die Feststoffe ist ihr amorpher Aufbau, der auf eine zufällige Anordnung der Bindungen zurückgeführt wird. Bei Untersuchungen mit Infrarot-Spektroskopie wurde eine sehr breite Absorptionsbande bei 3750 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, die auf die Anwesenheit von Wasser und Wasserstoffbrücken sowie möglicherweise auf Metall-Hydroxid-Bindungen zurückzuführen ist [Lukaszewski 1961], [Lukaszewski 1962], [Lukaszewski 1963].

### 2.1.2.2 Schwefelsäure und Methansulfonsäure

Schwefelsäure oder Sulfat ist der älteste bekannte Zusatz zu Chromsäurelösungen, der es ermöglicht, metallisches Chrom aus diesen abzuscheiden. Sie ist der einzige Katalysator, der als alleiniger Zusatz zur Abscheidung technisch nutzbarer Schichten verwendet wird. Auf Grund des niedrigen pH-Wertes der Chromsäurelösungen spielt es keine Rolle, ob der Katalysator in Form der Schwefelsäure oder eines löslichen Sulfates zugegeben wird, da in beiden Fällen im Elektrolyten das Hydrogensulfat-Ion  $\text{HSO}_4^-$  vorliegt [Hoare 1979].

Das Sulfat-Anion ist dem Chromat geometrisch sehr ähnlich. Wie dieses besitzt es die Form eines Tetraeders. Die Bindungslängen der Einfachbindungen S – O stimmen mit einer Länge von 156 bzw. 158 pm [Basch 1991, S. 15] gut mit der Bindungslänge Cr – O im Chromatmolekül überein. Deswegen können Sulfat- und Chromat-Anionen in beliebigen Mischungsverhältnissen gemeinsame Salze bilden [Lieser 1991, S. 540]. An schwerlöslichen Sulfaten kann auch das Sulfat-Anion gegen Chromat ausgetauscht werden, sofern das entsprechende Chromat schwerer löslich ist.

Im Unterschied zu Chromsäure, die zur Bildung von Polysäuren neigt, polymerisiert Schwefelsäure weniger stark. Schwefelsäure und Chromsäure bilden jedoch gemeinsame Heteropolysäuren, bei denen Sulfat mit einem Chromat oder Polychromat verknüpft ist. Manche Autoren nehmen an, dass solche Heteropolysäuren leichter als reine Chromate an der Kathode zu dreiwertigem Chrom reduziert werden [Tok 1986]. Nach Šarmaitis und Mitarbeitern [Šarmaitis 1996a] sollten aber sulfatsubstituierte Chromate bei hohen Chrom(VI)-Konzentrationen kaum auftreten. Im Unterschied zu Chromaten wird Sulfat an der Kathode nicht reduziert.

Methansulfonsäure ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) findet mittlerweile große Anwendung in der Galvanotechnik. Über ihre Eigenschaften und besonders ihre Wirkungsweise in Chromelektrolyten wurde bislang jedoch wenig veröffentlicht. Der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Teil unterscheidet sich von den Bindungslängen und -winkeln nur wenig vom Sulfat-Anion [Basch 1991, S. 18]. Allerdings ist die Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff mit 176 pm deutlich länger als die S-O-Bindungen im Sulfat. Die Methylgruppe hat unpolaren Charakter und kann möglicherweise über sterische Hinderung polare Moleküle räumlich voneinander trennen.

Viele Methansulfonate sind sehr gut löslich. Im Gegensatz zur Schwefelsäure ist sogar ihr Bariumsalz so gut löslich, dass sie von  $\text{Ba}^{2+}$  nicht aus dem Chromelektrolyten ausgefällt wird.

Methansulfonsäure ist im Chromelektrolyten stabil. [Solodkova 2001] gibt jedoch an, dass eine Alkylsulfoverbindung im Chromelektrolyten zu Sulfat oxidiert wird. Die Betrachtung von Analysenwerten, die während dieser Arbeit gewonnen wurden, bestätigt dies jedoch nicht. Methansulfonsäure wird wie Sulfat an der Kathode nicht reduziert [Simonet 1991, S 554]. Sie ist eine starke einbasige Säure mit einem  $\text{pK}_s$ -Wert von -1,92 [Furukawa 1991] und damit eine etwas schwächere Säure als Schwefelsäure, aber stärker als Chromsäure.

Über chemische Reaktionen und Komplexbildung der MSA gibt es nur wenige Veröffentlichungen. [Wickleder 2004] beschreibt ein basisches Scandium(III)-Methansulfonat, in dem die dreiwertigen, oktaedrisch koordinierten Scandium-Ionen über je eine OH-Gruppen und zwei Methansulfonationen verknüpft sind. Die entstehenden Moleküle sind kettenförmig und lagern sich über Wasserstoffbrücken zusammen. Diese Verbindung besitzt einen ähnlichen Aufbau wie sulfathaltige Chrom(III)-Hydroxokomplexe. Damit liegt die Vermutung nahe, dass Methansulfonat auf ähnliche Weise wie Sulfat Komplexe mit dreiwertigem Chrom bilden kann.

## **2.2 Charakteristika der Abscheidung und Schichten aus Chromatelektrolyten**

Die Chromabscheidung aus Chromatelektrolyten unterscheidet sich in einigen charakteristischen Eigenschaften von der Abscheidung anderer Metalle aus wässriger Lösung. Die wesentlichen Eigenschaften sind die kritische Stromdichte, geringe Stromausbeute, schlechte Makrostreufähigkeit und gute, d. h. die Oberflächengeometrie reproduzierende, Mikrostreufähigkeit, sowie die starke Abhängigkeit von Schichtaussehen und Schichteigenschaften von Stromdichte und Temperatur. Auf sie wird im Folgenden näher eingegangen.

### 2.2.1 Kritische Stromdichte

Im Gegensatz zu anderen Metallen, die schon bei geringen Überspannungen abgeschieden werden können, ist bei der Chromabscheidung aus Chrom(VI)-elektrolyten eine hohe Überspannung und damit Stromdichte für die Reduktion zum Metall nötig. Die Stromdichte, bei der die Chromabscheidung einsetzt, wird als kritische Stromdichte bezeichnet. Unterhalb dieser Stromdichte entstehen lösliche Chrom(III)-Verbindungen sowie Wasserstoff.

Die kritische Stromdichte steigt bei schwefelsauren Elektrolyten mit der Temperatur und dem Schwefelsäuregehalt. Mit steigendem Chromsäuregehalt sinkt sie bei gleichbleibendem Schwefelsäuregehalt [Bilfinger 1966, S. 198]. Sie ist bei rauen Oberflächen größer als bei glatten Oberflächen. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich die größere wahre Oberfläche. Auf Eisen oder Stahl ist die kritische Stromdichte deutlich kleiner als auf Nickel, Messing und Kupfer. Die Ursache könnte darin liegen, dass Eisen und Chrom in ihren Gitterparametern ähnlich sind.

### 2.2.2 Stromausbeute

Die Stromausbeute der Chromabscheidung aus Chromatelektrolyten ist niedrig und liegt in schwefelsäurekatalysierten Elektrolyten bei den üblichen Arbeitstemperaturen nur um 15 %, in Hochleistungselektrolyten bei bis zu 27 % [Lausmann 2006]. Der Grund dafür liegt in dem Auftreten weiterer Elektrodenreaktionen, vor allem der Wasserstoffabscheidung  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  und der Reduktion  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ . Die Elektrodenpotentiale einiger möglicher Reaktionen werden von Lausmann und Unruh angegeben [Lausmann 2006, S. 29f]. Sie sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: *Elektrodenpotentiale einiger Reaktionen des Chroms [Lausmann 2006, S. 29f]*

Reaktion	E/V bei pH 0
$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1,333
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 5\text{OH}^-$	-0,130
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,744
$\text{Cr}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,913

Das Elektrodenpotential bei der Reduktion zum metallischen Chrom muss nach diesen Angaben mindestens bei -744 mV liegen. Dabei laufen aber die Wasserstoffreduktion und die Reduktion zum dreiwertigen Chrom mit hoher Überspannung und damit bei großen Strömen ab.

Aus reiner Chromsäure lässt sich daher kein metallisches Chrom abscheiden. Hier entsteht eine dünne Schicht einer Chrom(III)-Verbindung, die nach neueren Erkenntnissen [Van Parys 2004] zu einem großen Teil aus Chrom(III)-Hydroxid und sechswertigem Chrom besteht. Bei einer Abscheidungstemperatur von 60 °C enthielt sie 72 %  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

und 28 %  $\text{CrO}_3$ . Bei 25 °C stieg der Gehalt an  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  auf 80 %. Sie entspricht der in der älteren Literatur als basisches Chrom-Chromat oder Chromichromat bezeichneten Verbindung und erlaubt zwar weitere Abscheidung des Wasserstoffs, aber keine Reduktion der Chromsäure [Breiter 1956]. Da sie nur sehr schwer in Chromsäure löslich ist, entsteht bei der Elektrolyse reiner Chromsäurelösungen fast ausschließlich Wasserstoff.

Bei Chromelektrolyten hängen die Teilstromdichten der einzelnen Reaktionen stark von Elektrolytzusammensetzung und Temperatur ab. Oberhalb der kritischen Stromdichte zeigt sich in geringerem Maße eine Abhängigkeit von der kathodischen Stromdichte. Wichtige Einflussfaktoren für die Stromausbeute sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

Tabelle 2.4: Einflüsse auf die Stromausbeute der Chromabscheidung

Faktor	Erläuterung
Konzentration der Fremdsäure	Bei sulfat- oder fluoridkatalysierten Elektrolyten Maximum, danach mit zunehmendem Fremdsäuregehalt Abnahme der Wasserstoffreduktion und der Reduktion zum metallischen Chrom, Zunahme des Anteils an dreiwertigem Chrom [Frey 1956]
Elektrolyttemperatur	Abfall der Stromausbeute mit zunehmender Temperatur [Lausmann 2006, S. 148], auf Grund stärkerer Wasserstoffentwicklung [Hoare 1980] oder Chrom(III)-Bildung [Mantcheva 1989]
Stromdichte	Logarithmischer Anstieg mit steigender Stromdichte [Lausmann 2006, S. 154]
Chromsäurekonzentration	Abfall der Stromausbeute, je nach Fremdsäure Maximum bei bestimmter Konzentration [Lausmann 2006, S. 154].

Bezüglich der Teilströme der Chrom(III)- und Wasserstoffbildung existieren widersprüchliche Aussagen. Dies lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass nur die Stromausbeute an metallischem Chrom auf einfache Weise bestimmt werden kann. Daher wurden nur in wenigen Veröffentlichungen die Stromausbeuten der anderen Reduktionsprodukte angegeben. Für sulfatkatalysierte Elektrolyte liegen Werte von Frey vor [Frey 1956], der mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum bei Raumtemperatur arbeitete. Er bestimmte sowohl das Volumen des abgeschiedenen Wasserstoffs als auch den Chrom(III)-Gehalt im Katholyten und die Menge an metallischem Chrom. Mantcheva u. a. [Mantcheva 1989] bestimmten die Menge an Chrommetall sowie das Volumen des abgeschiedenen Wasserstoffs bei chloridhaltigen Elektrolyten. Der Teilstrom für die Chrom(III)-Bildung wurde als Differenz zu 100 % bestimmt.

### 2.2.3 Streufähigkeit

Mit Hilfe des Begriffs der Streufähigkeit beschreibt man die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke auf der Substratoberfläche. Sie ist umso besser, je gleichmäßiger die Schichtdicke verteilt ist, und umso schlechter, je größer die auftretenden Schichtdickenunterschiede sind. Man unterscheidet Makrostreufähigkeit und Mikrostreufähigkeit [Raub 1963].

Man spricht von Makrostreufähigkeit, wenn Schichtdickenunterschiede an vorspringenden und zurückliegenden Bereichen der Kathode beschrieben werden sollen, bei denen die Unterschiede im Anoden-Kathodenabstand von mehreren Zehntel Millimetern bis Zentimetern betragen. Durch die unterschiedlichen Abstände zwischen Kathode und Anode kommt es zu Unterschieden der Stromdichteverteilung und damit zu Schichtdickenunterschieden. Auf die Makrostreufähigkeit von Chromelektrolyten soll jedoch nicht näher eingegangen werden, da sich die Entstehung strukturierter Chromschichten in Abmessungen im Einflussbereich der Mikrostreufähigkeit abspielt.

Mikrostreufähigkeit charakterisiert die Fähigkeit des Elektrolyten, an unterschiedlichen Punkten eines Mikroprofils, z. B. Rauheitstal und -spitze, eine einheitliche Schichtdicke abzuscheiden. Typische Abmessungen liegen hierbei im Bereich von Mikrometern. Hier spielen Unterschiede der geometriebedingten Stromdichteverteilung keine Rolle. Ausschlaggebend ist der Antransport der abscheidbaren Ionen, der im Allgemeinen durch Dickenunterschiede der Diffusionsschicht beeinflusst wird. Eine gute Mikrostreufähigkeit führt zu einer Reproduktion des vorhandenen Oberflächenprofils und wird von einer großen Konzentration an entladungsfähigen Ionen begünstigt. Weitere begünstigende Faktoren sind starke Bewegung des Elektrolyten und Erhöhung der Temperatur, da so die Dicke der Diffusionsschicht abnimmt. Die Mikrostreufähigkeit ist oft stark stromdichtabhängig, da bei hohen kathodischen Stromdichten trotz hoher Ionenkonzentrationen eine Verarmung des Elektrolyten in Rauheitstälern auftreten kann. Bei hohen Stromdichten kann so eine Aufrauung des Oberflächenprofils auftreten.

Chromelektrolyte besitzen bei kleinen und mittleren Stromdichten eine gute Mikrostreufähigkeit. Sie bilden die Substratoberfläche nach, ohne sie einzuebnen. Ein Faktor ist wahrscheinlich die starke Wasserstoffführung des Elektrolyten, der verhindert, dass eine Verarmung des Elektrolyten an abscheidbaren Ionen vor der Kathode eintritt. Die Wasserstoffentwicklung steigt mit der Stromdichte. Damit dürfte die Dicke der Diffusionsschicht bei der Chromabscheidung – im Gegensatz zu vielen anderen Systemen – mit zunehmender Stromdichte abnehmen. Da bei kleinen Stromdichten eine gute Mikrostreufähigkeit vorliegt, muss die Diffusionsschicht auch in diesem Fall so dünn sein, dass sie dem Oberflächenprofil folgt. Die Dicke der Diffusionsschicht spielt jedoch bei der Chromabscheidung im Vergleich zu den Kathodenfilmen wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle. Auf Grund der guten Mikrostreufähigkeit von Chromelektrolyten dürften die auftretenden Kathodenfilme im Bereich der glänzenden Abscheidung weniger als einen Mikrometer dick sein und damit dem Oberflächenprofil folgen.

Die Schichtverteilung von galvanisch erzeugten Chromschichten an profilierten Oberflächen ist für zwei unterschiedliche Elektrolyte in Bild 2.3 dargestellt. Die Schichtdicken in den Vertiefungen und Spitzen des Oberflächenprofils sind weitgehend identisch. Es trat nur geometrische Einebnung des Oberflächenprofils auf.

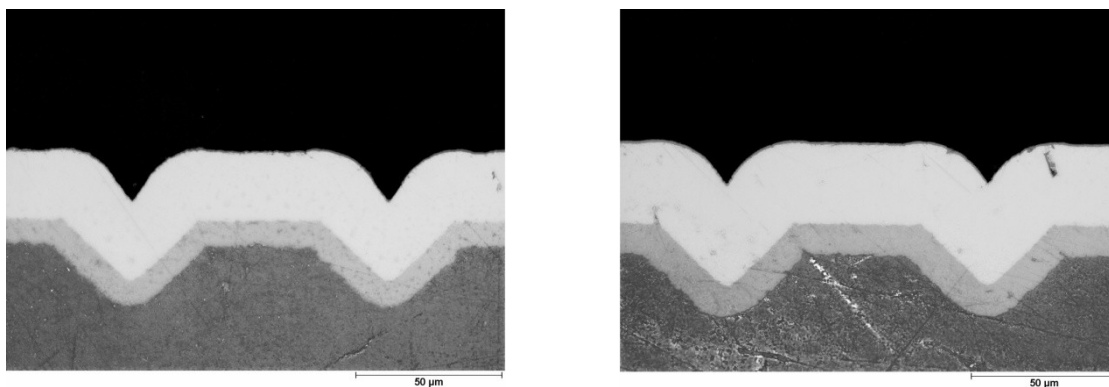


Bild 2.3: Mikrostreufähigkeit von Chromelektrolyten. Links: Elektrolyt 200 g/l CrO<sub>3</sub>, 2 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 55 °C, 60 A/dm<sup>2</sup>; rechts: Elektrolyt aus 200 g/l CrO<sub>3</sub>, 2 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 ml/l MSA, 60 °C, 60 A/dm<sup>2</sup>; Abscheidungsdauer jeweils 30 min.

Bei Erhöhung der Stromdichte nimmt bei Chromelektrolyten die Mikrostreufähigkeit ab. Dadurch kommt es zu einer Aufrauung des Oberflächenprofils. Die Zugabe von Methansulfonsäure zum Elektrolyten verbessert die Mikrostreufähigkeit bei hohen Stromdichten erheblich und verhindert über einen weiten Stromdichtebereich die Aufrauung der Schicht durch Knospenbildung. Dies ist in Bild 2.4 dargestellt. Besonders in den Vertiefungen der Oberfläche wird aus dem methansulfonsäurehaltigen Elektrolyten beträchtlich mehr Chrom abgeschieden. Die Mikrostreufähigkeit bei hohen Stromdichten ist durch den Zusatz deutlich verbessert.

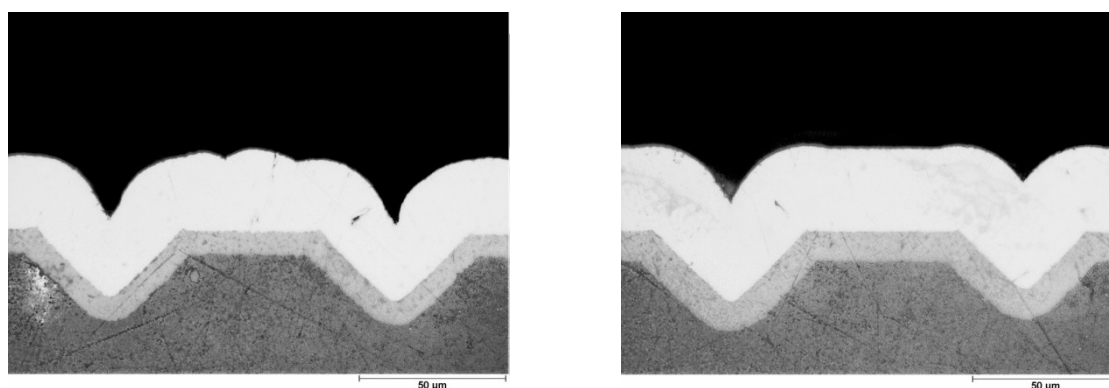


Bild 2.4: Mikrostreufähigkeit von Chromelektrolyten. Links: Elektrolyt aus 200 g/l CrO<sub>3</sub>, 2 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 55 °C, 120 A/dm<sup>2</sup>; rechts: Elektrolyt aus 200 g/l CrO<sub>3</sub>, 2 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 ml/l MSA, 60 °C, 120 A/dm<sup>2</sup>; Abscheidungsdauer jeweils 15 min.

#### 2.2.4 Schichtaussehen in Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte

Das Aussehen von Chromschichten hängt bei konstanter Elektrolytzusammensetzung stark von den Arbeitsparametern Elektrolyttemperatur und kathodische Stromdichte ab. Bei herkömmlichen Chromelektrolyten lassen sich drei Typen von Chromschichten unterscheiden. Es treten matt-graue, halbglänzende bis hochglänzende sowie milchige Schichten auf. Beispiele für die Schichttypen sind in Bild 2.5 dargestellt.

Anwendung finden bevorzugt die glänzenden Schichten (Bild 2.5 mitte). Sie sind bei niedrigen Stromdichten glatt und werden mit zunehmender Stromdichte knospiger. Je nach Art des Elektrolyten weisen sie ein mehr oder weniger dichtes Rissnetzwerk auf. Erhöht

man ausgehend vom Gebiet der glänzenden Schichten bei konstanter Stromdichte die Temperatur, entstehen milchige Niederschläge, die poren- und rissfrei abgeschieden werden können (Bild 2.5 rechts). Sie werden im Korrosionsschutz als sogenanntes Heißchrom eingesetzt. Senkt man die Elektrolyttemperatur bei konstanter Stromdichte stark ab, entstehen matt-graue Schichten (Bild 2.5 links). Sie weisen grobe Risse auf. Solche Schichten finden auf Grund ihrer Sprödigkeit und hohen inneren Zugspannungen keine Anwendung, obwohl unter diesen Bedingungen hohe Stromausbeuten erreicht werden.

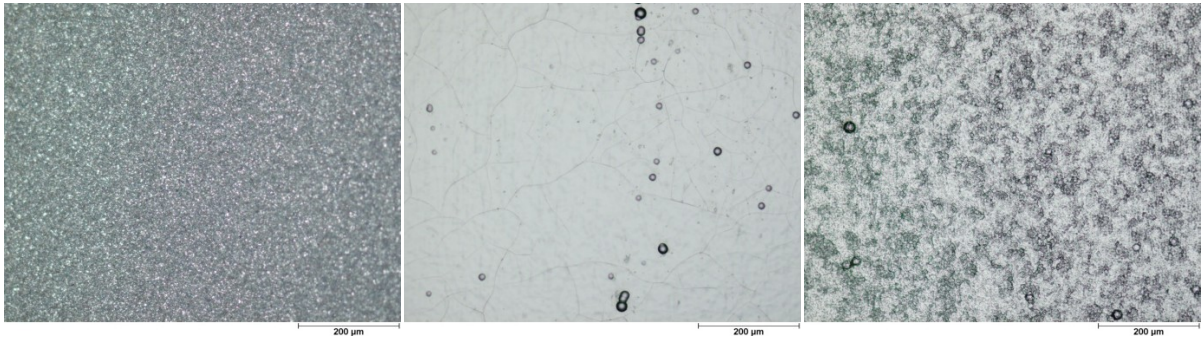


Bild 2.5: Typen von Chromschichten in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur. Elektrolyt 200 g/l CrO<sub>3</sub>, 2 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 ml/l MSA 70 %, Stromdichte 60 A/dm<sup>2</sup>  
 Von links nach rechts: matt-graue Schicht (40 °C), glänzende Schicht (60 °C), milchige Schicht (80 °C).

Die Entstehungsbereiche der unterschiedlichen Schichttypen wurden in Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur in Bild 2.6 dargestellt. Das Diagramm zeigt das Auftreten der einzelnen Schichttypen für einen schwefelsauren und einen MSA-haltigen Elektrolyten. Das Feld der Entstehung glänzender Schichten besitzt eine charakteristische, als Glanzfenster bekannte Form. Es tritt bei allen gebräuchlichen Elektrolyttypen auf. Seine Lage und Ausdehnung hängen von der Elektrolytzusammensetzung ab. Bei sulfonsäurehaltigen Elektrolyten ist der Entstehungsbereich glänzender Schichten zu höheren Temperaturen hin ausgedehnt, außerdem kann bei für die Hartverchromung gebräuchlichen Arbeitstemperaturen zwischen 50 °C und 60 °C ein wesentlich breiterer Stromdichtebereich angewandt werden.

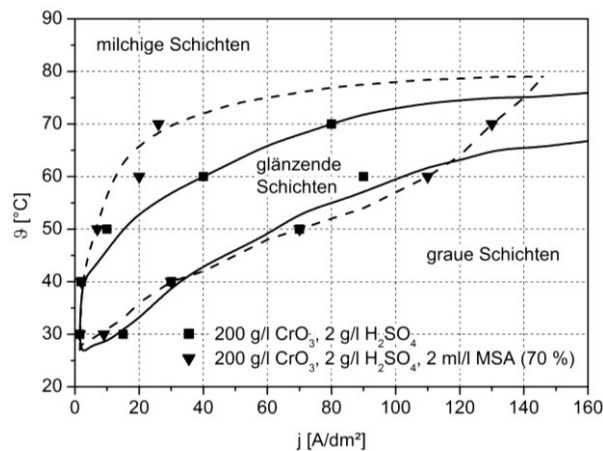


Bild 2.6: Typen von Chromschichten in Abhängigkeit von kathodischer Stromdichte und Arbeitstemperatur

Die Abhängigkeit des Schichtaussehens von Chromschichten von den Abscheidungsbedingungen wurde phänomenologisch ausführlich untersucht, jedoch selten in die theoretische Betrachtung des Abscheidungsmechanismus einbezogen. Ein Modell der Chromabscheidung sollte aber erklären, warum Schichten von unterschiedlichem Aussehen aus demselben Elektrolyten abgeschieden werden können.

Die Abscheidung galvanischer Metallschichten mit arteigenem Glanz ist üblicherweise an die Anwesenheit eines als Glanzbildner wirksamen Inhibitors gebunden. Dieser beeinflusst die Elektrokristallisation, so dass zum einen sehr feine Gefügekörner mit Korngrößen von weniger als der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (ca.  $0,4\ \mu\text{m}$ ) entstehen können. Zum anderen kann durch ihre Wirkung eine Texturierung der Schicht auftreten, die dazu führt, dass die Oberfläche bevorzugt von einer bestimmten Kristallfläche gebildet wird. Beide Erscheinungen, allein oder in Kombination, können dazu führen, dass die Oberfläche glänzend erscheint [Fischer 1954, S. 545].

Das Auftreten glänzender Schichten ist daher ungewöhnlich für einen Elektrolyten, der keine organischen Inhibitoren enthält. Die Funktion des Glanzbildners muss durch Elektrolytbestandteile oder Produkte der teilweisen Reduktion der Chromsäure erfüllt werden. Falicheva und Burdykina [Falicheva 1995] nehmen dazu an, dass Chrom(III)-Hydroxid in Form eines Sols vor der Kathode vorliegt und die Funktion eines Glanzbildners erfüllt. Auch der sogenannte Kathodenfilm, oder vielmehr die je nach Stromdichte, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung unterschiedlichen Kathodenfilme, könnten eine solche Wirkung auf die Abscheidung besitzen. Auf Kathodenfilme wird in Kapitel 2.4 näher eingegangen.

Die Vorgänge, die zur Glanzbildung bei der galvanischen Abscheidung führen, werden in hohem Maße von Transport- und Adsorptionsvorgängen vor der Kathode bestimmt [Raub 1963, S. 88]. Bild 2.6 zeigt, dass bei niedriger Temperatur eine niedrigere Stromdichte für die glänzende Abscheidung nötig ist als bei hoher Temperatur. Dies deutet darauf hin, dass der Transport trotz der starken Rührung durch die Wasserstoffentstehung von Diffusionsvorgängen bestimmt wird. Eine mögliche Erklärung ist, dass die entscheidenden Diffusionsvorgänge nicht im Elektrolyten selbst, sondern in einem an der Kathode adsorbierten Kathodenfilm hoher Viskosität erfolgen. Dieser besitzt wahrscheinlich eine temperaturabhängige Lösungsgeschwindigkeit im Elektrolyten, die mit der Temperatur steigt. Um vergleichbare Verhältnisse vor der Kathode zu erzielen, wäre bei höherer Temperatur eine höhere Stromdichte und damit Bildungsgeschwindigkeit des Films nötig.

Da das Schichtaussehen über die Abscheidungsdauer im Bereich von Minuten bis zu mehreren Stunden bestehen bleibt, muss sich ein stationärer Zustand aus Filmbildung und Filmauflösung an der Kathodenoberfläche einstellen. Aus den Abscheidungsbedingungen müssen sich sehr unterschiedliche Gleichgewichtszustände an der Kathode ergeben, um die starken Unterschiede im Aussehen der Chromschichten zu erklären. Worin diese jedoch bestehen, lässt sich vom Aussehen der Chromschichten her nicht ableiten.



### 2.2.5 Zusammenhang zwischen Schichtaussehen und Schichteigenschaften

Bei galvanisch erzeugten Chromschichten besteht ein starker Zusammenhang zwischen dem Schichtaussehen der unbearbeiteten Schicht und verschiedenen Schichteigenschaften. Dabei ist die für die Anwendung wichtigste Eigenschaft die Schichthärte. Den Zusammenhang zwischen Schichtaussehen und Schichthärte zeigt Tabelle 2.5. Abweichungen der Härtewerte der einzelnen Autoren könnten durch unterschiedliche Messmethoden bei der Härtemessung erklärt werden.

Tabelle 2.5: *Zusammenhang zwischen Aussehen und Härte von Chromschichten*

Schichtaussehen	Schichthärte
milchig	500 – 600 HV [Lausmann 2006, S. 188]
glänzend	750 – 1250 HV [Lausmann 2006, S. 188]
matt-grau	350 – 400 HV [Lausmann 2006, S. 188]
	bis 750 HV <sub>0,025</sub> [Romankiewicz 2004]

Im Ätzverhalten lassen sich ebenfalls Unterschiede erkennen. [Romankiewicz 2004] stellte fest, dass matt-graue Schichten beim Ätzen mit alkalischer  $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung stark angegriffen wurden, während bei glänzend-harten Niederschlägen nur die Risse stärker sichtbar wurden.

Die je nach Schichtaussehen unterschiedlichen Eigenschaften sind auf Gefügeunterschiede zurückzuführen. So besteht ein Zusammenhang zwischen dem Schichtaussehen und der Korngröße. Lausmann und Unruh [Lausmann 2006, S. 173] geben an, dass milchige und matte Schichten Korngrößen zwischen  $0,1\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$  aufweisen, während bei glänzend abgeschiedenen Chromschichten ein sehr feinkörniges Gefüge mit Korngrößen von  $0,001\ \mu\text{m}$  bis  $0,01\ \mu\text{m}$  vorliegt.

Eine Abhängigkeit des Schichtgefüges von den Abscheidungsparametern tritt bei galvanisch erzeugten Schichten oft in Erscheinung. Die Schichten zeigen je nach den Bedingungen der Abscheidung unterschiedliche Gefügetypen, die von Fischer [Fischer 1954] klassifiziert wurden. Er unterscheidet basisorientierte Wachstumsformen und feldorientierte Wachstumsformen. Dabei treten die basisorientierten Formen auf, wenn nur geringe Inhibition im System vorliegt, feldorientierte Typen bei mittlerer bis hoher und unorientiertes Wachstum ohne Reproduktion des Substrates bei sehr hoher Inhibition und Überspannung. Für jedes Metall treten außerdem bestimmte Formtypen bevorzugt auf [Fischer 1954, S. 426]. Je größer die Inhibitorempfindlichkeit des Metalls ist, desto wahrscheinlicher ist das Auftreten von Formtypen, die bei mittlerer und hoher Inhibition entstehen. Fischer gibt an, dass die Inhibitorempfindlichkeit von Metallen mit ihrem Schmelzpunkt zunimmt [Fischer 1954, S. 427]. Chrom sollte also auf Grund seiner hohen Schmelztemperatur von  $1875\ \text{°C}$  [Lausmann 2006, Anhang 10] eine sehr hohe Inhibitorempfindlichkeit aufweisen. Daher ist zu erwarten, dass entweder ein feldorientiertes Wachstum im feldorientierten Texturtyp (FT-Typ) oder unorientiertes Wachstum im unorientierten Dispersionstyp (UD-Typ) auftritt.

Untersuchungen an galvanisch erzeugten Chromschichten stützen diese Ansicht. Lee, Windover und Mello [Lee 1997] fanden bei röntgenographischen Untersuchungen eine Abhängigkeit der Vorzugsorientierung von den Abscheidungsparametern und wiederum eine Korrelation mit dem Aussehen der Schichten. Die Autoren schieden glänzende Hartchrom- und matte Heißchromschichten aus einem schwefelsauren Elektrolyten ab. Alle Chromschichten besaßen ein kubisch-raumzentriertes Gitter. Die Autoren fanden für Hartchromschichten eine stark ausgeprägte Fasertextur in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung, während bei unter Produktionsbedingungen hergestellten Heißchromschichten keine Vorzugsorientierung auftrat. Unter Laborbedingungen hergestellte Heißchromschichten zeigten eine bevorzugte Orientierung in  $\langle 211 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. In jedem Fall wiesen die bei der hohen Temperatur abgeschiedenen Schichten eine schwächer ausgeprägte Textur auf. Das Auftreten der Fasertextur deutet darauf hin, dass bei glänzenden Chromschichten der FT-Typ vorliegt.

Metzner [Metzner 2007, S. 53] fand, dass die Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung keine Voraussetzung für die Entstehung glänzender Schichten darstellt. In Untersuchungen an Chromatelektrolyten mit unterschiedlichen Katalysatoren zeigte sich, dass der  $\langle 111 \rangle$ -Reflex bei der Abscheidung aus dem methansulfonsäurehaltigen Elektrolyten oft nicht vom Untergrund unterscheidbar war, während Schichten aus schwefelsäure- oder fluoridkatalysierten Elektrolyten oft eine Vorzugsorientierung in dieser Richtung besaßen.

Diese Ansicht wird auch von Romankiewicz [Romankiewicz 2004] vertreten. Die Autorin gibt weiterhin an, dass matt-graue, bei tiefen Temperaturen abgeschiedene Schichten im UD-Typ kristallisieren. Nach Hardesty [Hardesty 1969] tritt bei der Abscheidung bei 85 °C aus sulfatfreien, fluoridkatalysierten Elektrolyten epitaxiales Wachstum im BR-Typ in Erscheinung. Dieser tritt bei geringerer Inhibition als FT- und UD-Typ auf.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass dem unterschiedlichen Schichtaussehen unterschiedlich starke Inhibition während der Abscheidung zugeordnet werden kann. Anscheinend sinkt der Grad der Inhibition mit zunehmender Temperatur und steigt mit zunehmender Stromdichte. Eine weitere wichtige Erkenntnis besteht darin, dass einem bestimmten Schichtaussehen charakteristische Eigenschaften zugeordnet werden können. Umgekehrt lässt sich aus unterschiedlichem Schichtaussehen oft auf unterschiedliche Schichteigenschaften schließen.

## 2.3 Stromdichte-Potential-Kurve

### 2.3.1 Sulfat- und fluoridhaltige Elektrolyte

An Chromatelektrolyten mit unterschiedlichen Fremdsäureanionen wurden von verschiedenen Forschern Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen, um Hinweise auf den Mechanismus der Abscheidung und die Wirkungsweise des Fremdsäurezusatzes zu gewinnen. Bei sulfathaltigen, z. B. [Van Parys 2004], und bei chloridhaltigen Elektrolyten [Shluger 1990] wurde festgestellt, dass diese Anionen zu einer ähnlichen Kurvenform mit einem charakteristischen Maximum der Stromdichte führen. In Bild 2.7 sind beispielhaft Stromdichte-Potential-Kurven eines Elektrolyten aus 200 g/l  $\text{CrO}_3$ , sowie 200 g/l  $\text{CrO}_3$

und 3 g/l Schwefelsäure dargestellt. Die Kurven wurden von der Autorin an einer rotierenden Stabelektrode bei 30 °C mit einer Drehzahl von 4000 min<sup>-1</sup> aufgenommen.

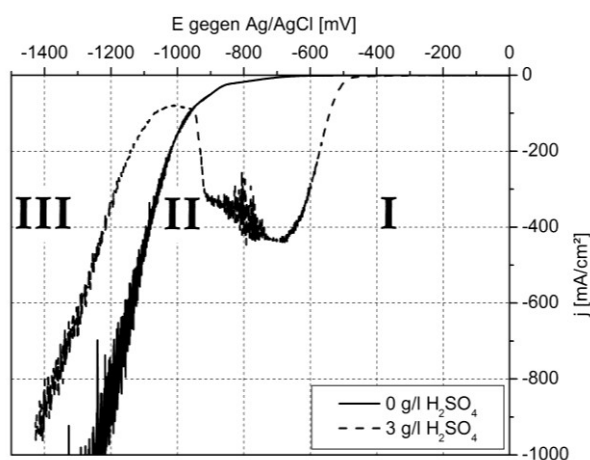


Bild 2.7: *Stromdichte-Potential-Kurve der Chromabscheidung.*  
 Parameter: 200 g/l CrO<sub>3</sub>, 30 °C, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure.  
 Rotierende Stabelektrode mit 4000 min<sup>-1</sup>.

Beim Vergleich der Kurven fällt auf, dass die Reduktion der reinen Chromsäurelösung mit einem deutlich anderen Kurvenverlauf erfolgt als die der schwefelsäurehaltigen Lösung. Für reine CrO<sub>3</sub>-Lösung verläuft die Kurve glatt, die kathodische Stromdichte steigt stetig mit dem negativer werdenden Potential. Hier treten als Kathodenreaktionen vor allem die Wasserstoffabscheidung sowie in geringerem Maße die Reduktion von sechswertigem Chrom zu dreiwertigem Chrom auf. Metallisches Chrom wird nicht abgeschieden. Enthält der Elektrolyt Schwefelsäure, ändert sich die Kurvenform deutlich. Es kommt zum Auftreten eines Maximums der Stromdichte, dessen Höhe mit dem Gehalt an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zunimmt [VanParys 2004], und darauf zu einem starken Abfall des Stroms bei negativeren Potentialen. Wird das Elektrodenpotential weiter erniedrigt, steigt die Stromdichte wieder an. In diesem Bereich wird metallisches Chrom abgeschieden. Drei Kurvenbereiche können unterschieden werden. Sie sind in Bild 2.7 mit I, II und III markiert und werden im Folgenden diskutiert.

Im Bereich I, dem ersten Anstieg des Stromes bis zum Maximum, findet nach Ansicht vieler Autoren eine unvollständige Reduktion des sechswertigen Chroms zu Cr<sup>3+</sup> sowie Wasserstoffentwicklung statt. Der im Vergleich zur reinen Chromsäurelösung bei positiveren Potentialen auftretende Anstieg des Stroms wird z. B. von [Hoare 1979], [Tok 1986] und [Shluger 1990] auf die Bildung eines leichter reduzierbaren Komplexes aus Fremdsäureanion und Chromsäure zurückgeführt. Ein solches Maximum des Stromes tritt nicht nur bei Zugabe von Sulfat oder Schwefelsäure zum Elektrolyten auf, sondern auch bei Zugabe von Fluorid oder Chlorid. Dies deutet darauf hin, dass auch diese Anionen mit den sechswertigen Chromverbindungen einen leichter zu dreiwertigem Chrom reduzierbaren Komplex bilden können.

Die Höhe des durch die Fremdsäure verursachten Maximums des Stromes ist nicht nur von der Menge an Fremdsäure abhängig. So sinkt der Maximalstrom mit zunehmendem Chromsäuregehalt [Shluger 1990] und steigt mit zunehmender Rührung des Elektrolyten

[Breiter 1956], [Frey 1956], [Rosas 2001]. Van Parys u. a. [Van Parys 2004] beobachteten, dass das Maximum bei kleinen Chromsäuregehalten und hohen Temperaturen nicht auftrat. Die Potentiallage des Maximums ist auch vom Material der Elektrode abhängig [Jiang 1983].

Das Verhalten des Maximalstromes in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen deutet darauf hin, dass eine bestimmte Spezies in ihrem Grenzstrom reduziert wird. Dabei scheint die Konzentration der Spezies sowohl vom Fremdsäure- wie vom Chromsäuregehalt des Elektrolyten abhängig zu sein. Der Anstieg des Maximalstromes mit zunehmender Rührintensität zeigt, dass tatsächlich ein Grenzstrom vorliegt. Das Auftreten eines Grenzstroms deutet auch darauf hin, dass der Anteil der Wasserstoffabscheidung in diesem Kurvenabschnitt gering sein muss, da die Wasserstoffabscheidung aus sauren Lösungen keinen messbaren Grenzstrom aufweist [Wirtz 1938]. Shluger und Sitnikova [Shluger 1992] geben an, dass die Wasserstoffabscheidung aus schwefelsäurehaltigen Elektrolyten noch vor dem ersten ansteigenden Ast der Stromdichte-Potential-Kurve auftritt. Jiang und Pletcher [Jiang 1983] sowie Rosas und Robin [Rosas 2001] geben hingegen an, dass die Wasserstoffentwicklung erst nach dem Durchlaufen des Maximums einsetzt.

Im Bereich II tritt ein Abfall der Stromdichte auf. In einem Grenzstrombereich wird aber ein mehr oder weniger breites Plateau der Stromdichte erwartet, bevor mit höherer Überspannung eine neue Reaktion einsetzt und der Strom weiter ansteigt [Hamann 1998], [Jiang 1983a]. Eine Erklärung für das Sinken der Stromdichte könnte die Ausbildung eines Films mit hohem elektrischem Widerstand auf der Kathode sein, der dann ähnlich wie anodisch gebildete Deckschichten bei der Passivierung von Metallen zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes führt. Breiter [Breiter 1956] nennt diesen Film Kathodenfilm, andere Autoren, z. B. [Van Parys 2004], [Jiang 1983a] halten ihn für einen Passivfilm aus Chromoxiden unterschiedlicher Wertigkeiten. Diese Annahme könnte die starken Schwankungen des Stroms im Bereich II erklären, die von Van Parys u. a. [Van Parys 2004] und von Jiang und Pletcher [Jiang 1983a] auf die Bildung und Auflösung des oben erwähnten Passivfilms auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Die Stromschwankungen scheinen jedoch noch von anderen Faktoren abzuhängen, da sie nicht von allen Autoren beobachtet wurden, so finden z. B. [Jiang 1983], [Jiang 1983a], und [Rosas 2001] glatte Kurven.

Der Zusammenhang zwischen einem Abfall des Stroms und einer Filmbildung ist jedoch nicht zwingend, da auch bei der Elektrolyse reiner Chromsäurelösungen eine Filmbildung auf der Kathode zu beobachten ist [Hoare 1979], [Socha 1999], [Van Parys 2004], ohne dass ein Abfall der Stromdichte erfolgt.

In Bereich III kommt es zu einem erneuten Anstieg des Stromes. Hier finden drei Reaktionen parallel statt: Wasserstoffentwicklung, vollständige Reduktion des sechswertigen zum metallischen Chrom sowie die unvollständige Reduktion zu dreiwertigem Chrom. Teilstromdichten der einzelnen Reaktionen sind nicht verfügbar. Der Kurvenverlauf wird vor allem von der Wasserstoffabscheidung bestimmt [Solodkova 2001]. Die Kurven sind im Vergleich zur Elektrolyse reiner Chromsäurelösungen zu negativeren Potentialen verschoben. Dies deutet darauf hin, dass ein zusätzlicher Widerstand mit der Elektrode in

Reihe geschaltet ist. Es könnte sich hierbei um den elektrischen Widerstand eines Kathodenfilms handeln.

### 2.3.2 Sulfonsäurehaltige Elektrolyte

Über sulfonsäurehaltige Chromelektrolyte wurde weniger publiziert als über schwefelsaure oder fluoridhaltige Elektrolyte. Daher sind kaum Stromdichte-Potential-Kurven verfügbar. Efimov und Tok [Efimov 2000] vergleichen Stromdichte-Potential-Kurven eines Elektrolyten mit 250 g/l  $\text{CrO}_3$  und 0,03 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit und ohne Zusatz von 0,03 mol/l MSA bei 55 °C. Die Autoren stellen die Kurven abschnittsweise in zwei getrennten Diagrammen dar. Im Anfangsbereich, der dem Bereich I in Bild 2.7 entspricht, stellen sie fest, dass die Zugabe von Methansulfonsäure zu einer leichten Depolarisation führt. Sie nehmen an, dass dies auf eine Erhöhung der Wasserstoffüberspannung im Vergleich zum schwefelsauren Elektrolyten und damit auf eine Begünstigung der Reduktion  $\text{Cr}^{6+}$  zu  $\text{Cr}^{3+}$  zurückzuführen ist. Bei negativeren Potentialen als -1,1 V stellen sie fest, dass die Chromabscheidung im Elektrolyten, der nur Schwefelsäure enthält, bei positiveren Potentialen als im MSA-haltigen Elektrolyten einsetzt. Die Stromdichten des MSA-Elektrolyten liegen jedoch etwas höher. Ab einem Elektrodenpotential von -1,4 V, bei dem auch im MSA-Elektrolyten die Chromabscheidung beginnt, sind beide Kurven nicht mehr unterscheidbar. Der prinzipielle Kurvenverlauf unterscheidet sich jedoch nicht von einem Elektrolyten, der nur Schwefelsäure enthält.

Dies bestätigen die Untersuchungen von Solodkova u. a. [Solodkova 2001]. Für kleine Mengen einer Alkylsulfoverbindung stellen sie keine Änderung des Kurvenverlaufs fest, bei großen Mengen sinkt der Maximalstrom des Bereichs I deutlich. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass die relative Konzentration an Sulfat in unmittelbarer Kathodennähe sinkt. Für den Kurvenverlauf eines Elektrolyten, der nur die Alkylsulfoverbindung enthält, geben die Autoren an, dass diese die Reaktion  $\text{Cr}^{6+}$  zu  $\text{Cr}^{3+}$  nicht beschleunigt. Die Kurve selbst wird nicht abgebildet.

### 2.3.3 Zusammenfassung

Aus den zahlreichen Untersuchungen zur Stromdichte-Potential-Kurven der Chromabscheidung lassen sich folgende Punkte zusammenfassen:

Der Anstieg des Stroms in Bereich I der Stromdichte-Potential-Kurve ist vorwiegend auf die Reduktion zum Chrom(III) zurückzuführen. Schwefelsäure wirkt auf diesen Vorgang stark depolarisierend. Dies ist wahrscheinlich auf die Bildung eines Komplexes mit Chromsäure zurückzuführen. Es findet nur wenig Wasserstoffabscheidung statt.

Der Abfall des Stroms in Bereich II könnte auf die Bildung eines oxidischen Passivfilms oder eines anderen Kathodenfilms mit hohem elektrischem Widerstand zurückzuführen sein.

Im Bereich III, in dem die Abscheidung metallischen Chroms stattfindet, gibt die Summenkurve des Stromdichte-Potential-Verlaufs nur wenig Auskunft über ablaufende Vorgänge, da sie überwiegend von der Wasserstoffentwicklung bestimmt wird.

Die Zugabe von Methansulfonsäure zu einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten führt bei den untersuchten Konzentrationen nicht zu einer prinzipiellen Veränderung der Kurvenform. Alkylsulfoverbindungen haben anscheinend keine depolarisierende Wirkung auf die Reduktion zum Chrom(III).

## **2.4 Kathodenfilme bei der Chromabscheidung**

Die Existenz von Kathodenfilmen wurde in den vorhergehenden Kapiteln bereits erwähnt. Sie entstehen bei der Reduktion fremsäurehaltiger Chromsäurelösungen aus Reduktionsprodukten der Chromsäure. Ihre Existenz kann als gesichert gelten. Zu ihrer Zusammensetzung und Funktion finden sich jedoch unterschiedliche Aussagen. Im Folgenden werden Untersuchungen zu Entstehung, Zusammensetzung und Funktion von Kathodenfilmen vorgestellt.

### **2.4.1 Entstehung**

Shluger und Sitnikova [Shluger 1992] beobachteten während der Aufnahme einer potentiodynamischen Stromdichte-Potential-Kurve den Kathodenfilm bei seiner Entstehung mittels eines Lichtmikroskops. Sie untersuchten einen Elektrolyten mit 250 g/l Chromsäureanhydrid und 2,5 g/l Schwefelsäure bei 20 °C. Alle Elektrodenpotentiale sind in Bezug auf eine Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter KCl-Lösung angegeben. Als erster sichtbarer Prozess setzte bei einem Elektrodenpotential von -380 mV Wasserstoffentwicklung ein, die sich mit negativer werdendem Potential zunächst verstärkte. Ab einem Potential von -680 mV kam es zur teilweisen Reduktion der Chromsäure, und zum Abströmen eines dunklen Reduktionsprodukts von der Kathode. Diese Vorgänge sind vom Elektrodenpotential her dem Bereich I der Stromdichte-Potential-Kurve zuzuordnen. Bei einem Elektrodenpotential von -910 mV endeten Wasserstoffentwicklung und das Abfließen des dunklen Reduktionsprodukts von der Kathode, und ein Kathodenfilm in Form einer dunklen Schicht bildete sich aus. Das Potential der Filmbildung ist dem Bereich II der Stromdichte-Potential-Kurve zuzuordnen. Dies deutet darauf hin, dass der Abfall der Stromdichte tatsächlich auf die Bildung eines Oberflächenfilms zurückzuführen ist.

Kathodenfilme bilden sich aus Reduktionsprodukten der Chrom(VI)-Verbindungen, die an der Kathode unter Stromfluss entstehen. Daher ist nach dem Einschalten des Stroms unter galvanostatischen Bedingungen oder der Polarisation der Elektrode unter potentiostatischen Bedingungen ein bestimmter Ladungs- und Stoffumsatz nötig, bis genügend Reaktionsprodukte vorhanden sind. Die vollständige Ausbildung des Kathodenfilms benötigt demnach eine bestimmte Zeit. Mandich [Mandich 1997a] gibt dafür etwa 1 – 3 s an. Yoshida u. a. [Yoshida 1979] stellten die von ihnen untersuchten Kathodenfilme durch eine 2 s dauernde Abscheidung her.

Rosas und Robin [Rosas 2001] untersuchten die Bildungsgeschwindigkeit von Kathodenfilmen und die minimale Elektrolysezeit bis zum Beginn der Chromabscheidung. Als charakteristisches Merkmal für den Beginn der Chromabscheidung bei der kathodischen Polarisation fanden die Autoren ein stabiles Elektrodenpotential von etwa -1,55 V gegen eine gesättigte Kalomelektrode (SCE). Die Autoren stellten fest, dass die Zeit bis zum

Einsetzen der Verchromung mit zunehmendem Sulfatgehalt, zunehmender Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit stieg und mit zunehmender Stromdichte fiel. Ein Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  verkürzte die Zeit für die Filmbildung. Unter praxisnahen Bedingungen, bei einer Temperatur von  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , einer Stromdichte von  $60\text{ A/dm}^2$  und einem Elektrolyten aus  $100\text{ g/l CrO}_3$  und  $1\text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ , lag die Zeit bis zur Ausbildung eines stabilen Abscheidungspotentials bei etwa  $0,06\text{ s}$ . Für den gleichen Elektrolyten bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $30\text{ A/dm}^2$  betrug die Zeit bis zum Einsetzen der Chromabscheidung  $0,28\text{ s}$ . Diese Zeiten sind beträchtlich kürzer als die von [Mandich 1997a] ohne experimentelle Ergebnisse angegebenen. Da sie aber von den Abscheidungsbedingungen abhängen, ist es möglich, dass sie sich so stark unterscheiden. [Solodkova 2001] gibt sogar an, dass die Bildung des Kathodenfilms  $30\text{ s}$  benötigt.

Die Ausbildung der Kathodenfilme benötigt also mindestens eine Zeit von einigen zehn Millisekunden, kann aber auch mehrere Hundert Millisekunden bis in den Bereich von Sekunden dauern. Als Indiz für die vollständige Ausbildung kann das Erreichen eines stabilen, stark negativen Elektrodenpotentials verwendet werden.

Während der Elektrolyse reichern sich dreiwertige Chromverbindungen im Elektrolyten an. Wahrscheinlich löst sich der Kathodenfilm schon während der Abscheidung zumindest teilweise wieder im Elektrolyten und wird neu gebildet. Über einen weiten Bereich der Abscheidungsdauer sind aber Stromausbeute und Schichtaussehen konstant. Während der gesamten Elektrolysedauer müssen also gleiche Bedingungen vor der Kathode herrschen und es muss sich ein stationärer Zustand zwischen Filmauflösung und Filmbildung einstellen. Der Kathodenfilm sollte also bei unveränderten Abscheidungsbedingungen eine konstante Dicke und konstante Zusammensetzung aufweisen.

#### **2.4.2 Zusammensetzung der Kathodenfilme**

Der Film, der bei der Reduktion von reiner Chromsäure entsteht, muss sich grundlegend von dem unterscheiden, der bei der Reduktion der Chromsäure mit Schwefelsäurezusatz entsteht. Kennzeichen dafür ist, dass unter ersterem kein Chrom abgeschieden wird, unter dem Kathodenfilm aus fremsäurehaltigen Lösungen jedoch schon.

Im Folgenden soll unter Kathodenfilm der Kathodenfilm, der bei einer bestimmten Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und Temperatur entsteht, verstanden werden. Da die Zusammensetzung der Filme von Temperatur, Stromdichte und Elektrolytzusammensetzung abhängt, gibt es unterschiedliche Kathodenfilme.

Da Kathodenfilme sich unter den Bedingungen der üblichen Chromabscheidung beim Abschalten des Stromes schnell von der Oberfläche lösen, ist ihre nähere Untersuchung schwierig. Technische Chromelektrolyte weisen außerdem auf Grund der hohen Chromsäurekonzentration und des Gehaltes an dreiwertigem Chrom eine dunkle Farbe auf, die eine Beobachtung der Kathodenoberfläche während der Abscheidung erschwert.

Yoshida u. a. [Yoshida1979], [Yoshida1979a] verwendeten deshalb eine Abscheidungszelle, die ein sehr schnelles Spülen der Probe erlaubte, so dass der Kathodenfilm erhalten blieb. Dieser wurde mit radioaktiven Tracern [Yoshida 1979] sowie mit Photoelektronenspektrometrie [Yoshida 1979a] hinsichtlich seiner Zusammensetzung und der Wertigkei-

ten seiner Bestandteile untersucht. In diesen Arbeiten konnte der Kathodenfilm auf der Kathode untersucht werden. Es wurde festgestellt, dass der Kathodenfilm während der Chromabscheidung bei -1200 mV (SCE) aus zwei Lagen bestand. Der äußere Film auf der dem Elektrolyten zugewandten Seite besaß eine lose Struktur und löste sich leicht im Elektrolyten. Die Autoren bezeichnen ihn daher als L-Film oder losen Film. Der innere Film war im Elektrolyten stabil und dünner als der äußere Film, daher wird er als C-Film oder kompakter Film bezeichnet. Die Autoren nehmen an, dass sich der L-Film während der Abscheidung ständig löst und neu bildet, während der C-Film unverändert bleibt.

Beide Filme enthielten Chrom vor allem in der Wertigkeit +3, möglicherweise auch in den Wertigkeiten +2 und +4. Daneben enthielten die Filme Sulfationen. Dabei stieg der Sulfatgehalt des Elektrolyten im losen Film mit dem Gehalt im Elektrolyten und erreichte bei 1 % Schwefelsäure im Elektrolyten ca. 20 mol%, während das Verhältnis von Chrom und Sulfat im C-Film unabhängig von der Konzentration im Elektrolyten bei 5 mol% lag. Die Autoren nehmen für die Zusammensetzung der Filme an, dass sie aus Chrom(III)-Hydroxo-Komplexen aufgebaut sind.

Nach ihrer Ansicht handelt sich um zwei- und mehrkernige Komplexe, bei denen die dreiwertigen Chrom-Ionen über jeweils zwei Hydroxogruppen verbunden sind. Die restlichen Liganden sind entweder weitere Hydroxogruppen, Wassermoleküle oder Sulfationen. Je nach Art der Liganden tragen die Komplexe unterschiedliche Ladungen. Bis auf einen ringförmigen Komplex, der im C-Film enthalten sein soll, entsprechen sie den schon in Kapitel 2.1 vorgestellten polymeren Komplexverbindungen. Bei der Auflösung des C-Films nach der Abscheidung sollen die Komplexe Sulfationen aufnehmen können.

Für die Existenz eines nur teilweise kompakten Films spricht auch die von [Rosas 2001] gefundene Abhängigkeit der Filmbildungsgeschwindigkeit von der Drehzahl der rotierenden Scheibenelektrode, da ein solcher Film teilweise von der Kathode abgeschleudert werden kann. Die von Hoare [Hoare 1980] untersuchte Erscheinung, dass eine hohe Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten zu einer Erhöhung der Stromausbeute führt, könnte ebenfalls auf einen flüssigen, hochviskosen Anteil des Kathodenfilms hindeuten.

Untersuchungen von Shluger [zitiert bei Lausmann 2006; S. 112] ergaben eine Zusammensetzung, die unabhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten für einen schwefelsäurehaltigen Elektrolyten bei 65-67 % Cr<sup>6+</sup>, 22 - 23 % Cr<sup>3+</sup> und 10-12 % SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> lag. Die Werte weichen stark von denen von [Yoshida 1979] und [Yoshida 1979a] ab. Möglicherweise ist mit „Cr<sup>6+</sup>“ Chromat gemeint, da das sechswertige Chrom in jedem Fall von Sauerstoff umgeben ist [Riedel 2004]. Shluger fand anscheinend keine Hydroxogruppen. Der größte Gegensatz zu den Ergebnissen von Yoshida und Mitarbeitern [Yoshida 1979], [Yoshida 1979a] ist jedoch, dass diese im Gegensatz zu Shluger kein sechswertiges Chrom in den Kathodenfilmen fanden, es nach Shluger jedoch fast zwei Drittel des Films ausmacht.

Weitere Angaben zur Zusammensetzung des Kathodenfilms finden sich bei Karnaukhov u. a. [Karnaukhov 1990], die Kathodenfilme aus intermediären Reduktionsprodukten bei der Abscheidung einer Vielzahl von Metallen untersuchten. Sie sind der Ansicht, dass es



sich bei den Kathodenfilmen der Chromabscheidung um einen 10 bis 100 nm dicken Film aus Chrom der Wertigkeit Null sowie Oxid-Hydroxid-Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Chroms handelt. Die Autoren sind der Ansicht, dass diese Verbindungen in Elektrolyten wie Schwefelsäure oder Flusssäure zum Metall reduziert werden können. Sie geben nicht an, dass der Kathodenfilm sechswertiges Chrom enthält. Addiert man die Prozentangaben für die Filmbestandteile, erhält man weniger als 100 %. Die fehlenden Bestandteile gehen aus der Arbeit nicht hervor.

Die vorliegenden Arbeiten bestätigen die Annahme, dass der Kathodenfilm aus Reduktionsprodukten der Chromsäure, vorwiegend der Wertigkeit +III und +II, besteht. Da die von Van Parys u. a. [Van Parys 2004] durchgeführte Untersuchung des Films der Reduktion reiner Chromsäure einen Aufbau aus Chrom(III)-Hydroxid und Chromat nahelegt, ist anzunehmen, dass die bei der Chromabscheidung vorliegenden Kathodenfilme ebenfalls eine solche Grundzusammensetzung aufweisen. Die Befunde von [Yoshida 1979], [Yoshida 1979a] und [Karnaukhov 1990] deuten ebenfalls darauf hin, dass Hydroxidionen eine Rolle beim Aufbau des Kathodenfilms spielen. Dass Yoshida u. a. kein sechswertiges Chrom nachwies, liegt möglicherweise daran, dass der XPS-Peak des sechswertigen Chroms bei manchen Kathodenfilmen von der Flanke des Chrom(III)-Peaks überlagert werden kann.

Welche Hydroxoverbindungen des dreiwertigen Chroms vorliegen, ist nicht genau zu bestimmen. Sie sollten aber stärker als bis zu Dimeren polymerisiert sein, da diese im Elektrolyten löslich sind [Levitan 1964] und damit keinen auf der Oberfläche haftenden Film bilden können.

Das Fremdsäureanion wird nach den vorliegenden Erkenntnissen in den Kathodenfilm eingebaut, und zwar in wesentlich höherer Konzentration, als es im Elektrolyten vorliegt. Yoshidas [Yoshida 1979], [Yoshida 1979a] sulfatarmer C-Film enthält noch fünf Mal so viel Sulfat wie der Elektrolyt selbst.

Die Fremdsäureanionen verändern offensichtlich die Eigenschaften des Kathodenfilms derart, dass im Gegensatz zu dem aus der reinen Chromsäurelösung abgeschiedenen Film die Chromabscheidung ermöglicht wird.

### **2.4.3 Funktion des Kathodenfilms**

Ist die Zusammensetzung der Kathodenfilme nicht eindeutig geklärt, so gilt dies auch für seine Funktion bei der Chromabscheidung. Eine grundlegende Frage ist, ob der Kathodenfilm für die Chromabscheidung notwendig oder hinderlich ist. Neuere Arbeiten, z. B. [Mandich 1997], [Rosas 2001], konstatieren ebenfalls, dass sie nicht abschließend beantwortet werden kann. Zur Wirkung des Kathodenfilms kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage:

- Der Kathodenfilm selbst wird nicht weiter reduziert, sondern eine Verbindung, die hindurchdiffundiert. Er behindert den Antransport des reduzierbaren Komplexes und senkt damit die Abscheiderate des Chroms [Hoare 1979].
- [Yoshida 1979] nimmt ebenfalls an, dass der Kathodenfilm selbst nicht weiter reduziert wird, sondern eine Verbindung, die hindurch diffundiert. Der Kathodenfilm ist

aber nötig, damit metallisches Chrom abgeschieden werden kann. Dies zeigt sich daran, dass sich metallisches Chrom auf der Oberfläche abschied, wenn eine Probe mit einem Kathodenfilm auf der Oberfläche in einer freisäurefreien Lösung weiter beschichtet wurde. Dieser Schluss ist jedoch nicht zwingend. Es könnte sein, dass nur der noch anhaftende Kathodenfilm weiter reduziert wurde.

- Der Kathodenfilm wirkt an seiner Außenseite als Kathode, an der Innenseite als Elektrolyt. Das bedeutet, dass er sowohl Elektronen übertragen kann als auch selbst reduziert wird. Seine Eigenschaften bestimmen die technologischen Eigenschaften der Metallabscheidung, beispielsweise die Stromausbeute des Prozesses [Gorodyskii 1986], [Karnaukhov 1990]. Er trennt den Kathodenraum vom Rest des Elektrolyten ab, so dass entstandene Verbindungen niedriger Wertigkeiten nicht wieder oxidiert werden können, sondern zum Metall reduziert werden.
- Der Kathodenfilm wirkt als Elektrode, an der ein erster Reduktionsvorgang zum Chrom(III) stattfinden kann; er wirkt gleichzeitig als Kationenaustauschermembran, die nur das Chrom(III) durchlässt, das dann an der Kathodenoberfläche weiter reduziert wird. Oxonium-Ionen können den Film nur in sehr geringem Maße passieren. Er wird selbst nicht weiter reduziert [Unruh 2006]. Dafür spricht nach Ansicht des Autors, dass während der Verchromung die Wasserstoffentwicklung nicht gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche auftritt, sondern lokal begrenzt. Die Bereiche mit starker Wasserstoffentwicklung breiten sich rissartig über die Oberfläche aus, verschwinden wieder und bilden sich an anderer Stelle neu. Unruh führt dies auf ein Aufreißen des Kathodenfilms zurück, wodurch Oxoniumionen an die Oberfläche gelangen können. Die Erscheinung, dass die Wasserstoffentwicklung bei der Abscheidung glänzender Chromschichten in Form rissartiger Gebilde abläuft, wurde auch von der Verfasserin beobachtet.
- Der Kathodenfilm wirkt selbst nicht als Kathode, überträgt also keine Elektronen. Er wird an der Kathode gebildet und wirkt auf seiner inneren Seite als Elektrolyt, aus dem die Chromabscheidung stattfindet, wird also selbst weiter reduziert. Dazu muss er durchlässig für reduzierbare Anionen aus dem Elektrolyten sein. Er ist nur in geringem Maße durchlässig für Oxoniumionen und andere Kationen.
- Unabhängig von der Funktion, den der Kathodenfilm für den Mechanismus der Chromabscheidung hat, nehmen Falicheva und Burdykina [Falicheva 1995] an, dass der Kathodenfilm – sie halten ihn für ein  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Sol – den Glanz der Chromschichten in bestimmten Stromdichte- und Temperaturbereichen hervorruft.

## 2.5 Theorien zum Mechanismus der Chromabscheidung

Seit der Erkenntnis, dass die Chromabscheidung durch einen geringen Anteil einer Fremdsäure ermöglicht wird, wurde eine Vielzahl von Theorien zum Mechanismus der Chromabscheidung aufgestellt. Keine kann jedoch bislang als bewiesen gelten.

Da viele Ansätze zum Mechanismus der Chromabscheidung auf der Funktion des Kathodenfilms beruhen, wurden einige schon im vorherigen Abschnitt dargestellt. Eine umfassendere Darstellung und Diskussion findet sich bei [Unruh 2006].

Eine in den letzten Jahrzehnten weithin anerkannte Vorstellung zum Abscheidungsmechanismus kommt jedoch ohne die Mitwirkung eines Kathodenfilms aus. Hoare und Mitarbeiter [Hoare 1979], [Hoare 1980], [Hoare 1989] entwickelten eine Theorie des differenziert komplexierten Trichromats, die hier auf Grund ihres hohen Bekanntheitsgrades dargestellt und diskutiert werden soll.

Die Autoren gehen davon aus, dass bei den üblichen Konzentrationen nur das Trichromat-Anion im Elektrolyten wirksam ist und mit dem als Katalysator vorhandenen Hydrogensulfat Komplexe bildet. Dabei sollen sich Wasserstoffbrücken zwischen dem Wasserstoffatom des Hydrogensulfats und dem doppelt gebundenen Sauerstoff des Trichromats ausbilden. Jedes Chromatanion kann bis zu zwei Hydrogensulfationen an sich binden. Auf ein mit zwei Hydrogensulfationen komplexiertes Chromat können nach Ansicht der Autoren an der Kathode keine Elektronen übertragen werden. Unter den möglichen Trichromat-Hydrogensulfatkomplexen gibt es einige, die an beiden Enden blockiert sind, einige, bei denen beide Enden frei liegen, und einige, bei denen nur ein Ende blockiert ist. Nach Ansicht der Autoren werden nur diejenigen Komplexe zum metallischen Chrom reduziert, bei denen nur ein Ende des Trichromat-Ions blockiert ist. Das einseitig blockierte Trichromat wird zu einem Chrom(III)- und dann Chrom(II)-Dichromat reduziert, aus dem unter Abspaltung von Dichromsäure Chrom(II)-Hydroxid entsteht. Ist nun Hydrogensulfat in unmittelbarer Kathodennähe vorhanden, weil es aus dem reduzierten Trichromat freigesetzt wurde, so komplexiert es diese Verbindung und schafft damit ein Molekül mit Dipolcharakter. Dieses kann nun mit seinem positiv geladenen Ende an der Kathode adsorbieren und zum metallischen Chrom reduziert werden. Dabei wird das Hydrogensulfat wieder frei.

Einige Punkte sprechen gegen diese Theorie. Mandich [Mandich 1997a] merkt an, dass Hoare den Kathodenfilm und seinen komplexen Aufbau aus L- und C- Film nicht berücksichtigt. Ein weiterer Punkt besteht in der Annahme, dass bei einem Mengenverhältnis von Chromat zu Sulfat von 100:1 bevorzugt ein Komplex entstehen soll, der Chromat zu Sulfat im Verhältnis 3:2 enthält. Wenn keine Bevorzugung eines bestimmten Komplexes vorliegt – davon geht Hoare aus, wie seine Normalverteilungskurven sowie seine Auflistung möglicher Komplexe zeigen – sollte ein Komplex, der nur ein Sulfat pro Chromsäuremolekül enthält, entstehen. Auch Radnai und Dorgai [Radnai 1992] sowie Unruh [Unruh 2006, S. 81] merkten dies an.

Während die Komplexbildung Raum für Spekulationen lässt, gibt es einen Punkt in der Theorie, der direkt nachgeprüft werden kann. Hoare beschreibt [Hoare 1979], wie sich ein zu geringer und zu hoher Schwefelsäuregehalt auf die Reduktion des Trichromats auswir-

ken: bei einem Schwefelsäuregehalt von weniger als einem Prozent müsste vor allem Chrom(III), bei einem Schwefelsäuregehalt von mehr als einem Prozent vorwiegend Wasserstoff entstehen. Von Frey und Knorr [Frey 1956] wurde jedoch nachgewiesen, dass die Verhältnisse umgekehrt sind: mit zunehmendem Sulfatgehalt im Elektrolyten sinkt der Anteil des Wasserstoffs bis zu einem Sulfatgehalt von 1 % des Chromsäuregehalts stark, um dann bis zu einem Sulfatgehalt von 13 % praktisch konstant zu bleiben. Der Anteil des dreiwertigen Chroms nimmt mit zunehmendem Sulfatgehalt kontinuierlich zu. Dies widerlegt den zentralen Punkt der These, nach dem das Sulfat durch Komplexbildung die Reduktion des sechswertigen Chroms blockiert. Außerdem wurde keine der von Hoare angenommenen Verbindungen nachgewiesen. Es ist also anzunehmen, dass das von Hoare vorgeschlagene Modell den Mechanismus der Chromabscheidung nicht erklären kann.

Im Gegensatz zu Arbeiten über die Abscheidung des Chroms aus Lösungen, die Sulfat als Fremdsäureanion enthalten, sind Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Sulfonsäuren im Elektrolyten selten.

Die Erhöhung der Stromausbeute durch die Anwesenheit von Methansulfonsäure im Elektrolyten wird z. B. auf eine Erhöhung der Wasserstoffüberspannung zurückgeführt [Efimov 2000]. Diese Erkenntnis gewannen die Autoren jedoch nicht durch die Untersuchung von Chromelektrolyten, sondern durch die Elektrolyse einer Schwefelsäurelösung mit und ohne Zusatz von Methansulfonsäure an einer Chromelektrode. Es ist zweifelhaft, ob dies die Verhältnisse bei der Verchromung widerspiegelt. Solodkova und Mitarbeiter [Solodkova 2001] nehmen dagegen an, dass die Anwesenheit einer Alkylsulfoverbindung im Elektrolyten über eine Beeinflussung der Sulfat-Konzentration im Elektrolyten wirkt. Die Autoren schlagen zwei Mechanismen vor, die in unterschiedlichen Temperaturbereichen wirken. Der erste Mechanismus, der bei Temperaturen unter 40 °C dominiert, besteht darin, dass eine Reduzierung der Sulfatkonzentration in Kathodennähe durch Verringerung seiner relativen Konzentration im Elektrolyten auftritt. Dies führt zu einer geringeren Löslichkeit des Kathodenfilms und dazu, dass die Verbindungen aus dem Kathodenfilm weniger leicht zum metallischen Chrom reduziert werden. Daraus resultiert eine Erniedrigung der Stromausbeute. Der zweite Mechanismus für eine Wirkung der Alkylsulfoverbindung kommt nur bei einer Elektrolyttemperatur von mehr als 40 °C zum Tragen. Er besteht darin, dass die Verbindung im Kathodenfilm zu Sulfat umgesetzt wird. Die Autoren geben an, durch längere Elektrolyse eines solchen Elektrolyten einen deutlichen Anstieg der Sulfatkonzentration im Elektrolyten gefunden zu haben, geben jedoch nicht an, dass sich die Konzentration der organischen Verbindung im gleichen Maße verringert hätte, wie dies bei einer Umsetzung der Fall gewesen sein müsste.

Durch den Anstieg der Sulfatkonzentration wird die Reduktion der dreiwertigen Chromverbindungen zum metallischen Chrom beschleunigt, was den Effekt der schlechteren Löslichkeit des Kathodenfilms kompensiert. Um mit diesem Modell erklären zu können, warum es zu der absoluten Steigerung der Stromausbeute an metallischem Chrom bei Temperaturen über 40 °C kommt, müssen die Autoren davon ausgehen, dass eine Erhöhung des Sulfatgehaltes im Elektrolyten die Stromausbeute bei hohen Temperaturen weniger stark sinken lässt als im gleichen Elektrolyten bei niedrigerer Temperatur. Sie geben jedoch keine Daten hierzu an. Wenn dies nicht der Fall ist, dann müsste die Stromausbeute

te immer unter der des reinen Sulfatelektrolyten liegen oder könnte sie maximal erreichen, da schon der Grundelektrolyt die als optimal bekannte Sulfatkonzentration von 1 % des Chromtrioxidgehaltes enthält. Eine weitere Erhöhung des Sulfatgehalts sollte also zu einem Abfall der Stromausbeute führen.

Die Arbeit von Solodkova und Mitarbeitern enthält jedoch wichtige Aspekte zur Wirkung von Alkylsulfoverbindungen. Hierzu sind insbesondere die Reduzierung der Löslichkeit des Kathodenfilms, die Änderung des Filmaufbaus hin zu einer dickeren und loseren Struktur, sowie der prinzipielle Unterschied in der Wirkungsweise in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur zu erwähnen. Leider geben die Autoren nicht an, um welche Verbindung es sich genau handelt, wodurch eine Übertragung auf das System  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-MSA}$  erschwert wird.

## **2.6 Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte der Chromabscheidung**

Auf Grund der Vielzahl der hier vorgestellten Aspekte werden die Punkte und Folgerungen kurz zusammengefasst, die die Grundlage dieser Arbeit bilden.

Die Eigenschaften und das Aussehen von Chromschichten hängen stark von Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und Temperatur ab. Es muss ein regulierender Mechanismus existieren, der dies verursacht. Er führt wahrscheinlich zu unterschiedlich starker Inhibition der Oberfläche.

Die genaue Zusammensetzung von Chromsäurelösungen ist unbekannt. Konzentrations- und pH-abhängig stellen sich Gleichgewichte ein. Im Konzentrationsbereich von 1 mol/l und darüber liegen polymere Chromatverbindungen vor.

Die zum Elektrolyten zugegebene Schwefelsäure oder Sulfate liegen auf Grund des niedrigen pH-Wertes in Form des Hydrogensulfat-Ions vor.

Dreiwertiges Chrom bildet eine große Anzahl von Komplexen, die über Hydroxogruppen polymerisieren können. Anionen wie Sulfat können in solche Verbindungen eingebaut werden. Der Polymerisationsgrad nimmt mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur zu. Die Löslichkeit sinkt mit steigendem Polymerisationsgrad.

Während der Abscheidung bilden sich Filme aus Verbindungen des dreiwertigen Chroms auf der Kathodenoberfläche. Die Abscheidung des metallischen Chroms findet unter diesen Kathodenfilmen statt. Die Zusammensetzung und Dicke dieser Filme hängt von Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und Temperatur ab. Ihre genaue Funktion ist unbekannt. Ihr Aufbau beruht wahrscheinlich auf den oben erwähnten, polymeren Chrom(III)-Hydroxo-Verbindungen. Die Zeit, die für die Filmbildung nötig ist, hängt von Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und Temperatur ab und kann mehrere Sekunden betragen. Durch die Auflösung der Kathodenfilme im Elektrolyten kommt es zu einer Anreicherung dreiwertiger Chromverbindungen im Elektrolyten.

Die Existenz unterschiedlicher Kathodenfilme könnte die Ursache für die starke Abhängigkeit von Schichtaussehen und -eigenschaften von den Abscheidungsparametern sein. Dieser Ansatz wurde bisher noch nicht weitergehend untersucht.

Es gibt keine bewiesene Theorie zum Mechanismus der Chromabscheidung und zur Wirkung der Fremdsäure im Elektrolyten.

Methansulfonsäure scheint abhängig von der Elektrolyttemperatur auf sehr unterschiedliche Art zu wirken. Ihre Anwesenheit führt zu schlechter löslichen, dickeren Kathodenfilmen. Ihr Wirkmechanismus ist nicht geklärt.

Die Form der Stromdichte-Potential-Kurve von Chromatelektrolyten hängt von der Art und Menge der zugegebenen Fremdsäure ab. Das bei Anwesenheit von Schwefelsäure auftretende Maximum ist auf eine teilweise Reduktion der Chromsäure zum dreiwertigen Chrom zurückzuführen. Dabei wird eine Verbindung in ihrem Grenzstrom reduziert. Die zusätzliche Anwesenheit von Methansulfonsäure im Elektrolyten ändert den prinzipiellen Verlauf der Kurve nicht. Es wurden keine Stromdichte-Potential-Kurven von Elektrolyten, die nur Methansulfonsäure enthalten, in der Literatur gefunden. Im Kurvenbereich, in dem die eigentliche Chromabscheidung stattfindet, ist vor allem die Wasserstoffentwicklung für den Kurvenverlauf maßgeblich.

### 3 Experimentelles

Den Hauptteil der experimentellen Arbeiten bildeten Abscheidungsversuche. Als besonders zweckmäßig erwies sich die Abscheidung in einer an die Erfordernisse der Chromabscheidung angepassten Hullzelle, die die Untersuchung eines breiten Stromdichtebereiches in einem Versuch erlaubte. In dieser Zelle war es mittels eines Einsatzes auch möglich, Flachproben mit einer einheitlichen Stromdichte zu beschichten. Außerdem wurden zylindrische Probestäbe beschichtet. Zur Beschichtung von vorstrukturierten Metallfolien kam eine spezielle Zelle zum Einsatz. Alle hier genannten Probekörper konnten in demselben Elektrolytbehälter beschichtet werden, da die jeweiligen Anoden- und Kathodenhalterungen in diesen eingebaut werden konnten. Dies erlaubte, mit identischer Elektrolytzusammensetzung unterschiedliche Versuche durchzuführen.

Die abgeschiedenen Schichten wurden mit metallografischen Methoden untersucht. Zur Untersuchung der Kathodenfilme kamen chemische und spektroskopische Methoden zur Anwendung.

#### 3.1 Elektrolytansatz

Der Elektrolytansatz erfolgte mit vollentsalztem Wasser mit einer Leitfähigkeit von ca.  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ . In diesem wurden Chromsäureanhydrid der Firma Vopelius Chemie, Schwefelsäure 95-96 % mit einer Dichte von  $1,84 \text{ g}/\text{cm}^3$  der Firma Merck und 70 %ige Methansulfonsäure der Firma Vopelius Chemie mit einer Dichte von  $1,35 \text{ g}/\text{cm}^3$  gelöst. Alle Angaben zum Methansulfonsäuregehalt mit der Einheit [ml/l] beziehen sich auf diese Methansulfonsäurelösung. Zur Einstellung des Gehalts an dreiwertigem Chrom wurde Saccharose in EG-Qualität 1 verwendet. Bleiionen, zugegeben als  $\text{Pb}(\text{CO}_3) \cdot \frac{1}{2} \text{Pb}(\text{OH})_2$  (purissimum, Firma Sigma-Aldrich), ermöglichten die Aufoxidation des dreiwertigen Chroms an der Anode. Der Gehalt an sechswertigem und dreiwertigem Chrom wurde durch Titration, der Schwefelsäure- und Methansulfonsäuregehalt mittels Ionenchromatografie bestimmt. Das chemische Labor der Federal-Mogul Burscheid GmbH führte die Analysen durch.

#### 3.2 Hullzellen-Versuche und Beschichtung von Flachproben

Die Hullzelle ist eine Abscheidungszone, bei der die Kathode schräg zur Anode gestellt ist. So wird an der anodennahen Seite der Kathode eine höhere Stromdichte erreicht als an der anodenfernen Seite. Sie wird zur praktischen Erprobung von Elektrolyten verwendet, da mit nur einem Versuch ein großer Stromdichtenbereich untersucht werden kann. Dabei lässt sich für jede Position in x-Richtung auf dem Blech die durch die Geometrie gegebene Stromdichte berechnen. Die Abmessungen der Hullzelle und die Methode zur Berechnung der Stromdichte sind in DIN 50957 [DIN 1978] beschrieben.

Für die Untersuchung von Hartchromelektrolyten kann diese Zelle nicht verwendet werden, da bei den üblichen Stromdichten der Stromfluss zu einer starken Erwärmung des kleinen Elektrolytvolumens von 250 ml führt. Aussehen und Eigenschaften von Chrom-

schichten sind aber stark von der Elektrolyttemperatur abhängig und die Ergebnisse der Untersuchung wären nicht auf die Praxis übertragbar.

Um dennoch die Vorteile der Hullzelle nutzen zu können, wurde eine modifizierte Zelle mit den in der Norm [DIN 1978] für die 250 ml-Zelle angegebenen Maßen angefertigt, die in ein größeres Elektrolytvolumen eingehängt wurde. Sie ist in Bild 3.1 dargestellt.

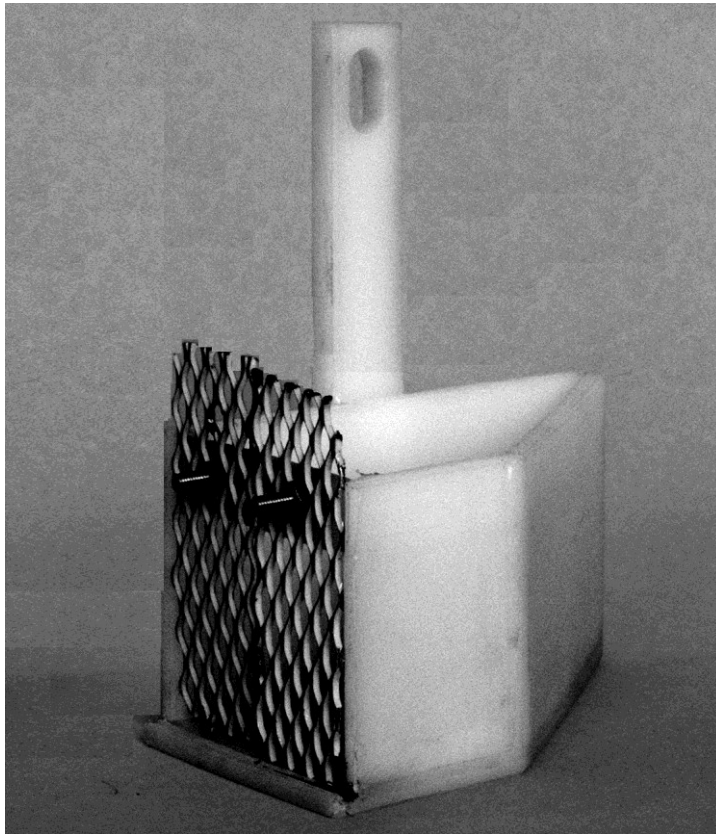


Bild 3.1: Einhänge-Hullzelle für die Elektrolytcharakterisierung bei hohen Stromdichten

Sie war an der Anodenseite offen, so dass durch die Anoden aus platinierem Niob-Streckmetall hindurch ein Elektrolytaustausch stattfinden konnte. Um diesen zu verstärken, wurde ein Rührer vor der Öffnung platziert. Die Messung der Elektrolyttemperatur in der Hullzelle während der Abscheidung ergab, dass sich die Elektrolyttemperatur in der Hullzelle nur geringfügig von der Elektrolyttemperatur außerhalb unterschied. Mit diesem Versuchsaufbau konnten Abscheidungen in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 80 °C durchgeführt werden.

Die Hullzelle wurde so tief eingehängt, dass die Elektrolythöhe der Beschichtungshöhe von 47 mm entsprach. Das zusätzliche Abkleben der Bleche in einer Höhe von 47 mm mit Klebeband verbesserte die Reproduzierbarkeit der Versuche. Die Stromdichteverteilung entsprach der der konventionellen Hullzelle. Dies ergaben Vergleiche des Aussehens von Strukturchromschichten aus der Hullzelle und Abscheidungen auf Probestäben. Der Zellenstrom betrug bei der Mehrzahl der Hullzellen-Versuche 25 A, die Abscheidungs-dauer 15 min. Als Probenbleche kamen Stahl-Hullzellenbleche der Firma Kiesow zum Einsatz.



Die Hullzelle wurde auch genutzt, um Flachproben mit einer einheitlichen Stromdichte zu beschichten. Um eine gleichmäßige Stromdichteverteilung zu erreichen, ist es nötig, dass die Feldlinien zwischen Anode und Kathode im Wesentlichen parallel verlaufen. Dies ist der Fall, wenn Anode und Kathode den Querschnitt einer Zelle vollständig ausfüllen [Raub 1963, S. 136].

Die Probebleche mit einer Breite von 63 mm und Beschichtungshöhe von 47 mm wurden parallel zur Anode in die Zelle eingesetzt und mit Hilfe eines Stahlwinkels ausgerichtet. Dieser war mit einer Klammer in der Zelle befestigt und diente als Rückwand des elektrolytischen Trogs. Stahlwinkel und Rückseite der Bleche waren durch Abkleben gegeneinander isoliert. Der Elektrolytaustausch zwischen Beschichtungszelle und Elektrolytbehälter war im Vergleich zur Nutzung als Hullzelle verbessert, da der Abstand zwischen Anode und Kathode auf ca. 45 mm verringert war. Da die Ausbildung der Strukturschichten stark von der Stromdichte abhängig war, konnte auf Grund des Aussehens der Proben geschlossen werden, dass eine sehr gleichmäßige Stromdichteverteilung mit nur geringem Anstieg der Stromdichte zum Rand hin vorlag. Die Anordnung ist in Bild 3.2 dargestellt.

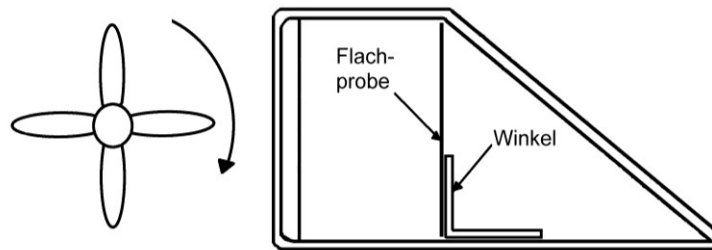


Bild 3.2: Beschichtung von Flachproben in der modifizierten Hullzelle

### 3.3 Beschichtung zylindrischer Probekörper

Zur Untersuchung galvanischer Elektrolyte bietet sich die Beschichtung von Rundstäben an, die in einem konzentrischen Aufbau mit einer gleichmäßigen Feldverteilung beschichtet werden können. Die Probestäbe mit einem Durchmesser von 12 mm bestanden aus Stahl mit der Werkstoff-Nr. 1.2210. Die Beschichtungslänge betrug 90 mm, die beschichtete Fläche 0,34 dm<sup>2</sup>. Am oberen und unteren Ende des Probestabes wurden nichtleitende Hülsen mit einer Länge von 22 mm und nichtleitende runde Blenden mit 35 mm Durchmesser angebracht. Die Probestäbe rotierten während der Abscheidung mit einer Drehzahl von 30 min<sup>-1</sup>. Die Anoden bestanden aus platinierterm Niob-Streckmetall. Vier Abschnitte des Materials wurden an einen Anodenring mit einem inneren Durchmesser von 120 mm angeschraubt. Die geometrische Anodenfläche betrug 2,08 dm<sup>2</sup>. Der Elektrolytbehälter besaß ein Volumen von 13 l und war mit einer Heizung und einer Kühlung ausgestattet. Die Temperatur wurde auf Solltemperatur  $\pm 1$  °C konstant gehalten. Die Abscheidungen erfolgte mit einem Gleichrichter der Fa. Heythekker, der einen Maximalstrom von 50 A mit einer Genauigkeit von 0,1 A lieferte. Die verwendete Anordnung ist in Bild 3.3 skizziert.

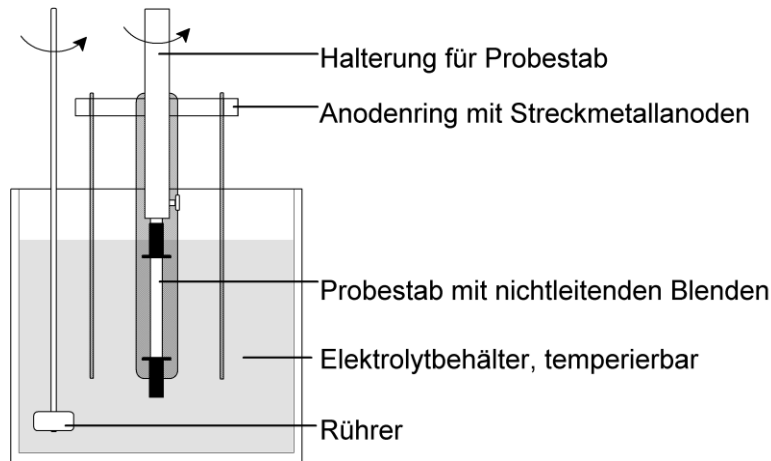


Bild 3.3: Anordnung zur Beschichtung von Rundstäben

### 3.4 Herstellung und Beschichtung von Folien

Um Proben mit genau definiertem Oberflächenprofil zu erhalten, wurden auf galvanoplastischem Weg Folien von einer Schallplatten-Pressmatrize abgeformt. Diese Prägewerkzeuge weisen ein definiertes Oberflächenprofil bei gleichzeitig sehr geringer Oberflächenrauheit auf. Folien wurden mit dem Originalprofil der Matrize sowie dessen Negativ hergestellt.

Die Seite der Folie, die verchromt wurde, bestand aus einer ca. 10  $\mu\text{m}$  starken Nickelschicht aus einem zusatzfreien Watts-Nickelelektrolyten und war mit Kupfer auf etwa 100  $\mu\text{m}$  Gesamtdicke verstärkt. Bild 3.4 zeigt die beiden unterschiedlichen Profilarten und den Aufbau der Folien. Das Originalprofil der Pressmatrize wird im Folgenden als positives Oberflächenprofil, das der Abformung als negatives Oberflächenprofil bezeichnet.

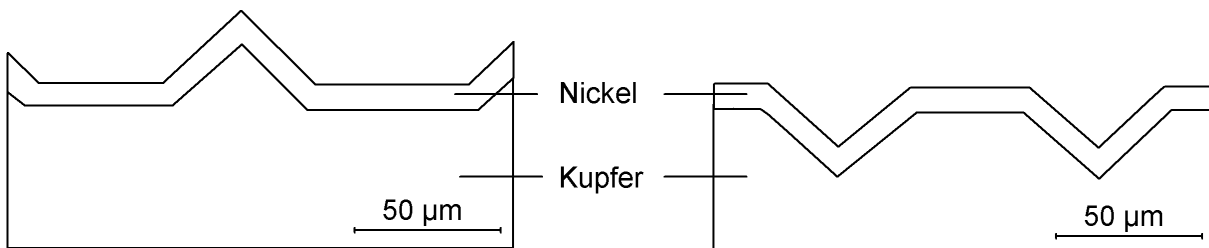


Bild 3.4: Profil der Folien: links Originalprofil der Pressmatrize, rechts Abformung

Runde Folienstücke mit einer beschichteten Fläche von 0,096  $\text{dm}^2$  konnten nach der Vorbehandlung in einem Rahmen auf eine Beschichtungszelle mit rundem Querschnitt aufgeschraubt werden (vgl. Bild 3.5). Diese Anordnung wurde komplett im Elektrolytbehälter untergetaucht. Nach Ablauf der Beschichtungszeit verblieb die Zelle noch 5 min stromlos im Elektrolyten, um Kathodenfilme von der Oberfläche zu entfernen.

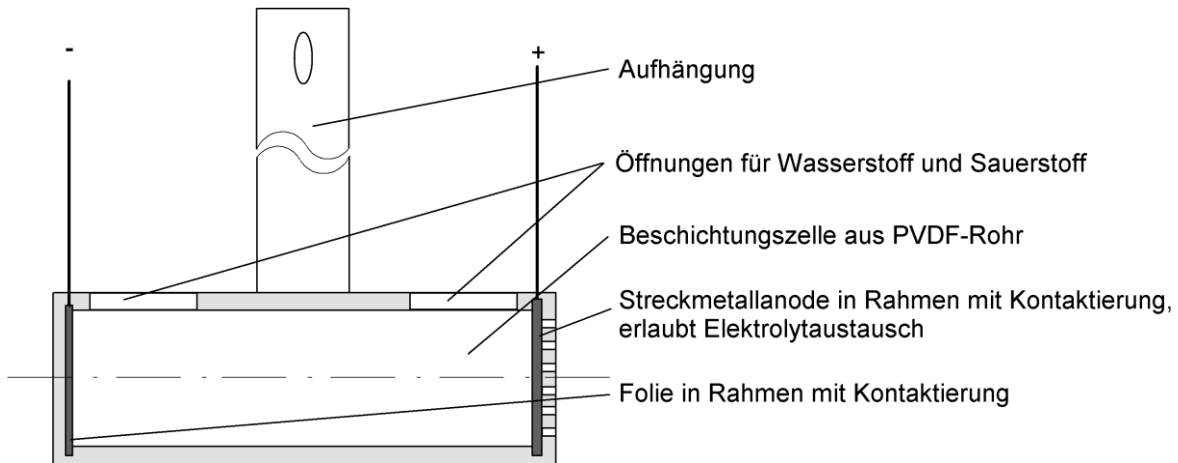


Bild 3.5: Längsschnitt durch die Beschichtungseinrichtung zur Verchromung von Folien

### 3.5 Elektrochemische Untersuchungen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Stromdichte-Potential-Kurven wurden mit dem bekannten Drei-Elektroden-Aufbau [Hamann 1998, S. 237] mit Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode vorgenommen.

Zwei unterschiedliche Ausführungen des Versuchsaufbaus kamen zu Anwendung. In den meisten Fällen war die Arbeitselektrode eine rotierende Stabelektrode. Für die Beobachtung der Kathodenoberfläche während der Untersuchung war ein zweiter Aufbau mit einer flachen Probe als Arbeitselektrode notwendig, der auch zur Durchführung galvanostatischer Versuche diente.

#### 3.5.1 Untersuchungen mit rotierender Stabelektrode

Um reproduzierbare Strömungsverhältnisse vor der Kathode zu gewährleisten, wurde eine Stabelektrode mit einer aktiven Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  gefertigt. Die aktive Fläche der Elektrode war austauschbar und bestand aus einem Rohrabschnitt aus Stahl mit der Werkstoff-Nr. 1.0308 mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einer Höhe von 5,3 mm. Das Material wurde mechanisch poliert. Die austauschbare Elektrodenfläche erlaubte, nach dem Versuch die entstandenen Schichten zu konservieren. Die Stabelektrode ist in Bild 3.6 dargestellt.

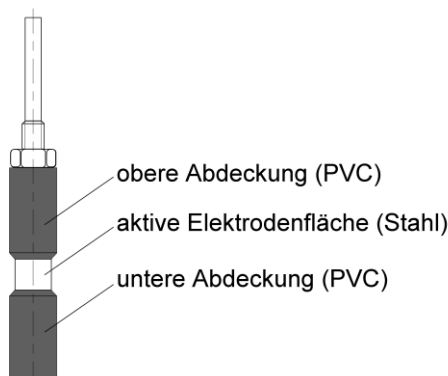


Bild 3.6: Stabelektrode

Als Referenzelektrode wurde bei dieser Versuchsanordnung eine Silber/Silberchlorid-Elektrode eingesetzt, die ein Potential von + 207 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode aufweist. Alle Potentiale sind in Bezug auf diese Elektrode, die im Folgenden mit Ag/AgCl abgekürzt wird, angegeben. Die Verbindung zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode wurde mit einem Stromschlüssel hergestellt, der mit 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gefüllt war. Die üblicherweise verwendete Kaliumchlorid- oder Kaliumnitratlösung konnte nicht verwendet werden, weil Chlorid und Nitrat im Chromelektrolyten das Elektrolytverhalten stark beeinflussen. Eine Haber-Luggin-Kapillare reichte bis ca. 1 mm vor die Oberfläche der Arbeitselektrode. Die Gegenelektrode war ein Ring aus 1 mm starkem platinierterm Niobdraht, in dem die Stabelektrode konzentrisch angeordnet war. Als Potentiostat diente das Modell DEA 332 mit dem Interface IMT 102 der Firma Radiometer Copenhagen und der Steuersoftware VoltaMaster 2. Ein Thermostat hielt die Temperatur während der Versuche in einem doppelwandigen Glasgefäß mit einem Elektrolytvolumen von 400 ml auf  $\pm 0,5$  °C konstant.

Durch Voruntersuchungen an dem löslichen Redoxpaar Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> wurde gezeigt, dass die Grenzstromdichten der Fe<sup>3+</sup>-Reduktion bei 30 °C und 70 °C bei unterschiedlichen Drehzahlen den Abhängigkeiten für eine rotierende Stabelektrode gehorchten. Der Redox-Elektrolyt besaß die in Tabelle 3.1 angegebene Zusammensetzung, die Stahlproben wurden für diese Untersuchung galvanisch vergoldet.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung des Redox-Elektrolyten

0,0197 mol/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	entspricht 0,0197 mol/l Fe <sup>2+</sup>
0,0758 mol/l NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	entspricht 0,0758 mol/l Fe <sup>3+</sup>
ca. 1 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	

Die Grenzströme waren proportional zu  $n^{0,7}$ . Dieser Zusammenhang gilt für Stabelektroden bei laminarer Strömung [Unruh 2001, S. 365]. Solange an der Stabelektrode keine oder nur geringe Wasserstoffentwicklung auftrat, konnte vom Vorliegen einer laminaren Strömung an der Elektrodenoberfläche ausgegangen werden. Da die Chromabscheidung unter starker Wasserstoffmitabscheidung abläuft, dürfte hier die Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode keinen großen Einfluss auf die Strömungsverhältnisse an der Elektrodenoberfläche haben.

### 3.5.2 Versuchsaufbau zur Beobachtung der Kathodenoberfläche

Die Beobachtung der Kathodenoberfläche während der Durchführung elektrochemischer Untersuchungen sollte weitere Erkenntnisse über Vorgänge liefern, die in bestimmten Potential- und Strombereichen ablaufen. Außerdem erlaubte sie die Beobachtung der Strukturausbildung während der Abscheidung. Um die Kathodenoberfläche sehen zu können, ist auf Grund der intensiven Färbung der Elektrolyte nur ein geringer Abstand von wenigen Millimetern zwischen Kathodenfläche und Mikroskop möglich. Daher wurde ein spezieller Versuchsaufbau verwendet. Er ist in Bild 3.7 schematisch dargestellt.

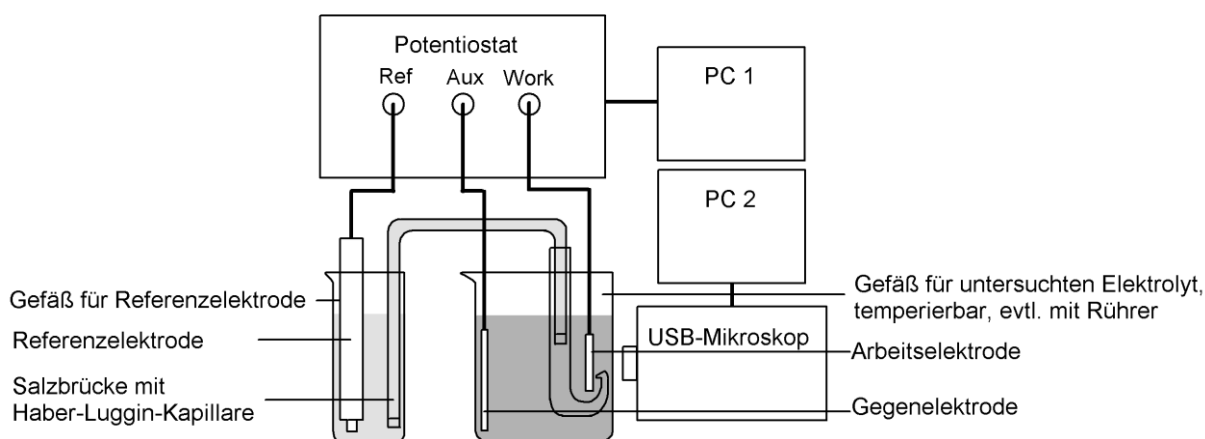


Bild 3.7: Versuchsanordnung zur Beobachtung der Kathodenoberfläche

Eine Elektrolytmenge von 600 ml wurde in einem Ein-Liter-Becherglas auf einer Laborheizplatte mit Magnetrührer mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  °C temperiert. Am linken Rand des Becherglases befand sich die Gegenelektrode, ein platinisiertes Niob-Netz. Nahe am rechten Rand des Glases war die Arbeits-elektrode, ein rundes, 1 cm<sup>2</sup> großes Stück eines Stahl-Hullzellenbleches in einer Probenhalterung so angebracht, dass ihre Vorderseite zur Glaswand zeigte. Eine Kunststoff-Kapillare wurde so zwischen Glaswand und Arbeits-elektrode geschoben, dass sie in geringem Abstand vor der Elektrode endete. Die Referenzelektrode befand sich in einem separaten, unbeheizten Gefäß, das mit einem mit 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gefüllten Schlauch über die Kapillare mit dem Versuchselektrolyten verbunden war. Die Referenzelektrode war in diesem Fall eine Kalomelektrode mit gesättigter KCl-Lösung mit einem Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode von +241 mV. Als Potentiostat wurde das Modell M 273 der Firma EG&G Princeton Applied Research mit der Messsoftware Model 342 Softcorr Corrosion Software verwendet. Die Beobachtung der Kathodenfläche erfolgte mit Hilfe des USB-Mikroskops Traveler der Fa. Supra Foto-Elektronik-Vertriebs GmbH durch die Wand des Becherglases hindurch. Um das Mikroskop auf die Probenoberfläche scharf zu stellen, konnte es in horizontaler Richtung verfahren werden. Die Videos wurden mit der Software Ulead VideoStudio 7.0 SE VCD der Firma Ulead aufgezeichnet.

Die Stromdichteverteilung auf der Arbeits-elektrode erwies sich bei dieser Versuchsanordnung als wesentlich ungleichmäßiger als bei der Anordnung mit Stabelektrode. Sie war jedoch nicht wesentlich ungünstiger als bei Anordnung der Vorderseite der Arbeits-elektrode in Richtung der Gegenelektrode. Die Strömungsverhältnisse waren bei allen Versuche ähnlich, da die Drehzahl des Magnetrührers jeweils 270 min<sup>-1</sup> betrug. Die Form der mit dieser Anordnung aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven wich von der ab, die mit der Stabelektrode erhalten wurde. Die einzelnen Bereiche konnten jedoch einander zugeordnet werden.

### 3.6 Bestimmung der Stromausbeute

An Flachproben und Probestäben wurden Stromausbeuten für die Abscheidung des metallischen Chroms gravimetrisch mit Hilfe der Faradayschen Gesetze bestimmt. Die Abscheidungs-dauer hierfür betrug 30 min.

### 3.7 Metallografische Untersuchungen

Zur Bestimmung von Schichtdicken und zur Gefügeuntersuchung wurden Querschliffe der Probestäbe und beschichteten Folien angefertigt. Besonders dicke Schichten mit großen Strukturhöhen wurden durch Nickelschichten während der Präparation geschützt. Die Untersuchung der Querschliffe erfolgte im Lichtmikroskop Axioplan der Firma Zeiss, das mit einer Digitalkamera der Firma Nikon, Modell DXm 1200, ausgestattet war.

### 3.8 Bestimmung von Flächenanteilen

Zur Bestimmung des Tal- und Plateauanteils der Schichten wurden die Probenoberflächen im Lichtmikroskop mit hundertfacher Vergrößerung fotografiert. Dabei erschienen die tiefer gelegenen Schichtanteile grau und die Oberflächen der Plateaus fast weiß. Die Seitenflächen der Plateaus waren bei den für diese Auswertung gewählten Abscheidungszeiten vollständig glänzend und damit dem Plateauanteil zuzurechnen. Sie erschienen in den Aufnahmen schwarz, da sie das Licht seitlich wegreflektierten. Die Mikroskopaufnahme einer Strukturchromschicht auf einer Flachprobe ist in Bild 3.8 links dargestellt. Die unterschiedlichen Helligkeiten der Strukturanteile sind zu erkennen.

Die Aufnahmen wurden in Schwarz-Weiß-Bilder umgewandelt und die Plateaus schwarz und die Täler weiß eingefärbt. Um die Bearbeitung der Mikroskopaufnahmen zu verdeutlichen, sind in Bild 3.8 eine Aufnahme (links) und das entsprechende Schwarz-Weiß-Bild (rechts) gegenübergestellt. An den binarisierten Bildern wurde der Plateauanteil in Prozent der Gesamtfläche mit der Software a4iAnalysis der Firma aquinto bestimmt.

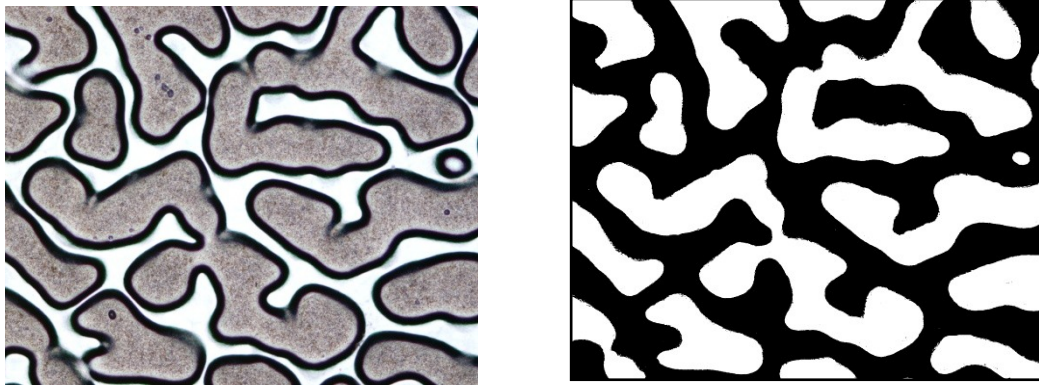


Bild 3.8: Flachprobe, Elektrolyt CR 30, 70 °C, mit 50 A/dm<sup>2</sup> 15 min beschichtet,  
Links: Mikroskopaufnahme: Plateaus erscheinen weiß mit schwarzem Rand  
Rechts: Schwarz-Weiß-Bild: Plateaus sind schwarz eingefärbt, Plateauanteil 52 %

### 3.9 Röntgendiffraktometrie

Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie und viele Verfahren sind in [Spieß 2009] beschrieben. Daher wird nicht weiter auf die Grundlagen der Methode eingegangen.

Chromschichten weisen, wie in Kapitel 2.2.5 dargestellt, in Abhängigkeit von ihrem Aussehen oft eine unterschiedliche Textur auf. An ausgewählten Proben sollte untersucht werden, ob auch bei strukturierten Chromschichten ein Zusammenhang zwischen dem Schichtaussehen und der Textur besteht. Zur Aufnahme von Diffraktogrammen kam ein

Theta-Theta-Diffraktometer, Modell D 5000, der Firma Siemens zur Anwendung. Die Diffraktogramme wurden nach der Bragg-Brentano-Methode in einem Winkelbereich von  $40^\circ$  bis  $120^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und Kupfer-K- $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $0,15406$  nm aufgenommen. Bei dieser Untersuchungsanordnung tragen nur Körner zur Beugung bei, bei denen die entsprechenden Netzebenen parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Die Intensitäten der Beugungspeaks der einzelnen Netzebenen wurden mit den Beugungsintensitäten einer untexturierten, pulverförmigen Chromprobe aus der sogenannten JCPDS-Datei des Joint Committee on Powder Diffraction Standards verglichen. Mit dieser Methode kann in erster Näherung das Vorliegen von Vorzugsorientierungen in Schichten aus einem normalen, einfachen Beugungsdiagramm erkannt werden. Der Texturgrad  $TC_{\{hkl\}}$  der einzelnen Netzebenen wurde nach Gleichung 3.1 [Spieß 2009, S. 469] berechnet.

$$TC_{\{hkl\}} = \frac{\frac{I_{\{hkl\}}}{I_{\{hkl\}}^0}}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_{i\{hkl\}}}{I_{i\{hkl\}}^0}} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Dabei ist  $I_{\{hkl\}}$  die gemessene Intensität einer Netzebene  $\{hkl\}$ ,  $I_{\{hkl\}}^0$  die Intensität des entsprechenden Beugungspeaks nach der JCPDS-Datei und  $k$  die Zahl der aufgetretenen Peaks. Die Summe aller Texturgrade ergibt die Anzahl  $k$  der aufgetretenen Beugungspeaks. Bei einer untexturierten Probe beträgt der Texturgrad für jede Netzebene ungefähr eins. Ein Texturgrad, der größer als eins ist, deutet darauf hin, dass eine Vorzugsorientierung in dieser Richtung vorliegt. Ein Texturgrad, der ungefähr null beträgt, deutet darauf hin, dass keine in dieser Richtung orientierten Körner in der vom Röntgenstrahl bestrahlten Schichtfläche vorliegen.

Neben Chromschichten wurden Kathodenfilme untersucht, um festzustellen, ob kristalline Anteile enthalten waren. Die Proben wurden auf Grund der geringen Schichtdicke der Kathodenfilme mit streifendem Einfall der Röntgenstrahlung (GID, grazing incidence diffractometry) untersucht.

### 3.10 FT-IR-Spektroskopie

Um Informationen über die Zusammensetzung der Kathodenfilme zu erhalten, erfolgte eine Untersuchung ausgewählter Kathodenfilme mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie. Diese wird relativ selten für die Untersuchung anorganischer Substanzen eingesetzt, kann jedoch wertvolle Informationen über ihre Zusammensetzung, besonders über vorhandene funktionelle Gruppen, geben. Allerdings zeigen anorganische Kationen im mittleren IR-Bereich üblicherweise keine Banden [Günzler 2003, S. 239]. Das Prinzip der Infrarotspektroskopie wird in [Günzler 2003] dargestellt. Untersuchungen zum Einsatz bei anorganischen Substanzen werden in [Nakamoto 1997] und [Nakamoto 1997a] dargestellt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten mit dem Spektrometer Nicolet Magna IR-550 im Technical Center der Federal-Mogul Corporation in Plymouth, Michigan, USA. Da die Kathodenfilme auf einem reflektierenden, metallischen Substrat vorlagen, mussten sie zur Untersuchung nicht von diesem getrennt werden. Die Untersuchung konnte mit einer Reflexionsmethode erfolgen.

### **3.11 Photoelektronenspektroskopie**

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie (XPS oder ESCA) beruht darauf, dass durch Bestrahlung der Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung im Vakuum Photoelektronen angeregt werden. Ihre Energie ist charakteristisch für das Element, aus dem sie stammen. Die Methode wird in [Moulder 1995] vorgestellt. Dort finden sich auch Spektren vieler Elemente und ihrer Verbindungen sowie Angaben zu Bindungsenergien.

Diese Methode erlaubt es, zwischen den unterschiedlichen Bindungszuständen eines Elements und damit zwischen unterschiedlichen Wertigkeiten zu unterscheiden. Daher konnten mit dieser Methode nähere Informationen zu den unterschiedlichen Wertigkeiten des Chroms in den Kathodenfilmen erhalten werden. Es wurde eine Untersuchung der Probenoberfläche durchgeführt, so dass Informationen aus einer Tiefe von bis zu 10 nm erhalten wurden.

Die Untersuchungen wurden mit dem Gerät ESCALab220i der Firma Thermo Scientific im Technical Center der Federal-Mogul Corporation in Plymouth, Michigan, USA durchgeführt. Es wurde monochromatische Aluminium K- $\alpha$ -Strahlung verwendet.



## 4 Einfluss der Abscheidungsparameter auf die Ausbildung von Strukturchromschichten

Die Abscheidungsparameter Stromdichte, Abscheidungsdauer und Temperatur zeigten bei allen Elektrolytzusammensetzungen, aus denen strukturierte Chromschichten abgeschieden wurden, qualitativ die gleichen Auswirkungen auf die Abscheidung. Daher wurde ihr Einfluss nur an Hand einer Elektrolytzusammensetzung quantitativ untersucht. Zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächengestalt des Substrates auf die Schichtausbildung wurden mikrostrukturierte Folien mit diesem Elektrolyten beschichtet. Des Weiteren wurden Gefügeuntersuchungen an Schichten aus diesem Elektrolyten durchgeführt.

### 4.1 Einfluss von Stromdichte und Abscheidungsdauer

#### 4.1.1 Schichtausbildung in Abhängigkeit von der Stromdichte

Die Strukturausbildung zeigte eine starke Abhängigkeit von der Stromdichte. Dies wurde an Hand des Elektrolyten CR 30 bei einer Abscheidungstemperatur von 70 °C dargestellt. In Bild 4.1 sind typische Arten der Strukturschicht gezeigt, die sich durch ihren Anteil an glänzenden Schichtbereichen, den Plateauanteil, unterscheiden. Die Plateaus erscheinen im Bild hell, ihre Kanten schwarz und die Täler grau.

Bei niedrigen Stromdichten wurde eine matt-graue Chromschicht abgeschieden. Bei höheren Stromdichten kam es zum inselartigen Auftreten glänzender Schichtbereiche, die im Fall des untersuchten Elektrolyten deutlich schneller wuchsen als die grauen Schichtbereiche. Daher erhoben sie sich im Laufe der Abscheidungszeit immer weiter über diese, so dass sie Plateaus bildeten. War die Stromdichte hoch genug, traten keine grauen Schichtbereiche auf und es wurde eine auf der ganzen Fläche glänzende Schicht abgeschieden.

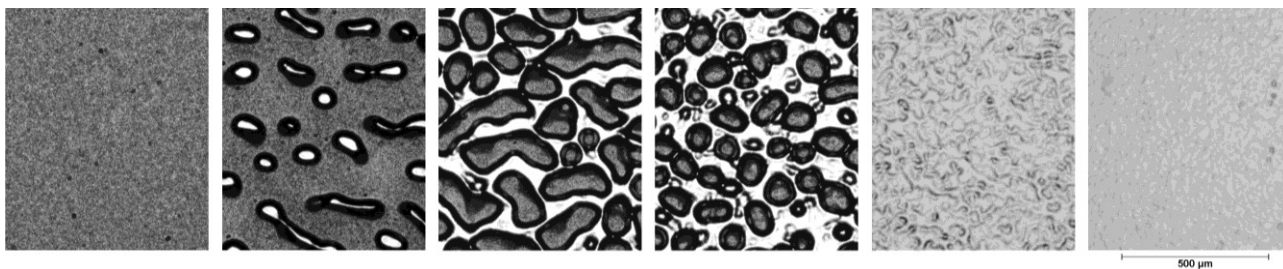


Bild 4.1: *Strukturausbildung in Abhängigkeit von der kathodischen Stromdichte. Elektrolyt CR30, 70 °C, Abscheidungsdauer 30 min. Vergrößerung 50 x. Stromdichten von links nach rechts: 20, 40, 60, 70, 80 und 100 A/dm<sup>2</sup>*

Die Flächenanteile der Plateaus wurden bestimmt, um den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Plateauanteil der Schichten zu quantifizieren. Die Abscheidungsdauer wurde dazu so gewählt, dass die Oberflächenvergrößerung während der Beschichtung klein blieb. Sie konnte jedoch nicht beliebig reduziert werden, da die Ausbildung der Strukturschichten eine bestimmte Ladungsmenge und Abscheidungsdauer erforderte. Daher wurde eine Versuchsreihe mit einer Abscheidungsdauer von 15 min, eine zweite

mit 30 min Beschichtungszeit durchgeführt. Die Abhängigkeit der Plateauanteile von der mittleren Stromdichte ist in Bild 4.2 dargestellt. Der Plateauanteil nahm im Bereich von 30 A/dm<sup>2</sup> bis 80 A/dm<sup>2</sup> etwa linear mit der mittleren Stromdichte zu. Zu den Flächenanteilen beider Versuchsreihen wurde im Bereich von 25 A/dm<sup>2</sup> bis 80 A/dm<sup>2</sup> mit linearer Regression eine Näherungsgerade ermittelt und ebenfalls in das Diagramm eingetragen. Der Korrelationskoeffizient betrug  $R=0,985$  und bestätigt die Annahme, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Stromdichte und Plateauanteil besteht.

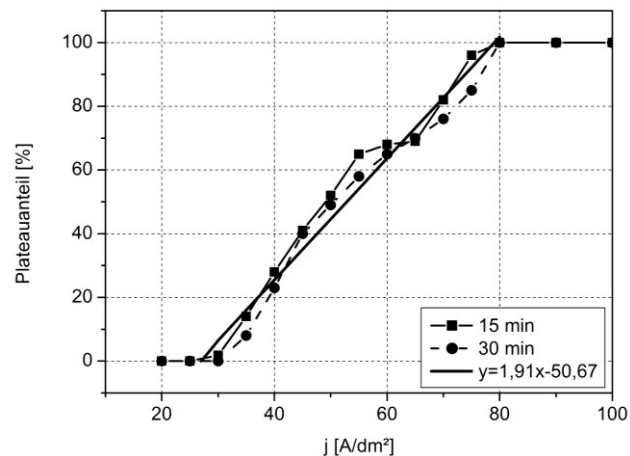


Bild 4.2: Abhängigkeit des Plateauanteils von der mittleren Stromdichte, Elektrolyt CR 30, 70 °C

#### 4.1.2 Einfluss der Abscheidungsdauer

Die Abscheidungsdauer beeinflusste die Ausbildung der Oberflächenstrukturierung ebenfalls. Bild 4.2 zeigt, dass die Plateauanteile der Proben mit einer Abscheidungsdauer von 15 min typischerweise größer waren als die der Proben mit 30 min Abscheidungsdauer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Probenoberfläche durch das Plateauwachstum zunahm und sich damit die mittlere Stromdichte verringerte.

Querschliffe von Probestäben mit Strukturschichten unterschiedlicher Dicke illustrieren dies. In Bild 4.3 ist die Plateauausbildung bei Abscheidungsauern zwischen 15 min und 240 min dargestellt.

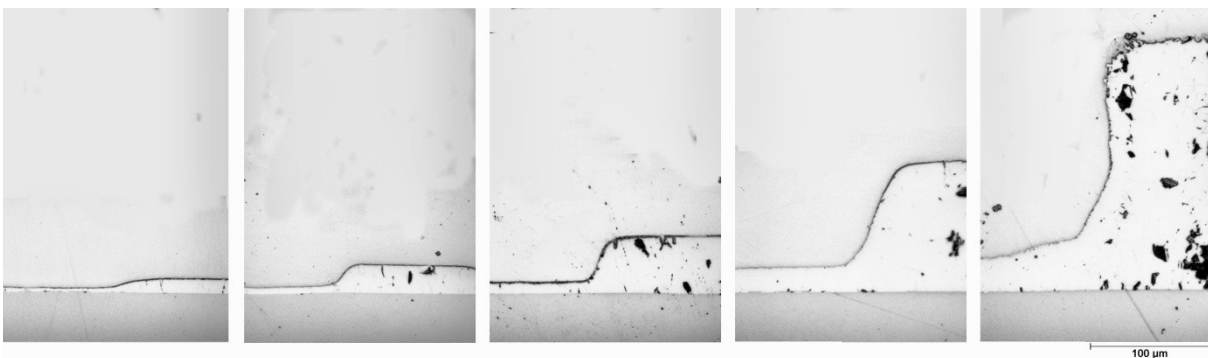


Bild 4.3: Querschliffe von Strukturschichten mit unterschiedlichen Abscheidungsauern: von links nach rechts: 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min  
Elektrolyt CR 30, 70 °C, 60 A/dm<sup>2</sup>; Vergrößerung 200 ×.  
Die Proben wurden vor der Schliffpräparation zum Schutz vernickelt.

Die starke Oberflächenvergrößerung gegenüber dem Ausgangszustand der Probe ist deutlich sichtbar. Die Kantenausbildung der Plateaus bei jeder Abscheidungsdauer war nicht von der mittleren Stromdichte, sondern nur von der Abscheidungsdauer abhängig.

Oberflächenaufnahmen von Proben mit 120 min und 240 min Abscheidungsdauer bei gleichem Abscheidungsstrom sind in Bild 4.4 dargestellt. Diese Schichten zeigten im Gegensatz zu Schichten, die nach kurzen Abscheidungsauern erhalten wurden (s. Bild 4.1) unterschiedlich hohe Plateaus sowie eine einheitlich dicke Schicht der Täler. Nur die höchsten Plateaus wurden von einer glänzenden Chromschicht mit einer einheitlichen Schichtdicke gebildet, die mittelhohen zeigten eine matte Oberfläche und unterschiedliche Höhen. Für die Bestimmung des Plateauanteils solcher Schichten wurden nur die glänzenden Schichtbereiche berücksichtigt, da nur bei diesen konstante Wachstumsbedingungen seit Beginn der Abscheidung vorlagen. Ihr Anteil nahm mit zunehmender Abscheidungsdauer stark ab.

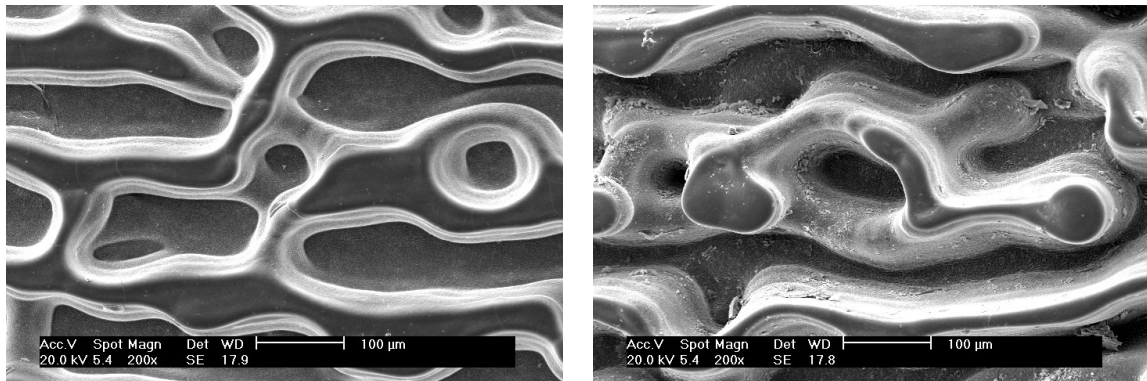


Bild 4.4: Strukturchromschichten nach 120 min (links) und 240 min (rechts). Abscheidungsdauer: CR 30, 70 °C, 60 A/dm<sup>2</sup>

Die mittelhohen Plateaus traten auf, weil bei längerer Abscheidungsdauer durch die Oberflächenvergrößerung die mittlere Stromdichte absank und damit nach der in Bild 4.1 und Bild 4.2 gezeigten Abhängigkeit der Anteil glänzender Schichtbereiche abnehmen musste. In einem Teil der Oberfläche, die zu Beginn der Abscheidung den Plateaus zuzurechnen war und damit bereits eine größere Schichtdicke als die Täler aufwies, lagen nun die Abscheidungsbedingungen vor, die zur Entstehung der grauen, langsam wachsenden Schicht führen. Bei der weiteren Abscheidung wurden die ehemaligen Plateaus von einer grauen Schicht bedeckt, wuchsen langsamer und bildeten so die mittelhohen Schichtbereiche.

#### 4.1.3 Abscheidungsgeschwindigkeit

Da die strukturierten Schichten aus dem Elektrolyten CR 30 keine konstante Schichtdicke aufweisen, ließ sich die Abscheidungsgeschwindigkeit nicht aus der Stromausbeute berechnen. Daher wurden Probestäbe mit unterschiedlichen Beschichtungszeiten verchromt und im Querschliff die jeweiligen Schichtdicken der Plateaus und Strukturtäler bestimmt. Als Plateaus zählten, wie oben erwähnt, die Bereiche der größten Schichtdicke und als Täler die Bereiche der geringsten Schichtdicke, da hier von konstanten Bedingungen während der gesamten Abscheidungsdauer ausgegangen werden konnte. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, eine mit der mittleren Stromdichte  $j_{\text{ges}}=45 \text{ A/dm}^2$ , eine zweite bei  $j_{\text{ges}}=60 \text{ A/dm}^2$ .

Die Wachstumsgeschwindigkeit der strukturierten Schichten war überraschenderweise unabhängig von der mittleren Stromdichte der Abscheidung. Die Abscheiderate der glänzenden Schicht der Plateaus lag bei beiden Versuchsreihen bei  $40 \mu\text{m/h}$ , die der matten Grundschrift bei  $9 \mu\text{m/h}$ . Der Zusammenhang zwischen Abscheidungsdauer und Schichtdicke ist in Bild 4.5 dargestellt. Er konnte durch Auswertung verschiedener Einzelversuche bei anderen mittleren Stromdichten bestätigt werden.

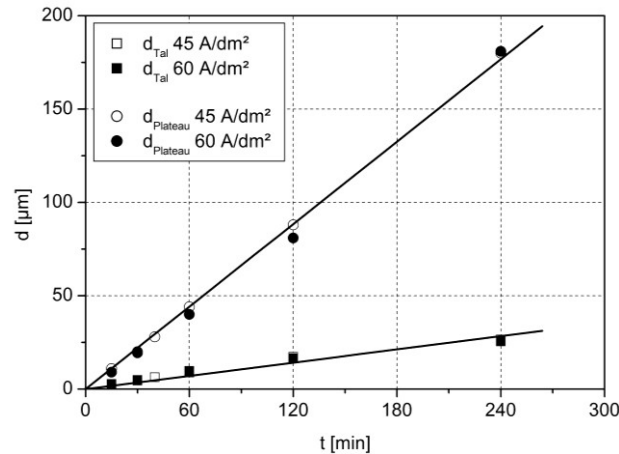


Bild 4.5: Wachstumsraten der Schicht in Tälern und an Plateaus, Elektrolyt CR 30,  $70^\circ\text{C}$

#### 4.1.4 Ausbildung einer Stromdichteverteilung

Aus den in den vorherigen Abschnitten dargestellten Ergebnissen lassen sich wichtige Schlüsse zum Mechanismus der Strukturausbildung ziehen. Damit bei der Abscheidung aus einem Elektrolyten bei gleicher Temperatur eine Chromschicht mit einer bestimmten Geschwindigkeit wachsen kann, muss die gleiche wahre Stromdichte vorliegen. In diesem Fall bedeutet das, dass an jedem Plateau die gleiche wahre Stromdichte  $j_{\text{Plateau}}$  vorliegen muss. Auch in jedem Strukturtales müssen die gleichen Bedingungen herrschen. Hier liegt jedoch eine wesentlich kleinere Stromdichte,  $j_{\text{Tal}}$ , an. Dies bedeutet, dass sich zu Beginn der Strukturchromabscheidung eine Stromdichteverteilung auf der Kathodenoberfläche ausbildet, die dann über einen langen Zeitraum – untersucht wurden Zeiten bis zu vier Stunden – konstant bleiben muss, da sich die Abscheideraten von Plateaus und Tälern kaum ändern.

Betrachtet man die schon in Bild 4.2 vorgestellte Abhängigkeit des Plateauanteils von der Stromdichte, so können daraus die Stromdichten der Plateauflächen und Täler ermittelt werden. Wenn die mittlere Stromdichte gerade so hoch ist, dass noch keine Plateaus entstehen, kommt sie  $j_{\text{Tal}}$  nahe. Wenn sie gerade so hoch ist, dass eine geschlossene Schicht entsteht, muss sie etwa  $j_{\text{Plateau}}$  entsprechen. Aus der Regressionsgeraden ergibt sich für die Stromdichte der Täler bei einem Plateauanteil von 0 % für  $j_{\text{Tal}}$   $27 \text{ A/dm}^2$  und für die Stromdichte der Plateaus bei einem Plateauanteil von 100 %  $j_{\text{Plateau}}$  zu  $79 \text{ A/dm}^2$ .

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die Abscheideraten für diese Stromdichten mit Hilfe der in weiteren Versuchen bestimmten Stromausbeuten berechnet. Es ergaben sich die in Tabelle 4.1 aufgeführten Abscheideraten.

Tabelle 4.1: Berechnete Abscheideraten für Plateaus und Täler der Strukturchromschicht

Stromdichte in A/dm <sup>2</sup>	Stromausbeute in %	Abscheiderate in µm/h
27	7	8,5
79	11	39,0

Die berechneten Werte stimmen gut mit den experimentell ermittelten Werten von 9 µm/h für die Schicht am Talgrund und 40 µm/h für die Schicht der Plateaus überein. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei der Abscheidung bei 70 °C aus dem Elektrolyten CR 30 an jedem Plateau eine Stromdichte  $j_{\text{Plateau}}$  von etwa 79 A/dm<sup>2</sup> und in jedem Tal eine Stromdichte  $j_{\text{Tal}}$  von etwa 27 A/dm<sup>2</sup> vorliegt. Auch die Abnahme des Plateauanteils mit zunehmender Abscheidungsdauer stützt ebenfalls diese Annahme. Bei konstantem Abscheidungsstrom und Zunahme der Probenoberfläche sinkt die mittlere Stromdichte. Daraus folgt, dass nur auf einem kleineren Flächenanteil die Stromdichte der Plateaus anliegen kann. Daher muss mit zunehmender Abscheidungsdauer der Plateauanteil ab- und der Talanteil zunehmen.

## 4.2 Einfluss der Abscheidungstemperatur

Die Elektrolyttemperatur hatte ebenfalls einen Einfluss auf die Ausprägung der Struktur-schichten. Dieser konnte mit Abscheidungen in der modifizierten Hullzelle über einen weiten Stromdichtebereich in einem Versuch sichtbar gemacht werden. Dazu wurden Stahlbleche bei Temperaturen zwischen 30 °C und 80 °C mit dem Elektrolyten CR 30 beschichtet.

Bei Temperaturen unter 40 °C traten keine strukturierten Schichten auf. Erst bei höheren Temperaturen kam es zur Ausbildung strukturierter Schichten. Dabei zeigte sich für jede der untersuchten Temperaturen qualitativ die gleiche Abhängigkeit der Strukturausbildung von der Stromdichte, die für die Elektrolyttemperatur 70 °C bereits in Bild 4.1 dargestellt wurde. Mit zunehmender Temperatur vergrößerte sich der Stromdichtebereich der Strukturabscheidung und verschob sich zu höheren Stromdichten.

Diese Ergebnisse wurden durch Versuche mit Flachproben bestätigt. Bei unterschiedlichen Temperaturen und Stromdichten beschichtete Proben zeigt Bild 4.6. Zum Einen ist erkennbar, dass die Strukturchromschichten mit zunehmender Temperatur kleinteiliger wurden, aber mit zunehmender Stromdichte immer den gleichen Trend hin zu einer glatten, geschlossenen Chromschicht zeigten. Zum Anderen verschob sich der Entstehungsbereich strukturierter Chromschichten zu höheren Stromdichten. Dies zeigte sich an Hand der mit einer Stromdichte von 60 A/dm<sup>2</sup> beschichteten Bleche. Während diese Stromdichte bei einer Elektrolyttemperatur von 60 °C ausreichte, um eine geschlossene glatte Chromschicht abzuscheiden, schieden sich bei Elektrolyttemperaturen von 70 °C und 80 °C strukturierte Chromschichten ab. Der Plateauanteil der bei 80 °C hergestellten Schicht war deutlich geringer als der Plateauanteil der bei 70 °C abgeschiedenen Schicht.

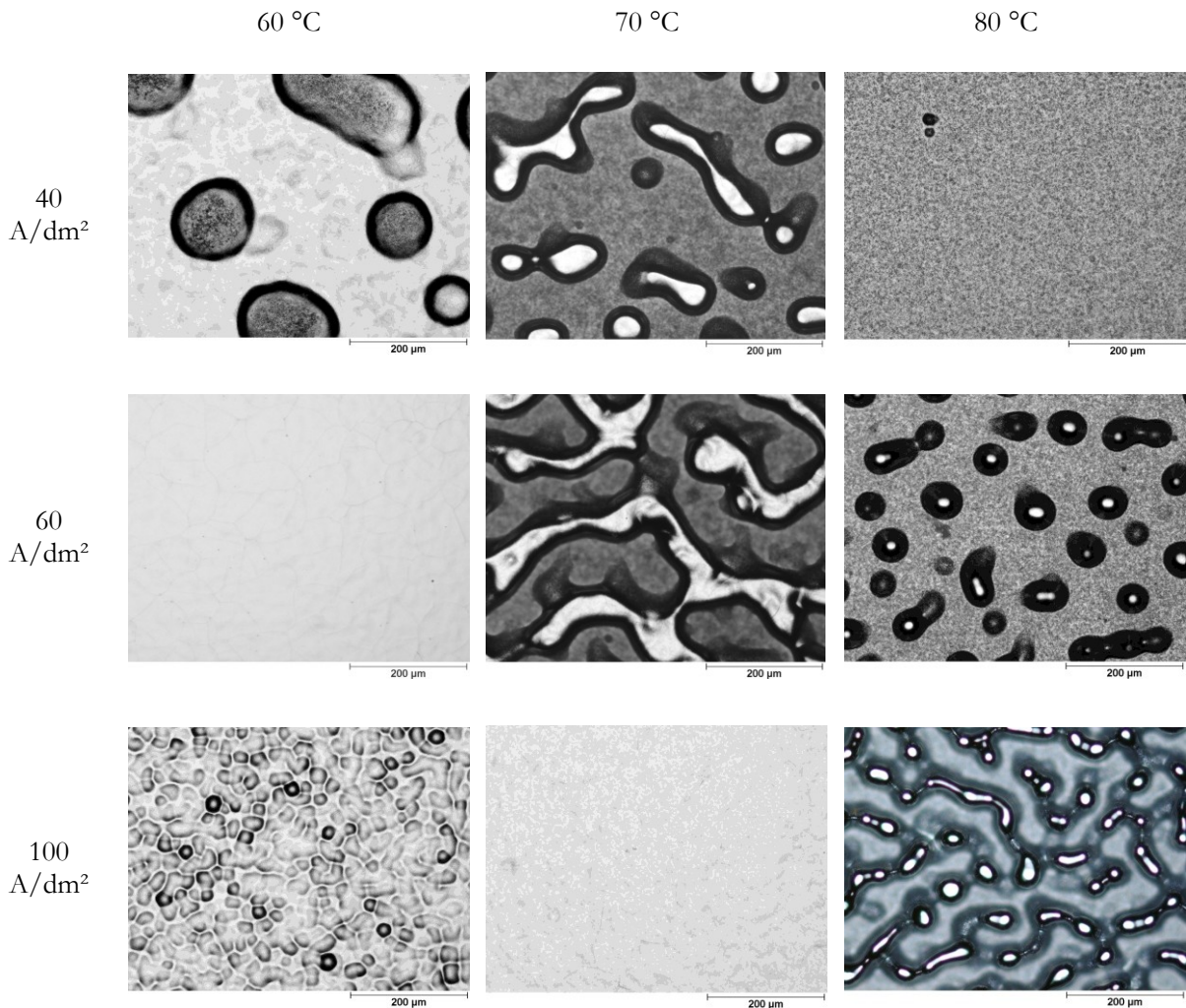


Bild 4.6: Einfluss der Abscheidungstemperatur auf die Ausbildung von Strukturchromschichten. Von oben nach unten Stromdichte  $40 \text{ A/dm}^2$ ,  $60 \text{ A/dm}^2$ ,  $80 \text{ A/dm}^2$ . Von links nach rechts Temperatur  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Abscheidungsdauer 30 min, Elektrolyt CR 30.

### 4.3 Wechselwirkung zwischen Stromdichte und Temperatur

Die Beschichtung von Hullzellenblechen bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglichte es, direkt die Zusammenhänge zwischen der Temperatur des Elektrolyten und den Stromdichten, bei denen strukturierte Chromschichten entstanden, zu ermitteln. Der Plateauanteil der Strukturschichten zeigte dabei jeweils die bereits in Punkt 4.1.1 dargestellte Zunahme mit steigender Stromdichte. Die minimale Stromdichte, bei der erste Inseln entstanden, und die maximale Stromdichte, ab der eine geschlossene Chromschicht abgeschieden wurde, konnte mit Hilfe der Hullzellenabscheidung in einem Versuch bestimmt werden. Der Vergleich der berechneten Werte der Stromdichte zeigte im unteren und mittleren Stromdichtebereich eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen der Abscheidung auf Probestäben. Im hohen Stromdichtebereich lagen die mit der Hullzelle ermittelten Werte höher als die Werte, die an Probestäben erhalten wurden. Wenn vorhanden, wurden daher die Werte der Abscheidung an Probestäben verwendet. Analog zur bekann-

ten Darstellung des Bereichs der glänzenden Chromabscheidung bei herkömmlichen Elektrolyten wurde ein Feld der Strukturentstehung in Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur erhalten. Bild 4.7 zeigt das Diagramm der Strukturentstehung beim Elektrolyten CR 30.

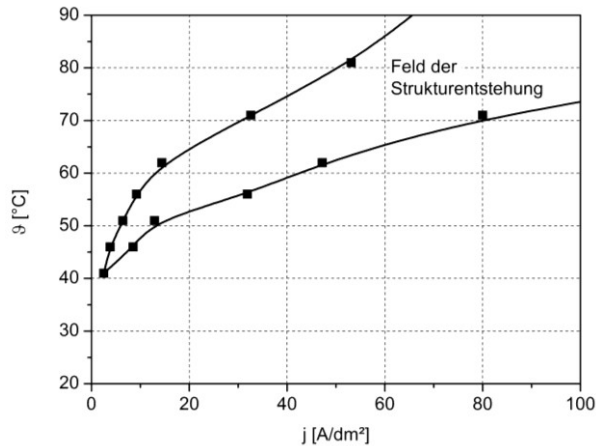


Bild 4.7: Abhängigkeit der Strukturentstehung von Stromdichte und Temperatur beim Elektrolyten CR 30

Wie für die Entstehung glänzender Chromschichten bei der herkömmlichen Chromabscheidung bereits unter Punkt 2.2.4 dargestellt wurde, hängt die Entstehung von Strukturchromschichten stark von Temperatur und Stromdichte ab. Je nach Elektrolyttemperatur traten die strukturierten Chromschichten bei unterschiedlichen Stromdichten auf. Für die Entstehung der strukturierten Schichten war eine minimale Temperatur von etwa 42 °C nötig. Unterhalb dieser traten keine strukturierten Schichten auf. Der Bereich der Strukturentstehung verbreiterte sich mit zunehmender Temperatur. Die Abhängigkeit der für die Strukturentstehung nötigen Stromdichte von der Temperatur legt nahe, dass die Entstehung strukturierter Schichten unter starkem Diffusionseinfluss stattfindet.

#### 4.4 Einfluss der Oberflächentopografie des Substrats

Wie oben gezeigt, bildete sich im Laufe der Abscheidung strukturierter Chromschichten eine Stromdichteverteilung mit einer definierten Stromdichte für Plateaus und Täler aus. Möglicher Auslöser hierfür könnte eine durch die Geometrie des Substrats bedingte Stromdichteverteilung sein, die durch den Stromfluss und die Ausbildung des Kathodenfilms nur verstärkt wird. Um dies zu untersuchen, wurden mit dem Elektrolyten CR 30 mikrostrukturierte Folien beschichtet, die die in Abschnitt 3.4 vorgestellten Oberflächenprofile besaßen.

Die Folien wurden bei drei unterschiedlichen Stromdichten mit jeweils der gleichen Ladungsmenge verchromt. Die Stromdichten lagen bei 30 A/dm<sup>2</sup>, 60 A/dm<sup>2</sup> und 120 A/dm<sup>2</sup>, die entsprechenden Abscheidungsauern bei 60 min, 30 min und 15 min. Die Abscheidungstemperatur betrug 70 °C. Bei Stromdichten von 30 A/dm<sup>2</sup> und 60 A/dm<sup>2</sup> wurde das Auftreten einer strukturierter Chromschicht erwartet, bei 120 A/dm<sup>2</sup> sollte eine geschlossene glänzende Schicht abgeschieden werden.

In Kapitel 2.2.3 wurde dargestellt, dass herkömmliche Chromelektrolyte über einen weiten Stromdichtenbereich eine sehr gute Mikrostreufähigkeit aufweisen und damit das Ausgangsprofil des Substrates originalgetreu wiedergeben. Für diese Elektrolyte konnte ausgeschlossen werden, dass das Oberflächenprofil zu Unterschieden der wirksamen Stromdichte führte. Weiterhin wurde erläutert, dass der Kathodenfilm dem Oberflächenprofil folgt und an jeder Stelle des Oberflächenprofils die gleiche Dicke aufweist.

Im Gegensatz dazu zeigten Strukturchromschichten eine starke Beeinflussung durch die vorgegebene Oberflächentopografie. Dies wird an Hand von Oberflächenaufnahmen der unterschiedlichen Folien in Bild 4.8 deutlich.

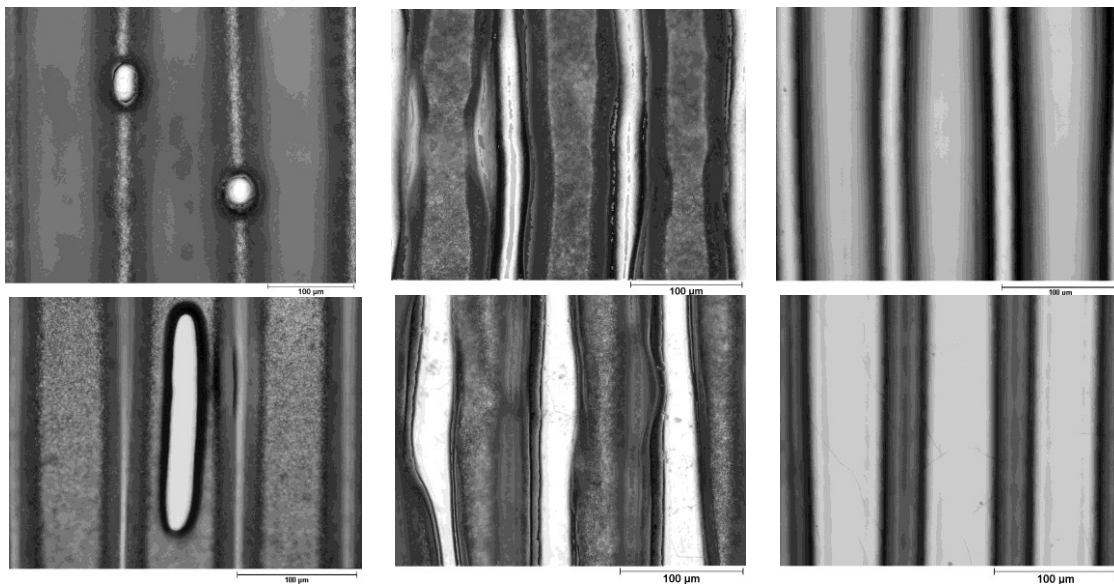


Bild 4.8: Oberflächenaufnahmen der Folien, Vergrößerung 200  $\times$ .  
 Von links nach rechts: Stromdichte 30 A/dm<sup>2</sup>, 60 A/dm<sup>2</sup>, 120 A/dm<sup>2</sup>.  
 Obere Reihe: positives Profil, untere Reihe: negatives Profil.

Bei einer Stromdichte von 30 A/dm<sup>2</sup> zeigten sich bei beiden Oberflächenprofilen einzelne Inseln, die bevorzugt auf hochgelegenen Oberflächenbereichen auftraten. Bei 60 A/dm<sup>2</sup> bedeckten diese fast geschlossen die hochgelegenen Oberflächenbereiche. Bei 120 A/dm<sup>2</sup> wurde auf beiden Oberflächenprofilen eine geschlossene glänzende Chromschicht abgeschieden.

Daraus wird deutlich, dass die vorhandene Oberflächentopografie die Strukturausbildung beeinflusste und Strukturchromschichten schon vorhandene Unterschiede der Oberfläche nachbildeten. Dabei schienen Plateaus bevorzugt auf hochgelegenen Oberflächenbereichen aufzutreten. Da bei der Entstehung der Plateaus eine deutlich höhere lokale Stromdichte vorliegt als bei der Entstehung der Täler, schien an den hochgelegenen Oberflächenbereichen eine höhere Stromdichte zu herrschen.

Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse der Abscheidung mit herkömmlichen Chromelektrolyten, mit denen unabhängig vom Profil der Folien eine gleichmäßige Schichtdicke erhalten wurde (vgl. Abschnitt 2.2.3). Die vom Strukturchromelektrolyt abgebildeten Unterschiede stammen also nicht aus der durch die Oberflächengeometrie bedingten Strom-



dichteverteilung. Andernfalls sollten sie auch bei herkömmlichen Chromelektrolyten eine Wirkung zeigen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die im Falle der Strukturchromabscheidung vorliegenden Kathodenfilme dicker und weniger kompakt sind als bei der normalen Chromabscheidung. Deswegen können sie an hochgelegenen Stellen teilweise durch die Wasserstoff-Strömung abgetragen werden und folgen dem Oberflächenprofil nicht. Die Unterschiede der Filmdicke führen über den unterschiedlichen Filmwiderstand zur Ausbildung einer veränderten Stromdichteverteilung und damit zu einer Verstärkung des Ungleichgewichts, bis sich schließlich die schon beschriebene Stromdichteverteilung ausbildet.

Bei dem positiven Oberflächenprofil traten auch Plateaus in den relativ breiten Vertiefungen zwischen den Profilspitzen auf. Dies zeigte sich sowohl bei einer Stromdichte von  $30 \text{ A/dm}^2$  als auch bei  $60 \text{ A/dm}^2$ . Oberflächenaufnahmen dieser Folien sind in Bild 4.9 dargestellt.

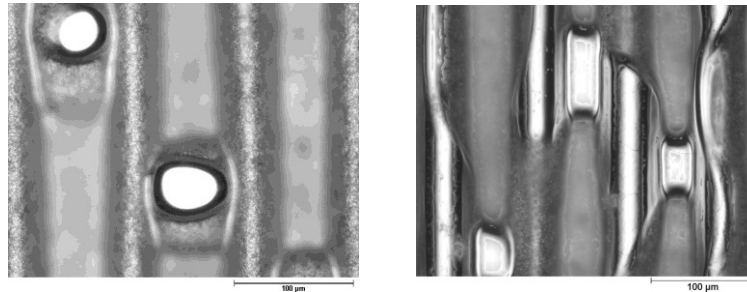


Bild 4.9: Oberflächenaufnahme von Folien mit positivem Oberflächenprofil, Vergrößerung 200x. Links  $30 \text{ A/dm}^2$ , rechts  $60 \text{ A/dm}^2$ .

Die Beobachtung, dass in den schmalen Vertiefungen des negativen Oberflächenprofils keine Plateaus auftraten, deutet ebenfalls auf einen Strömungseinfluss hin, da diese Oberflächenbereiche der Konvektion weniger zugänglich sind und hier der Kathodenfilm in jedem Fall dicker bleibt. Aus dem Auftreten von Plateaus in den Vertiefungen des positiven Oberflächenprofils lässt sich jedoch folgern, dass neben Dickenunterschieden des Kathodenfilms weitere Faktoren wirken. Vor allem die in Bild 4.9 rechts dargestellte Folie deutet darauf hin, dass sich bevorzugt zusammenhängende Bereiche mit einem Schichttyp ausbilden. Dieses Bestreben ist anscheinend stärker als der Einfluss hoch oder tief gelegener Oberflächenbereiche. Die Ausbildung zusammenhängender Oberflächenbereiche deutet auf die Wirkung von Grenzflächenspannungen hin. Da die Chromabscheidung unter einem Kathodenfilm abläuft, spielt hier möglicherweise die Grenzflächenspannung unterschiedlicher Kathodenfilme gegen einander eine Rolle.

Von den beschichteten Folien wurden Querschliffe angefertigt. Mikroskopaufnahmen sind in Bild 4.10 dargestellt. Bei einer Stromdichte von  $30 \text{ A/dm}^2$  und von  $60 \text{ A/dm}^2$  zeigten die Plateaus der Strukturschicht die gleiche Form, die bei der Abscheidung auf unstrukturierten Substraten gefunden wurde. Die größere Dicke der Plateaus bei einer Stromdichte von  $30 \text{ A/dm}^2$  ist auf die längere Abscheidungsdauer zurückzuführen. Bei der Folie mit negativem Oberflächenprofil und  $60 \text{ A/dm}^2$  waren die Plateaus etwas schmaler als die hochgelegenen Oberflächenbereiche der Folie. Sie zeigten eine ausgeprägte Kantenform. Diese Erscheinung bestätigt, dass die Stromdichteverteilung nicht

allein geometriebedingt ist, da in diesem Fall die Plateaus die gleiche Breite wie die hochgelegenen Oberflächenbereiche aufweisen sollten. Bei einer Stromdichte von  $120 \text{ A/dm}^2$  zeigte sich im Querschliff, dass der Strukturchromelektrolyt eine schlechtere Mikrostreufähigkeit als normale Chromelektrolyte aufwies. Auf den hochgelegenen Oberflächenbereichen wurde eine größere Schichtdicke als in den Strukturtälern abgeschieden. Damit unterschied sich das Verhalten deutlich von dem eines normalen methansulfonsäurehaltigen Elektrolyten bei dieser Stromdichte (s. Abschnitt 2.2.3). Die spezielle Katalysatorkonzentration, die der Auslöser für die Strukturentstehung bei der Abscheidung ist, führt auch in einem Stromdichtebereich, in dem geschlossene glänzende Schichten entstehen, zu einer verschlechterten Mikrostreufähigkeit. Dies deutet darauf hin, dass sich bei diesen Bedingungen ebenfalls dickere Kathodenfilme ausbilden, die von den konvektiven Bedingungen vor der Oberfläche beeinflusst werden.

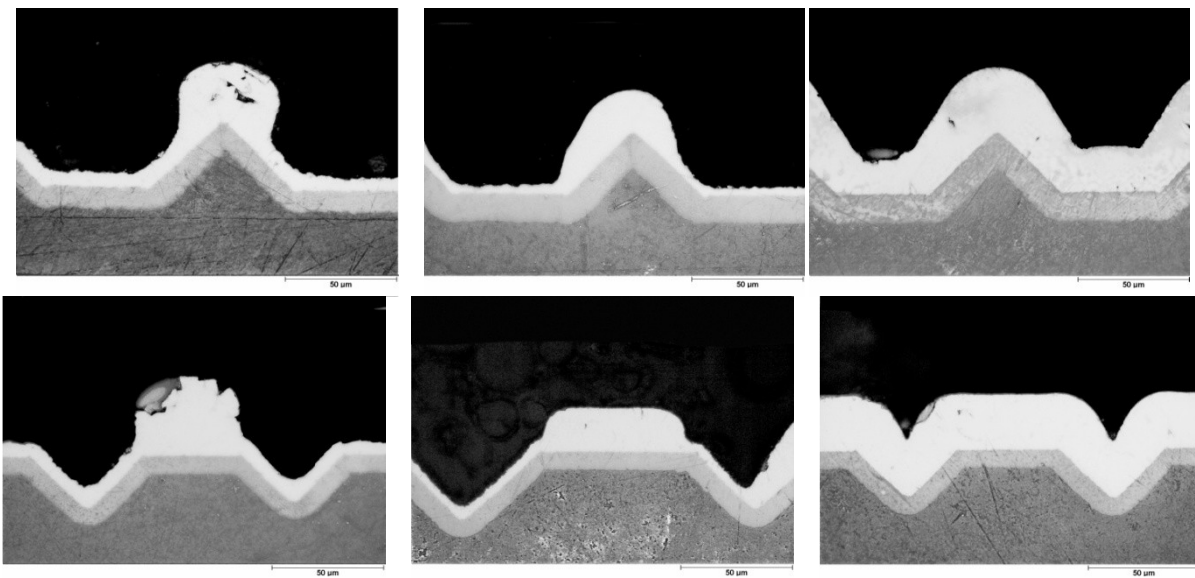


Bild 4.10: Querschliffe der mit Strukturchrom beschichteten Folien, Vergrößerung  $500 \times$ .  
 Von links nach rechts: Stromdichte  $30 \text{ A/dm}^2$ ,  $60 \text{ A/dm}^2$ ,  $120 \text{ A/dm}^2$ .  
 Obere Reihe: positives Profil, untere Reihe: negatives Profil.

#### 4.5 Zusammenhang zwischen Schichtaussehen und -eigenschaften

Plateaus und Täler der Strukturschichten unterschieden sich üblicherweise in ihrem Aussehen, wobei die Plateaus von einer glänzenden und die Täler von einer matt-grauen Chromschicht gebildet wurden. In Kapitel 2.2.5 wurde dargestellt, dass Eigenschaften von Chromschichten mit ihrem Aussehen korrelieren. Die einzelnen Schichtbereiche der strukturierten Chromschichten sollten somit unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Aus dem Strukturchromelektrolyten CR 30 wurden, wie in Bild 4.1 dargestellt, durch Variation der Stromdichte matt-graue, strukturierte und glänzende Schichten abgeschieden. Beim Ätzen dieser Schichten nach der in Kapitel 2.2.5 angegebenen Methode zeigte sich ein Zusammenhang zwischen dem Schichtaussehen und dem Ätzverhalten der Schichten.

Die matt-graue Schicht wurde stark angegriffen. Bei der glatten Chromschicht wurden nur die Risse der Schicht angeätzt und deutlicher sichtbar. Bei der strukturierten Chrom-

schicht zeigte sich ein unterschiedlicher Angriff der einzelnen Schichtanteile: die matt graue Schicht der Strukturtäler wurde vom Ätzmittel stärker angegriffen als die von einer glatten Chromschicht gebildeten Plateaus. Dies deutet darauf hin, dass bei Strukturchromschichten ein unterschiedliches Schichtaussehen mit unterschiedlichen Schichteigenschaften einhergeht, auch wenn beide Schichttypen unmittelbar nebeneinander vorliegen.

Um Zusammenhänge zwischen der Art der Chromschicht und dem Vorliegen einer Vorzugsorientierung zu bestimmen, wurden Flachproben aus Stahl mit Chromschichten aus dem Elektrolyten CR 30 beschichtet. Die Abscheidungstemperatur betrug 70 °C. Die Abscheidungsstromdichten betragen 20 bis 100 A/dm<sup>2</sup>. Bei einer Stromdichte von 20 A/dm<sup>2</sup> wurde eine graue Chromschicht abgeschieden, im Bereich von 30 A/dm<sup>2</sup> bis 70 A/dm<sup>2</sup> wurden strukturierte Chromschichten mit zunehmendem Plateauanteil erhalten. Ab einer Stromdichte von 80 A/dm<sup>2</sup> wiesen die Proben glatte, glänzende Chromschichten auf. Es wurde jeweils etwa die gleiche Masse an Chrom pro Probe abgeschieden, um eine ähnliche Anzahl an Chromkristallen für die Wechselwirkung mit der Röntgenstrahlung zur Verfügung zu haben. Aus jeder Probenplatte wurden zwei Proben herausgetrennt und untersucht.

Unter den in Kapitel 3.9 beschriebenen Bedingungen wurden Diffraktogramme nach der Bragg-Brentano-Methode aufgenommen. Es traten Beugungspeaks für fünf Richtungen des kubisch-raumzentrierten Gitters des Chroms auf. Die Reflexe wurden den Richtungen  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$ ,  $\langle 211 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  und  $\langle 310 \rangle$  zugeordnet. Der Reflex für die  $\langle 222 \rangle$ -Richtung wurde nicht detektiert, da die Untersuchung nur bis zu einem Winkel von 120 ° durchgeführt wurde, der Reflex aber bei 135 ° zu erwarten ist. Aufgrund der geringen Intensität dieses Peaks ist er außerdem kaum vom Untergrund zu unterscheiden. Er wurde daher nicht in die Auswertung einbezogen. Aus den Intensitäten der Beugungspeaks wurden die Texturgrade TC nach Gleichung 3.1 berechnet. Weil die Texturgrade der jeweils zwei Proben pro Stromdichte gut übereinstimmten, wurde aus ihnen jeweils ein Mittelwert berechnet. Bild 4.11 zeigt die Mittelwerte in Abhängigkeit von der Stromdichte.

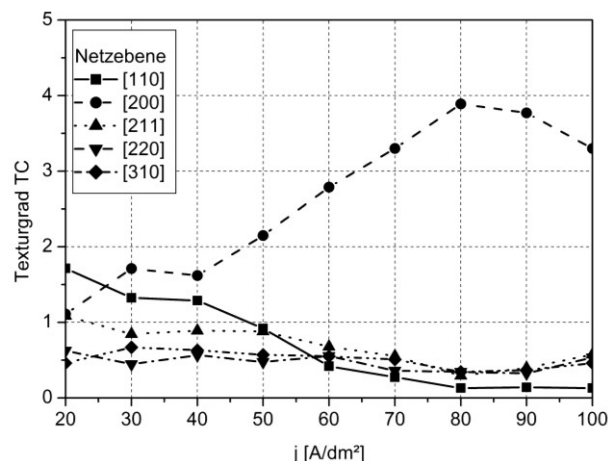


Bild 4.11: Texturgrad TC von Strukturchromschichten aus dem Elektrolyten CR 30 in Abhängigkeit von der Stromdichte bei einer Abscheidungstemperatur von 70 °C.

Der Texturgrad zeigte einen deutlichen Zusammenhang mit der Abscheidungsstromdichte und damit dem Schichtaussehen. Die bei  $20 \text{ A/dm}^2$  abgeschiedene graue Chromschicht zeigte keine deutliche Vorzugsorientierung. Die glänzenden, glatten Chromschichten zeigten eine ausgeprägte Textur in  $\langle 200 \rangle$ - bzw.  $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Die strukturierten Schichten, die glatte und graue Schichtanteile enthielten, lagen von ihren Texturgraden zwischen den beiden Extremen. Auch bei strukturierten Schichten scheint ein unterschiedliches Schichtaussehen mit unterschiedlichem Gefüge einherzugehen. Dies stützt die Ansicht, dass die grauen Schichtbereiche ein ähnliches Gefüge wie die vollständig graue Schicht aufwiesen und die glänzenden Schichtbereiche ein ähnliches Gefüge wie die kompakte glänzende Schicht und bestätigt die bei den Ätzversuchen erhaltenen Ergebnisse.

Die Textur in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung, die für die glänzenden Chromschichten gefunden wurde, steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von [Lee 1997]. Die Autoren fanden für Hartchromschichten aus schwefelsauren Elektrolyten eine Textur in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Aus den bei [Metzner 2006, S. 51ff] dargestellten Ergebnissen geht aber hervor, dass diese Orientierung bei glänzenden Chromschichten nicht notwendigerweise vorliegt und das Auftreten von Texturen zudem von Elektrolyttyp und Stromdichte abhängt. Besonders bei methansulfonsäurehaltigen Elektrolyten ist die Orientierung in dieser Richtung nur schwach ausgeprägt. Die Aussage, dass sich glänzende und graue Chromschichten in ihrer Vorzugsorientierung unterscheiden, bleibt davon jedoch unbeeinflusst.

## 5 Einfluss der Elektrolytzusammensetzung

Das Elektrolytsystem  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-MSA}$  wurde daraufhin untersucht, auf welche Weise die einzelnen Bestandteile die Strukturausbildung beeinflussten und in welchen Zusammensetzungsbereichen sich strukturierte Schichten ausbildeten.

Durch Vorversuche war bekannt, dass die Abhängigkeit der Strukturausbildung von Temperatur und Stromdichte, die für den Elektrolyten CR 30 in Kapitel 4 gezeigt wurde, qualitativ für alle Elektrolytzusammensetzungen übereinstimmte. Daher wurden Temperatur und Stromdichte bei dieser Untersuchungsreihe nicht variiert. Eine hohe Elektrolyttemperatur begünstigte die Strukturentstehung, daher wurden alle Versuche bei einer Elektrolyttemperatur von  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Mit hoher Sicherheit konnte so erkannt werden, ob bei einer bestimmten Elektrolytzusammensetzung strukturierte Chromschichten auftraten. Die Parameterwerte der Untersuchung sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Da Versuche mit allen ihren Kombinationen durchgeführt wurden, ließen sich die Einzelwirkungen der Parameter und ihre Wechselwirkungen erkennen.

Tabelle 5.1: Parameter für die Untersuchung des Elektrolytsystems

Chromsäureanhydrid in g/l	Schwefelsäure in g/l	Methansulfonsäure (70 %) in ml/l
100	0	0
200	2	4
300	4	8
	6	12
	8	16

Bei jeder Parameterkombination wurden zwei Hullzellenabscheidungen durchgeführt, um Kathodenfilme und Chromschicht im Überblick beurteilen zu können, zur Bestimmung der Stromausbeute erfolgte eine Abscheidung auf einen Probestab.

Im Folgenden werden zunächst allgemeine Beobachtungen am Elektrolytsystem dargestellt, die Einzelwirkungen der verschiedenen Faktoren an Hand einer ausgewählten Versuchsreihe veranschaulicht sowie die Entstehungsbereiche strukturierter Chromschichten und die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Elektrolytzusammensetzung gezeigt.

### 5.1 Allgemeine Beobachtungen

Aus freisäurefreien Chromsäurelösungen wurden irisierende, braune Filme erhalten. Metallisches Chrom konnte nicht abgeschieden werden. Bei Elektrolyten ohne Methansulfonsäure und mit Schwefelsäuregehalten von weniger als einem Prozent der Chromsäurekonzentration entstanden graue Schichten mit schwarzen Knospen, wie sie nach Lausmann und Unruh [Lausmann 2006, S. 340] als typisch für Elektrolyte mit zu geringem Schwefelsäuregehalt gelten.

Alle üblicherweise verwendeten Chromatelektrolyten enthalten Schwefelsäure. Auch in der Literatur wird nicht über die Verwendung von Methansulfonsäure als alleinigem Katalysator berichtet. Es zeigte sich jedoch, dass auch Methansulfonsäure als alleinige Fremdsäure die Chromabscheidung ermöglichte.

Die typischerweise erhaltenen Chromschichten konnten nach ihrem Aussehen vier Gruppen zugeordnet werden. Bestimmte Elektrolytzusammensetzungen begünstigten die Ausbildung bestimmter Schichttypen. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Typen von Chromschichten im System  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-MSA}$

Schichtaussehen	Elektrolytzusammensetzung
halbglänzend	keine Methansulfonsäure, mehr als 1 % Schwefelsäure bezogen auf den $\text{CrO}_3$ -Gehalt
hochglänzend	Schwefelsäure und wenig Methansulfonsäure
strukturiert	mehr Methansulfonsäure als bei hochglänzenden Schichten
matt-grau	viel Methansulfonsäure wenig oder keine Schwefelsäure wenig $\text{CrO}_3$

## 5.2 Einzelwirkungen der Elektrolytbestandteile

Die Untersuchung zum Einfluss der Elektrolytparameter auf die Ausbildung strukturierter Schichten wurde beispielhaft an einem Elektrolyten mit der Grundzusammensetzung 200 g/l  $\text{CrO}_3$ , 2 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 8 ml/l MSA angestellt. Der Ansatz erfolgte mit einer zu geringen Konzentration eines seiner Bestandteile, die anderen Bestandteile lagen bei ihrem Sollwert. Die Konzentration der untersuchten Komponente wurde von Versuch zu Versuch erhöht. Die gefundenen Abhängigkeiten waren bei allen Elektrolytzusammensetzungen, bei denen strukturierte Schichten entstanden, qualitativ die gleichen.

### 5.2.1 Einfluss des $\text{CrO}_3$ -Gehaltes

Der Ausgangselektrolyt besaß die Katalysatorkonzentration 2 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 8 ml/l MSA, wurde jedoch mit einer Chromsäurekonzentration von 100 g/l  $\text{CrO}_3$  angesetzt und diese in mehreren Stufen bis auf 300 g/l erhöht.

Bei der niedrigsten Chromsäurekonzentration entstand mit dem vorgegebenen Katalysatorgehalt eine matt-graue, unstrukturierte Chromschicht. Bei einer  $\text{CrO}_3$ -Konzentration von 200 g/l schied sich in einem weiten Stromdichtebereich eine strukturierte Chromschicht mit matten und glänzenden Bereichen ab. Bei weiterer Erhöhung des Chromsäuregehaltes verschob sich das Feld der Strukturentstehung zu niedrigeren Stromdichten und der Entstehungsbereich der glänzenden Chromschicht verbreiterte sich. Auch bei einer Konzentration an  $\text{CrO}_3$  300 g/l entstanden noch strukturierte Schichten.

### 5.2.2 Einfluss des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehaltes

Die Versuchsreihe wurde mit einem Elektrolyten ohne Schwefelsäure begonnen, der 200 g/l CrO<sub>3</sub> und 8 ml/l MSA (70 %) enthielt. Der Schwefelsäuregehalt wurde nach jedem Versuch erhöht.

Die Schicht aus dem schwefelsäurefreien Elektrolyten war über den gesamten Stromdichtebereich matt-grau und mit einem braunen, schlecht löslichen Kathodenfilm bedeckt. Bei einem Schwefelsäuregehalt von 2 g/l verschob sich der Entstehungsbereich dieses Schichttyps zu niedrigeren Stromdichten und eine strukturierte Chromschicht trat auf. Die Strukturbildung verschob sich mit zunehmendem Schwefelsäuregehalt des Elektrolyten zu niedrigeren Stromdichten. Erreichte der Schwefelsäuregehalt des Elektrolyten schließlich 8 g/l, so wurden unstrukturierte, halbgänzende bis glänzende Schichten abgeschieden. Damit zeigte sich für den Einfluss der Schwefelsäure auf die Entstehung strukturierter Chromschichten qualitativ das gleiche Bild wie für den des Chromsäuregehaltes.

### 5.2.3 Einfluss des MSA-Gehaltes

Der Einfluss des Methansulfonsäuregehaltes auf die Strukturausbildung wurde ebenfalls nach der bereits vorgestellten Methode untersucht. Der Grundelektrolyt enthielt in diesem Fall 200 g/l CrO<sub>3</sub> und 2 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Aus dem methansulfonsäurefreien Elektrolyten schieden sich halbgänzende Chromschichten ab. Bei Zugabe von 4 ml/l Methansulfonsäure änderte sich das Aussehen der Chromschicht deutlich. Es wurde eine über einen weiten Stromdichtebereich hochglänzende Schicht abgeschieden. Bei 8 ml/l Methansulfonsäure im Elektrolyten entstand eine strukturierte Chromschicht. Bei weiterer Zugabe von MSA verschob sich der Bereich der Strukturentstehung zu höheren Stromdichten. Bei einer Methansulfonsäurekonzentration von 12 ml/l entstanden im untersuchten Stromdichtebereich vollständig matt-graue Schichten. Bei weiterer Zugabe von Methansulfonsäure änderte sich das Schichtaussehen kaum noch. Der Kathodenfilm wurde zunehmend schlechter im Elektrolyten löslich.

Der Einfluss der Methansulfonsäure auf die Ausbildung der Strukturschichten war dem von Chromsäure und Schwefelsäure entgegengesetzt. Sie schienen als Gegenspieler zu wirken.

## 5.3 Entstehungsbereiche strukturierter Chromschichten

Die Elektrolytzusammensetzungen, bei denen strukturierte Schichten entstanden, wurden in Diagramme eingetragen und um diese Punkte herum Grenzen der Entstehungsbereiche abgeschätzt. Ergänzende Versuche wurden zur Klärung des Kurvenverlaufs durchgeführt. In Bild 5.1 sind die Felder der Strukturentstehung bei drei unterschiedlichen Gehalten an CrO<sub>3</sub> dargestellt.

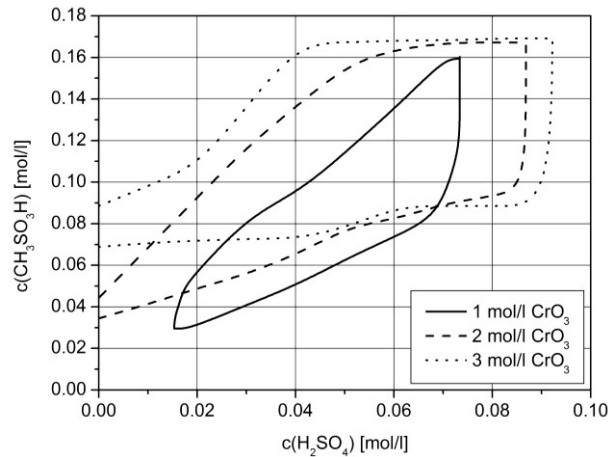


Bild 5.1: Vergleich der Bereiche der Strukturabscheidung bei unterschiedlichen Chromsäurekonzentrationen

Es zeigen sich folgende Zusammenhänge:

- Bei jeder der untersuchten Chromsäurekonzentrationen trat ein zusammenhängendes Gebiet der Strukturentstehung auf, das in allen Fällen eine ähnliche Form aufwies. Dies deutet darauf hin, dass der Mechanismus der Strukturentstehung unabhängig von der Chromsäurekonzentration derselbe ist.
- Je höher die Schwefelsäure- und Chromsäurekonzentration war, desto mehr Methansulfonsäure war nötig, um strukturierte Schichten zu erzeugen. Dies bestätigt die in Kapitel 5.2 dargestellte Erscheinung, dass Schwefelsäure und Chromsäure Gegenspieler der Methansulfonsäure bei der Strukturentstehung sind und unterschiedliche Wirkungen auf die Chromabscheidung ausüben.
- Die Bereiche der Strukturentstehung wurden mit zunehmender Chromsäurekonzentration breiter.
- Unabhängig von der Chromsäurekonzentration entstanden strukturierte Chromschichten nur, wenn das Konzentrationsverhältnis von Methansulfonsäure zu Schwefelsäure größer als eins war.
- Der Mindestgehalt an Methansulfonsäure für die Entstehung strukturierter Chromschichten lag bei etwa 0,04 mol/l.
- Strukturierte Chromschichten entstanden bei den untersuchten Chromsäurekonzentrationen nur bis zu einem Schwefelsäuregehalt von ca. 0,08 mol/l. Bei höherem Schwefelsäuregehalt waren die Schichten glänzend und unstrukturiert.
- Strukturierte Chromschichten entstanden bei den untersuchten Chromsäurekonzentrationen nur, wenn der Methansulfonsäuregehalt unter 0,18 mol/l lag. Bei höherem Methansulfonsäuregehalt entstanden graue Schichten.

Bei den höheren Chromsäurekonzentrationen von 2 und 3 mol/l  $\text{CrO}_3$  entstanden strukturierte Schichten in Abwesenheit von Schwefelsäure im Elektrolyten. Methansulfonsäure war demnach der Elektrolytbestandteil, der die Strukturentstehung auslöste. Dies wurde durch weitere Versuche mit Zugabe von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen zur Ausfällung eventuell vorhande-



ner Spuren von Schwefelsäure bestätigt. Bei niedrigeren Chromsäurekonzentrationen war immer Schwefelsäure zur Strukturentstehung nötig.

## 5.4 Stromausbeute

Die Stromausbeute  $\eta$  an metallischem Chrom wurde für die Abscheidung aus jedem der Elektrolyte bei 70 °C und 60 A/dm<sup>2</sup> an Hand der Abscheidung auf Probestäben bestimmt.

### 5.4.1 Elektrolyte mit einer Fremdsäure

In Bild 5.2 sind die Abhängigkeiten der Stromausbeute von der Schwefelsäurekonzentration und von der Methansulfonsäurekonzentration im Elektrolyten für die unterschiedlichen Chromsäurekonzentrationen dargestellt.

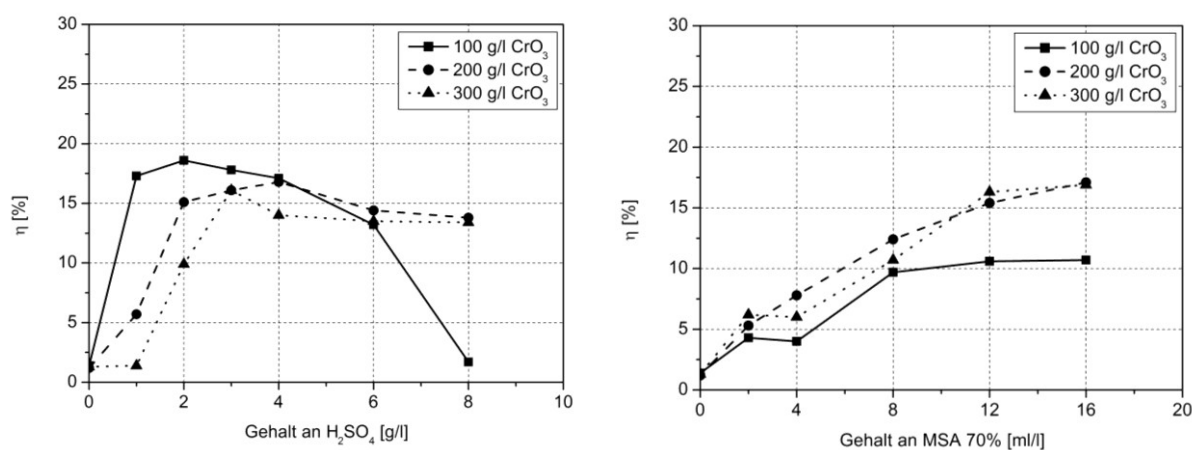


Bild 5.2: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Schwefelsäurekonzentration (links) und von der Methansulfonsäurekonzentration (rechts)

Bei den Elektrolyten, die nur Schwefelsäure enthielten, entsprach die Form der Kurven dem bekannten Verlauf, wie ihn beispielsweise Lausmann und Unruh [Lausmann 2006, S. 157] angeben. Unabhängig von der Chromsäurekonzentration durchlief die Stromausbeute in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration ein Maximum, das für 300 g/l CrO<sub>3</sub> bei 1 % der CrO<sub>3</sub>-Konzentration lag. Sowohl bei 100 g/l als auch bei 200 g/l CrO<sub>3</sub> lag das Maximum der Stromausbeute bei einem Schwefelsäuregehalt von 2 %, bezogen auf die CrO<sub>3</sub>-Konzentration.

Berechnet man den prozentualen Anteil der Schwefelsäure in Bezug auf den Chromsäuregehalt, so entspricht die Maximalkonzentration von 8 g/l Schwefelsäure bei 100 g/l CrO<sub>3</sub> einem Gehalt von 8 %, bei 200 g/l einem Gehalt von 4 % und bei 300 g/l CrO<sub>3</sub> einem Schwefelsäuregehalt von 2,7 %. Die bei Lausmann und Unruh abgebildete Kurve zeigt ab einem Schwefelsäuregehalt von etwa 4,5 % einen starken Abfall der Stromausbeute. Im Vergleich mit diesem Wert zeigte sich, dass dieser Effekt in der hier vorgestellten Untersuchung bei einer Chromsäurekonzentration von 100 g/l erst ab einem Schwefelsäuregehalt von 6 % deutlich in Erscheinung trat. Die Stromausbeute fiel von 11 % bei 7 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abrupt auf 1,7 % bei 8 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei den höheren Chromsäurekonzentrationen von 200 g/l und 300 g/l CrO<sub>3</sub> wurde auch bei hohen Schwefelsäuregehalten kein

starker Abfall der Stromausbeute beobachtet. Dies entspricht den Erwartungen. Die Stromausbeuten liegen in Anbetracht der hohen Elektrolyttemperatur hoch. Dies kann wahrscheinlich mit der Stromdichte erklärt werden, die etwas über der oft angewandten von  $50 \text{ A/dm}^2$  liegt. Die höchste Stromausbeute wurde für den Elektrolyten mit  $100 \text{ g/l CrO}_3$  und  $2 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$  erhalten. Sie betrug  $18,6 \%$ . Die maximal erreichbare Stromausbeute nahm mit der Chromsäurekonzentration ab. Dieser Effekt entspricht den bei Lausmann und Unruh [Lausmann 2006, S. 151, S. 154] angegebenen Tendenzen. Die Untersuchung zur Abhängigkeit der Stromausbeute von dem Gehalt an Schwefelsäure bestätigt also die bekannten Zusammenhänge, bis auf die Erscheinung, dass das Maximum der Stromausbeute eher bei  $2 \%$  Schwefelsäure als bei den üblicherweise verwendeten  $1 \%$  zu finden war.

Im Gegensatz zu den Elektrolyten, die nur Schwefelsäure als Katalysator enthielten, finden sich in der Literatur keine Angaben zu Elektrolyten, die Methansulfonsäure als alleinigen Katalysator enthalten. Die Verläufe der Stromausbeute in Abhängigkeit von der Methansulfonsäurekonzentration sind in Bild 5.2 rechts dargestellt. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich deutlich von dem mit anderen Katalysatoren wie Schwefelsäure, Fluorid und Silikofluorid erhaltenen, da hier kein Maximum der Stromausbeute durchlaufen wurde. Stattdessen stieg die Stromausbeute mit zunehmender Fremdsäurekonzentration stetig an. Im Vergleich zu Elektrolyten, die nur Schwefelsäure enthalten, wurden keine höheren Stromausbeuten erzielt. Auffällig ist, dass bei dem niedrigen  $\text{CrO}_3$ -Gehalt von  $100 \text{ g/l}$  die Stromausbeute deutlich kleiner war als bei den höher konzentrierten Elektrolyten. Der Effekt der Chromsäure auf die Stromausbeute ist also dem entgegengesetzt, der mit Schwefelsäure als alleinigem Katalysator auftritt. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass Schwefelsäure und Methansulfonsäure eine sehr unterschiedliche Wirkung auf die Chromabscheidung ausüben. Das Vorliegen einer anderen Kurvenform der Stromausbeute als bei anderen Fremdsäuren deutet zudem darauf hin, dass Methansulfonsäure die Chromabscheidung über einen anderen Mechanismus als andere Katalysatoren wie Schwefelsäure oder Flusssäure ermöglicht.

#### 5.4.2 Elektrolyte mit zwei Fremdsäuren – Einfluss der Schwefelsäure

Im Folgenden werden die Abhängigkeiten der Stromausbeute bei ausgewählten Methansulfonsäurekonzentrationen von der Schwefelsäurezugabe dargestellt. Dabei traten teils ungewöhnliche, bisher nicht beschriebene Kurvenverläufe auf. Bild 5.3 zeigt die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Schwefelsäurezugabe bei einem Methansulfonsäuregehalt der Elektrolyte von  $2 \text{ ml/l}$  und  $12 \text{ ml/l}$ .

Die Kurven bei der geringen Methansulfonsäurekonzentration zeigten den gleichen Verlauf wie nur mit Schwefelsäure, wobei die Stromausbeuten deutlich höher lagen. Auch der starke Abfall der Stromausbeute bei  $100 \text{ g/l CrO}_3$  und  $8 \text{ g/l}$  Schwefelsäure trat wieder auf. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich auch bei einer MSA-Konzentration von  $4 \text{ ml/l}$ , wobei hier der Abfall bei  $100 \text{ g/l}$  wesentlich geringer war. Geht man von der oben vorgestellten Ansicht aus, dass Schwefelsäure und Methansulfonsäure auf unterschiedliche Weise die Chromabscheidung beeinflussen, so dominiert hier der Einfluss der Schwefelsäure.

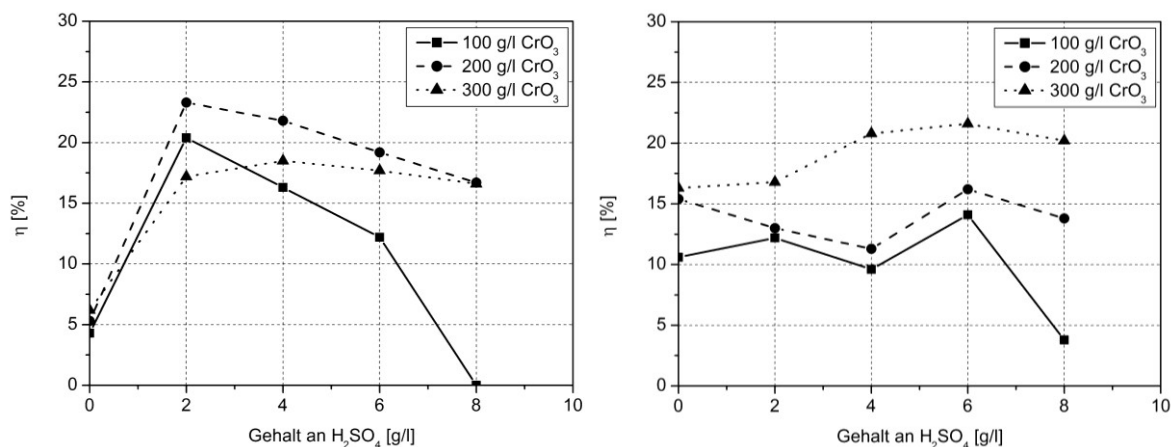


Bild 5.3: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Schwefelsäurekonzentration bei 2 ml/l MSA (links) und 12 ml/l MSA (rechts)

Bei höheren Methansulfonsäuregehalten, beispielsweise 12 ml/l, traten kompliziertere Kurvenformen auf. Die Abhängigkeit der Stromausbeuten vom Schwefelsäuregehalt des Elektrolyten bei einer Methansulfonsäurekonzentration von 12 ml/l ist in Bild 5.3 rechts dargestellt. Während bei einer Chromsäurekonzentration von 300 g/l die Stromausbeute mit zunehmendem Schwefelsäuregehalt anstieg und ein Maximum durchlief, trat bei den niedrigeren Chromsäurekonzentrationen ein Minimum der Stromausbeute auf, das für beide Konzentrationen bei einem Schwefelsäuregehalt von 4 g/l lag. Bei der hohen Chromsäurekonzentration schien der gleiche Effekt wie bei den reinen schwefelsäurekatalysierten Elektrolyten vorzuliegen. Das Maximum der Stromausbeute war jedoch zu einem höheren Schwefelsäuregehalt von 2 % der Chromsäurekonzentration verschoben. Die Stromausbeuten der Abscheidung liegen wie bei den niedrigen Methansulfonsäurekonzentrationen über denen der reinen Schwefelsäureelektrolyten.

Das Auftreten von Minima in der Stromausbeute bei Kombinationen mehrerer Fremdsäuren wurde bislang nicht beschrieben. Es deutet aber wiederum darauf hin, dass hier zwei gegenläufige Mechanismen auf die Stromausbeute der Chromabscheidung einwirken.

#### 5.4.3 Elektrolyte mit zwei Fremdsäuren – Einfluss der Methansulfonsäure

Ähnliche Kurvenformen zeigten sich auch, wenn der Schwefelsäuregehalt konstant gehalten wurde und die Stromausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration an Methansulfonsäure aufgetragen wurde. Bei Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 2 g/l und 6 g/l Schwefelsäure traten Minima in den Stromausbeutekurven auf. Das Diagramm für eine Schwefelsäurekonzentration von 2 g/l ist in Bild 5.4 links dargestellt.

Bei einer Schwefelsäurekonzentration von 2 g/l führte die Zugabe einer kleinen Menge Methansulfonsäure zunächst zu einem Anstieg der Stromausbeute. Bei Zugabe größerer Mengen fiel diese stark ab, und nahm bei weiterer Erhöhung des MSA-Gehalts wieder zu. Die Konzentration von Methansulfonsäure, bei der dies auftrat, war von der Chromsäurekonzentration abhängig und lag für 100 g/l  $CrO_3$  bei 4 ml/l, für 200 g/l bei 8 ml/l und 300 g/l  $CrO_3$  bei 12 ml/l. Ab diesem Punkt schien der Einfluss der Methansulfonsäure zu dominieren (vgl. Bild 5.2 rechts).

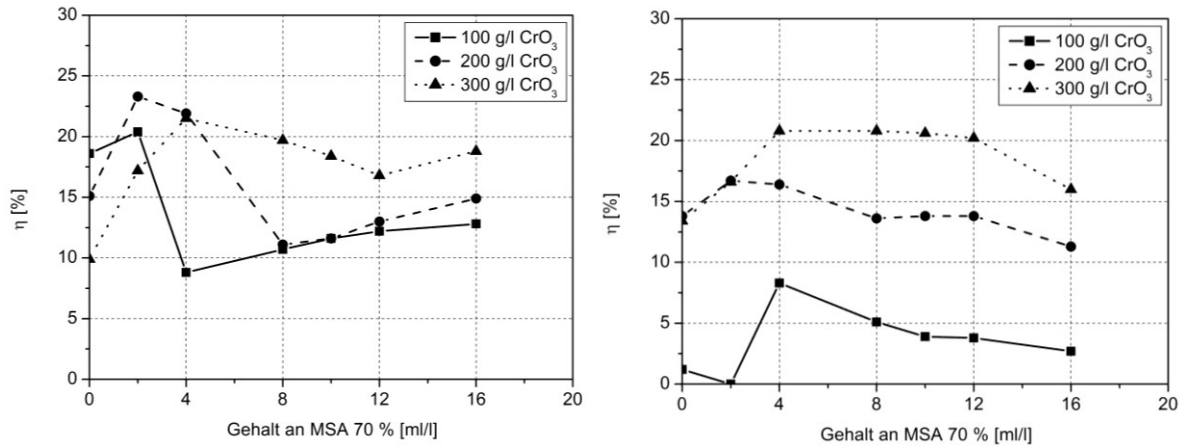


Bild 5.4: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Methansulfonsäurekonzentration bei 2 g/l Schwefelsäure (links) und 8 g/l Schwefelsäure (rechts)

Enthielt der Elektrolyt 8 g/l Schwefelsäure, traten in Abhängigkeit von der Methansulfonsäurezugabe keine Minima auf, sondern die Stromausbeute durchlief ähnlich wie bei Elektrolyten, die nur Schwefelsäure enthalten, ein Maximum. Dieses Diagramm ist in Bild 5.4 rechts dargestellt.

Hier zeigte sich ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen dem Methansulfonsäure- und dem Chromsäuregehalt. Diese äußerte sich darin, dass die Stromausbeute mit zunehmendem Chromsäuregehalt anstieg. Vergleicht man die beiden Diagramme aus Bild 5.4 miteinander, so liegt die Vermutung nahe, dass bei höheren als den hier untersuchten Methansulfonsäurekonzentrationen ein Minimum und dann ein erneuter Anstieg der Stromausbeute auftreten könnten und dann wieder der Einfluss der Methansulfonsäure dominiert.

## 5.5 Einfluss der Elektrolytzusammensetzung – Zusammenfassung

Die Untersuchung der Wirkungen der Elektrolytbestandteile des Systems  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-MSA}$  auf Schichtaussehen und Stromausbeute ergab folgende Erkenntnisse, die sowohl für die Abscheidung strukturierter Schichten als auch für die normale Hart- und Glanzverchromung aus diesen Elektrolyten gelten. Innerhalb der Ergebnisse traten keine Widersprüche auf.

Schwefelsäure und Methansulfonsäure ermöglichten sowohl einzeln als auch in Kombination die Chromabscheidung aus Chromsäurelösungen.

Schwefelsäure und Methansulfonsäure beeinflussten die Chromabscheidung auf unterschiedliche Weise. Dies folgte sowohl aus ihrem Einfluss auf das Erscheinungsbild der Chromschichten als auch aus den unterschiedlichen Verläufen der Stromausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration der beiden Fremdsäuren. Sollte die Wirkung beider Fremdsäuren auf die Chromabscheidung grundsätzlich unterschiedlich sein, ließe sich das Auftreten von Minima der Stromausbeutekurven erklären.

Bei Anwesenheit beider Fremdsäuren kann je nach den Mengenverhältnissen die Wirkung einer Fremdsäure dominieren. Dies äußerte sich im Erscheinungsbild der Schichten. Beim Vorherrschen der Schwefelsäure traten glatte, glänzende Schichten auf, beim Vorherr-

schen der Methansulfonsäure matt-graue Schichten. Dies zeigte sich auch im unterschiedlichen Verlauf der Stromausbeutekurven.

Die Wechselwirkung der beiden Fremdsäuren mit der Chromsäure war unterschiedlich. Schwefelsäure beeinflusste die Abscheidung ähnlich wie Chromsäure. Beide Bestandteile verschoben den Bereich der Strukturentstehung zu niedrigeren Stromdichten. Mit zunehmender Chromsäurekonzentration nahm außerdem die Stromausbeute eines reinen Schwefelsäureelektrolyten ab.

Die Wirkung der Methansulfonsäure scheint der der Chromsäure entgegengesetzt. Sie verschob den Bereich der Strukturentstehung zu höheren Stromdichten. Außerdem nahm die Stromausbeute von reinen MSA-Elektrolyten mit zunehmender Chromsäurekonzentration zu. Die Wechselwirkung von Methansulfonsäure und Chromsäure war so stark, dass ohne Schwefelsäure strukturierte Chromschichten entstehen konnten.

Beide Fremdsäuren in Kombination zeigten eine Wechselwirkung. So waren Schichten aus Elektrolyten, die beide Zusätze enthielten, meist deutlich glänzender als Schichten aus Elektrolyten mit nur einer der Fremdsäuren. Die Erhöhung der Stromausbeute bei Kombination der beiden Zusätze deutete ebenfalls darauf hin.

In bestimmten Zusammensetzungsbereichen scheinen die Wirkungen beider Fremdsäuren etwa gleich ausgeprägt zu sein. In diesen Bereichen entstanden strukturierte Chromschichten.



## 6 Kathodenfilme

Die Chromschichten aus dem untersuchten Elektrolytsystem waren oft von schwerlöslichen Belägen bedeckt. Dabei handelte es sich um Kathodenfilme, die während der Chromabscheidung auf der Oberfläche vorlagen, oder um schwerlösliche Bestandteile solcher Kathodenfilme. Im Folgenden werden Zusammenhänge zwischen der Elektrolytzusammensetzung und dem Auftreten dieser Filme, sowie zwischen dem Schichtaussehen und der Art der Kathodenfilme beschrieben. Versuche zur Löslichkeit der Filme werden ebenso dargestellt wie Untersuchungen ihrer Zusammensetzung mit Röntgendiffraktometrie, FT-IR-Spektroskopie und Photoelektronenspektroskopie.

### 6.1 Zusammenhang zwischen Kathodenfilm und Schichtaussehen

Bei den durchgeführten Versuchen traten schwerlösliche Filme nur in Anwesenheit von Methansulfonsäure auf. Dies bestätigt die Ansicht von Solodkova und Mitarbeitern [Solodkova 2001], dass Alkylsulfoverbindungen zu einer Verschlechterung der Löslichkeit des Kathodenfilms im Elektrolyten führen. Es traten mehrere in ihrem Aussehen stark unterschiedliche Arten von Filmen auf. Ihre Ausbildung hing zum Einen von der Zusammensetzung des Elektrolyten und zum Anderen von Stromdichte und Temperatur ab. Je nach Elektrolyt wurden die Filme bei bestimmten Stromdichten oder im gesamten untersuchten Stromdichtebereich erhalten.

Bei sehr niedrigen Stromdichten bildete sich ein sehr dicker, dunkelbrauner Film aus, unter dem jedoch keine Chromschicht entstand. Daher wurde dieser Film nicht weiter untersucht. Bei etwas höheren Stromdichten bildete sich zunächst ein hellbrauner, ebenfalls dicker Film, unter dem es zur Abscheidung einer grauen und matten Chromschicht kam, die dann mit zunehmender Stromdichte über eine strukturierte Chromschicht in eine glatte und glänzende Schicht überging. Auf der glänzenden Chromschicht lag ein sehr dünner brauner Film vor, der auf Grund seiner geringen Dicke Interferenzfarben zeigte.

Zwischen dem Aussehen des Kathodenfilms und dem Schichtaussehen bestand ein starker Zusammenhang. Dabei wurden unter den dicken Kathodenfilmen immer matt-graue Schichten abgeschieden, unter den irisierenden Filmen immer glatte und glänzende Schichten. Dieser Zusammenhang zeigte sich auch bei den unterschiedlichen Schichtbereichen von Strukturchromschichten. Bei diesen lag ebenfalls auf den glatten Schichtbereichen der dünne Film, auf den grauen der dicke Film vor. Daher ist naheliegend, dass der während der Abscheidung auf der Oberfläche aufliegende Kathodenfilm die Kristallisation des Metalls beeinflusst und unter bestimmten Bedingungen die Funktion eines Glanzbildners erfüllt.

Bild 6.1 zeigt in REM-Aufnahmen die unterschiedliche Struktur der beiden Kathodenfilme. Der dicke Kathodenfilm liegt in Form einer Insel inmitten des dünnen Films vor.

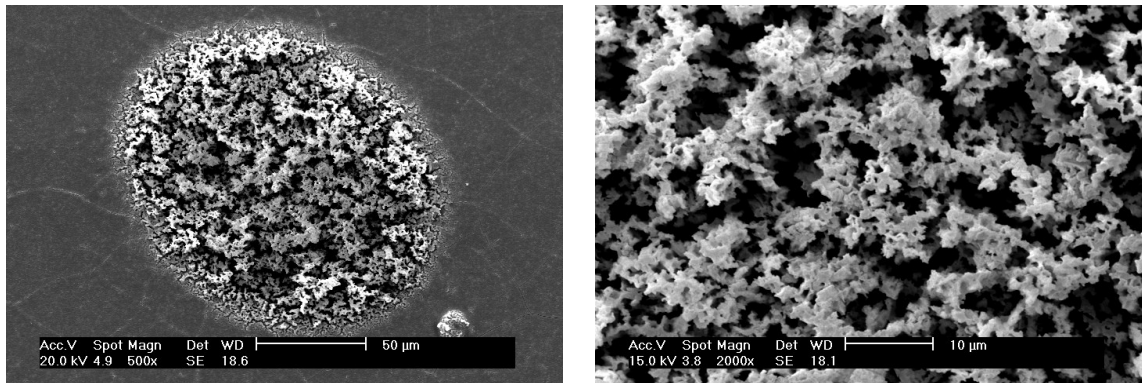


Bild 6.1: REM-Aufnahmen einer Strukturchromschicht mit aufliegenden Kathodenfilmen.  
Links Übersicht, rechts Detailaufnahme des dicken Kathodenfilms.

Der dicke Kathodenfilm besaß eine schwammartige Struktur. Er erhob sich über die Schichtoberfläche. Durch Untersuchung der Oberfläche mit einem Weißlichtinterferometer konnte für den vorliegenden Film die Schichtdicke zu ca. 10 µm bestimmt werden. Der dünne Kathodenfilm ließ auch bei großer Vergrößerung keine weitere Struktur erkennen.

Die Kathodenfilme für die weiteren Untersuchungen wurden aus einem Elektrolyten mit 300 g/l CrO<sub>3</sub>, 3 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 11,5 ml/l MSA bei 70 °C abgeschieden. Die unterschiedlichen Filme wurden durch Wahl einer geeigneten Stromdichte erhalten. Es wurden jeweils zwei gleichartige Proben hergestellt. Die Abscheidungsdauer betrug 15 min. Tabelle 6.1 gibt die verwendeten Stromdichten und die damit erhaltenen Kathodenfilme und Schichttypen an.

Tabelle 6.1: Proben für die Untersuchung der Kathodenfilme mit Röntgendiffraktometrie

Probe	Stromdichte in A/dm <sup>2</sup>	Art des Kathodenfilms	Art der Chromschicht
1, 2	60	dünn, braun/irisierend	glatt, glänzend
3, 4	23	dick, braun	grau, matt
5, 6	36	strukturiert, dicker und dünner Film liegen nebeneinander vor	strukturiert, graue und glänzende Schicht liegen nebeneinander vor

## 6.2 Chemisches Verhalten

Das chemische Verhalten des unter den in Tabelle 6.1 für Probe 3 und 4 angegebenen Bedingungen hergestellten Kathodenfilms wurde untersucht, da er sich von der Chromschicht trennen und damit isoliert untersuchen ließ. Eine geringe Menge der Substanz wurde 1-molaren Lösungen unterschiedlicher Säuren und Basen bei Raumtemperatur ausgesetzt.

In Lösungen starker Basen wie Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid gab die Substanz Chromat ab und färbte sich dabei graugrün, ohne sich aufzulösen oder die schwammartige Struktur zu verändern. Daher schien Chromat kein Bestandteil des Grundgerüsts der



Verbindung zu sein. Die grüne Farbe deutete darauf hin, dass Chrom(III) in der Verbindung zurückblieb.

In Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure löste sich zunächst etwas Chromat aus dem braunen Film, ohne dass dieser jedoch seine Farbe veränderte. Im weiteren Verlauf löste sich der Film nach mehreren Tagen auf, wobei bei Salzsäure und Salpetersäure grüne Lösungen entstanden. Beim Auflösen in Schwefelsäure entstand eine blaugrüne Lösung. Das Auftreten dieser Färbungen deutet darauf hin, dass sich mit den unterschiedlichen Säuren Komplexe des dreiwertigen Chroms mit unterschiedlicher Zusammensetzung bilden, wie sie in Kapitel 2.1.2.1.2 vorgestellt wurden.

Die Substanz zeigt damit ein ähnliches Verhalten, wie es für substituierte Chrom(III)-Hydroxo-Komplexe erhalten wurde [Lukaszewski 1961]. Dies deutet auf einen solchen polymeren Komplex als Grundaufbau der Substanz hin.

### 6.3 Röntgendiffraktometrie

Mit der Methode der Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall der Röntgenstrahlung wurden Probebleche, die auf der Chromschicht aufliegende Kathodenfilme trugen, sowie unter gleichen Bedingungen abgeschiedene Chromschichten ohne Kathodenfilme untersucht. Die Herstellungsparameter sind in Tabelle 6.1 angegeben. Damit sollte festgestellt werden, ob die Filme kristalline Anteile besaßen. Die Lage von Beugungspeaks sollte einen Hinweis auf die Zusammensetzung geben.

Die Diffraktogramme zeigten nur die Reflexe der kubisch raumzentrierten Chromschicht. Die Kathodenfilme lieferten im untersuchten Winkelbereich keine Beugungspeaks. Ihre Anwesenheit zeigte sich jedoch darin, dass die Intensitäten aller Beugungspeaks der Chromschicht an Proben mit Kathodenfilmen niedriger lagen als an Proben ohne solche Filme. Dies trat besonders bei den dicken Kathodenfilmen und den Proben mit dem strukturierten Kathodenfilm auf und ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in diesen Fällen wesentlich mehr Filmsubstanz mit der Röntgenstrahlung in Wechselwirkung trat.

Das Fehlen von Beugungspeaks sowie das Löslichkeitsverhalten der Kathodenfilme sprechen dafür, dass es sich um eine Substanz aus einem Hydroxo-Komplex des  $\text{Cr}^{3+}$  handeln könnte. Lukaszewski und Redfern [Lukaszewski 1961] gaben an, dass diese Substanzen röntgenamorph waren.

### 6.4 FT-IR-Spektroskopie

Mittels Röntgendiffraktometrie ergaben sich keine Hinweise auf die Zusammensetzung der Kathodenfilme. Daher wurden die gleichen Kathodenfilme mit FT-IR-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchung der Proben mit dem dünnen, irisierenden Film ergab kein auswertbares Spektrum. Daher wurden nur die Spektren des dicken und des strukturierten Films ausgewertet. Es wurden je zwei Proben des dicken und zwei Proben des strukturierten Films untersucht. Die Spektren sind als Übersicht in Bild 6.2 dargestellt. Sie weisen eine Vielzahl von Peaks mit sehr unterschiedlichen Absorptionsgraden auf. Das linke Di-

agramm zeigt das gesamte Spektrum als Übersicht, das rechte stellt den Wellenzahlbereich von 2500 bis 650  $\text{cm}^{-1}$  der ersten Probe mit strukturiertem Film (Probe 5) vergrößert dar.

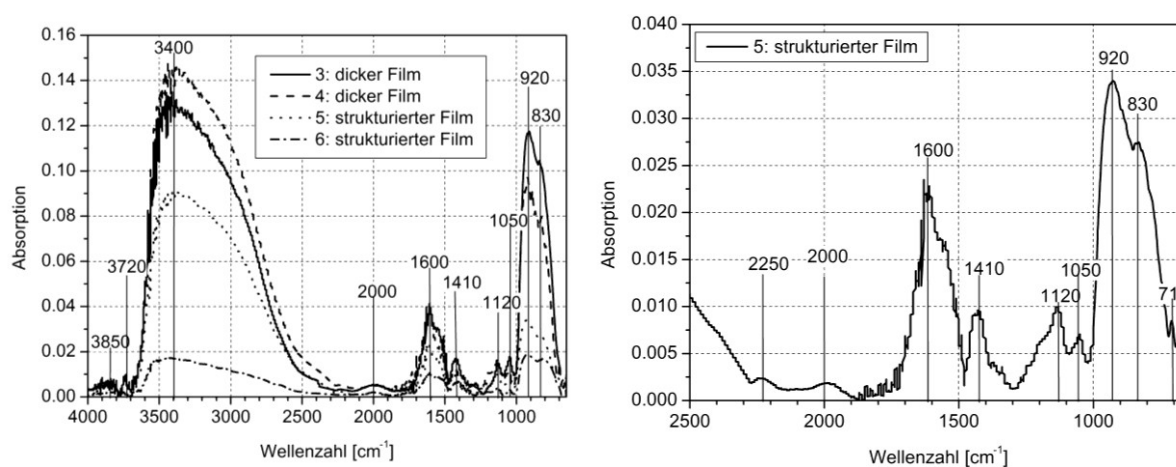


Bild 6.2: Übersicht über die FT-IR-Spektren der Kathodenfilme

Die Spektren stimmen in der Lage der aufgetretenen Peaks gut überein, weisen aber unterschiedliche Peakhöhen auf. Die strukturierten Oberflächenfilme zeigen dabei wesentlich kleinere Absorptionswerte als die Proben mit unstrukturierten, dicken Kathodenfilmen. Eine mögliche Ursache ist, dass von dem dünnen, irisierenden Film bedeckte Oberflächenbereiche keinen Beitrag zum Signal lieferten. Dafür spricht auch, dass von den Proben, die ausschließlich von dem dünnen Film bedeckt waren, kein Signal erhalten wurde. Aus dem Vergleich der Spektren der strukturierten und unstrukturierten Filme lässt sich schließen, dass der dicke Kathodenfilm in beiden Fällen die gleiche Zusammensetzung besitzt.

Die Kathodenfilme enthielten einen großen Anteil an OH-Gruppen. Dabei ist wegen der Breite des Peaks davon auszugehen, dass diese an unterschiedliche Partner gebunden waren. Daneben lagen Wassermoleküle in den Filmen vor. Auch für Sulfat und die Bindung Cr-O des Chromats typische Schwingungen traten auf. Bindungen Cr-O des dreiwertigen Chroms bei ca. 500  $\text{cm}^{-1}$  [Nakamoto 1997a, S. 55] konnten nicht nachgewiesen werden, da die Untersuchung nur in einem Wellenzahlbereich bis 650  $\text{cm}^{-1}$  durchgeführt wurde. Für Chrom(III)-Hydroxo-Komplexe typische Banden bei unter 500  $\text{cm}^{-1}$  [Ferraro 1967] wurden aus demselben Grund nicht gefunden. Tabelle 6.2 fasst die Peaks und ihre Zuordnung zu funktionellen Gruppen zusammen.

Um zu zeigen, welche Bindungen das dreiwertige Chrom im dicken Kathodenfilm aufweist, wären Untersuchungen im Wellenlängenbereich des fernen IR nötig. Einige Peaks konnten nicht zugeordnet werden. Hier wären weitere Untersuchungen erforderlich.

Tabelle 6.2: Peaks der FT-IR-Spektren der untersuchten Kathodenfilme

Wellenzahl (Maximum) in $\text{cm}^{-1}$	Peakhöhe und -form	Zuordnung	Quelle
3850	niedrig	?	
3720	niedrig	?	
3400	sehr hoch und breit	3550 und 3200 $\text{cm}^{-1}$ : Streckschwingung von OH-Gruppen	[Nakamoto 1997a, S. 54]
		3200 bis 2800 $\text{cm}^{-1}$ : Streckschwingung des Wassers	[Nakamoto 1997, S. 161]
		2800 bis 2200 $\text{cm}^{-1}$ : OH-Gruppen mit Wasserstoffbrücken in komplexen Chrom(III)hydroxidverbindungen	[Lukaszewski 1961], [Lukaszewski 1962], [Lukaszewski 1963]
2250	niedrig, breit	Hydroxogruppen	[Lukaszewski 1962]
2000	niedrig, breit	?	
1600	mittel	Wasser: Biegeschwingung H-O-H	[Nakamoto 1997a, S. 54]
1410	mittel	?	
1120 1050	mittel	Komplex an $\text{Cr}^{3+}$ gebundenes Sulfat	[Nakamoto 1997a, S. 82]
920	hoch	Streckschwingung $\nu_3$ des $\text{CrO}_4^{2-}$	[Nakamoto 1997, S. 199]
830	hoch	Rocking-Schwingung des an $\text{Cr}^{3+}$ gebundenen Wassers	[Nakamoto 1997a, S. 55]
710	mittel	?	
680	mittel	?	

## 6.5 Photoelektronenspektroskopie

Die mit IR-Spektroskopie untersuchten Proben wurden auch mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. In der Oberflächenschicht wurden die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Chrom und Schwefel gefunden.

Der Kohlenstoffgehalt ist wahrscheinlich auf Adsorption aus der Umgebung zurückzuführen, da er mit dem geringen Gehalt an organischen Verbindungen im Chromelektrolyten kaum erklärbar wäre. Die Lage des C1s-Peaks bei 285 eV diene als Bezugspunkt für die Bindungsenergien der anderen Elemente. Der Kohlenstoff selbst wurde nicht in die Auswertung einbezogen. Auch der Gehalt an Sauerstoff ist möglicherweise durch Adsorption aus der Umgebung erhöht. Die Peaklagen für die Elemente Sauerstoff und

Schwefel stimmten für alle Proben überein. Bei Chrom waren zwei Peaks unterscheidbar, die dem dreiwertigen und dem sechswertigen Zustand zuzuordnen waren.

Bild 6.3 stellt die XPS-Spektren der Hauptbestandteile des Films, Sauerstoff und Chrom, dar. Tabelle 6.3 fasst Peaklagen und Zuordnungen zu Verbindungen zusammen.

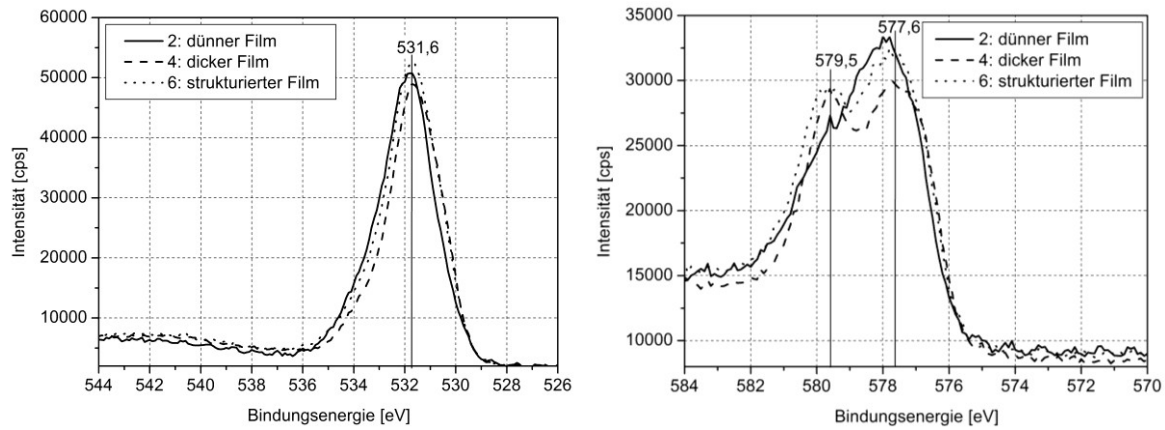


Bild 6.3: XPS-Peaks des Sauerstoffs (links) und des Chroms (rechts) in unterschiedlichen Kathodenfilmen, Maxima markiert.

Tabelle 6.3: XPS-Peaklagen der Elemente der Kathodenfilme und Zuordnung zu Verbindungen

Element	Peak [eV]	Verbindung	Werte nach [Moulder 1995]	
			Bindungsenergie [eV]	Seite
Sauerstoff O 1s	531,6	adsorbiertes Wasser/O <sub>2</sub>	533,2	231
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,5	231
		Cr(OH) <sub>3</sub>	531,2	232
		CrO <sub>3</sub>	530,2	231
Chrom(VI) Cr 2p <sub>3/2</sub>	579,5	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	579,8/580,5	219
		Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	579,4	219
		CrO <sub>3</sub>	579,3/579,8	219
Chrom(III) Cr 2p <sub>3/2</sub>	577,6	Cr(OH) <sub>3</sub>	577,3	219
		CrOOH	577,0	219
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576,3	219
Schwefel S 2p	169,0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in FeSO <sub>4</sub>	168,8	236
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	169,1	236

Aus den Bindungsenergien der Elemente lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Sauerstoff lag in Verbindung mit mehreren Partnern vor. Darauf deutet die Peaklage hin, die zwischen der von adsorbiertem Wasser oder molekularem Sauerstoff und von Chrom(III)hydroxid und Chrom(III)oxid lag. Da Wasser auch in der Untersuchung mit IR-Spektroskopie gefunden wurde, ist seine Anwesenheit sicher. Welche der dreiwertigen Chromverbindungen vorlag, lässt sich aus dem Sauerstoffpeak allein nicht

ableiten. Da sechswertiges Chrom wahrscheinlich als Chromat auftritt (s. Abschnitt 2.1.2.1), muss Sauerstoff auch in diesem Bindungszustand vorliegen, obwohl die Peaklage nicht darauf hindeutet.

- Chrom trat in zwei verschiedenen Wertigkeiten auf. Das sechswertige Chrom lag als Sauerstoffverbindung vor. Es war nicht nachweisbar, ob es sich dabei um Chromat oder Dichromat handelt. Ein höherer Polymerisationsgrad, wie er z. B. in festem  $\text{CrO}_3$  auftritt, ist auf Grund des anscheinend basischen Charakters des Filmmaterials unwahrscheinlich. Die Peaklage des dreiwertigen Chroms deutet darauf hin, dass es nicht als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sondern in Form des Hydroxids oder Oxyhydroxids vorlag.
- Schwefel lag in Form von Sulfat im Kathodenfilm vor. Auf Grund der Ähnlichkeit von Schwefelsäure und Methansulfonsäure ist wahrscheinlich, dass auch Methansulfonat in Kathodenfilme eingebaut wird. Zur Überprüfung müssten Untersuchungen mit Kathodenfilmen aus schwefelsäurefreien Elektrolyten durchgeführt werden.

Die Zusammensetzung der Kathodenfilme wurde unter Vernachlässigung des Kohlenstoffanteils und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Wertigkeiten des Chroms berechnet. Die Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Zusammensetzung der Kathodenfilme unter Vernachlässigung des Kohlenstoffgehaltes in at-%

Probe	Sauerstoff	Chrom(VI)	Chrom(III)	Schwefel
1: dünner Film	42,0	15,3	41,1	1,5
2: dünner Film	81,9	6,0	12,2	Spuren
3: dicker Film	79,1	7,8	11,4	1,7
4: dicker Film	79,2	8,0	10,8	2,0
5: strukturierter Film	80,1	6,3	11,9	1,8
6: strukturierter Film	79,9	7,2	11,3	1,6

Die Zusammensetzungen der beiden Proben mit dem jeweils gleichen Typ von Kathodenfilm stimmten mit Ausnahme der Probe 1 gut überein. Ihre abweichende Zusammensetzung konnte weder mit dem Aussehen des Kathodenfilms noch mit den gemessenen Spektren erklärt werden. Auch das Verhältnis von Chrom zu Sauerstoff von ca. 1:0,8 bei dieser Probe deutet darauf hin, dass hier fehlerhafte Werte vorliegen. Daher wurde sie bei der weiteren Auswertung nicht betrachtet.

Die Kathodenfilme der übrigen Proben unterschieden sich nur geringfügig im Sauerstoff- und Schwefelgehalt. Das Verhältnis von Chrom zu Sauerstoff betrug für alle Kathodenfilme ca. 1:5. Dies liegt höher als der Sauerstoffgehalt der gefundenen Verbindungen. Bei Chromat sollte ein Verhältnis von Chrom zu Sauerstoff von 1:4, bei  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  von 1:3 vorliegen. Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, dass weiterer Sauerstoff vorwiegend als Wasser vorliegt.

Aus den in Tabelle 6.4 angegebenen Werten lassen sich für die einzelnen Filmtypen Zusammensetzungen abschätzen. Als Filmbestandteile werden  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  angenommen. Die Werte sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Zusammensetzung der unterschiedlichen Kathodenfilme in mol-%

Filmtyp	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$
Dünner Film	15	31	Spuren	54
Dicker Film	29	40	7	24
Strukturierter Film	21	37	5	37

Die berechneten Werte für die Filmzusammensetzung zeigten, dass sich der dicke und der dünne Kathodenfilm in ihrer Zusammensetzung deutlich unterschieden, und der strukturierte Film von seiner Zusammensetzung her zwischen den beiden anderen Filmtypen lag. Dies entspricht der Erwartung, da bei diesen Proben beide Arten von Kathodenfilm gemeinsam untersucht wurden.

Die Ergebnisse zum Aufbau und den Unterschieden des dicken und dünnen Kathodenfilms lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Alle Filme enthielten mehr dreiwertiges als sechswertiges Chrom.
- Der dünne Kathodenfilm enthielt weniger sechswertiges Chrom als der dicke Kathodenfilm.
- Alle Kathodenfilme enthielten Sulfat. Dabei ließ sich im dünnen Kathodenfilm der Gehalt nicht bestimmen.
- Alle Kathodenfilme enthielten Wasser. Dabei war der Wassergehalt des dünnen Kathodenfilms anscheinend doppelt so hoch wie der des dicken Kathodenfilms.

Die berechneten Mengen der einzelnen Filmbestandteile stimmen nicht mit denen überein, die bei [Van Parys 2004] für die braunen Filme aus der Reduktion reiner Chromsäure erhalten wurden. Der hauptsächliche Unterschied besteht darin, dass die Autoren kein Wasser als Filmbestandteil angaben. Aber auch in diesen Filmen lagen drei- und sechswertiges Chrom nebeneinander vor, wobei das dreiwertige Chrom überwog.

## 6.6 Folgerungen zum Aufbau der Kathodenfilme

Die Kathodenfilme enthielten drei- und sechswertiges Chrom, Anionen der Fremdsäuren, Wasser und Hydroxidionen. Dies und ihr Verhalten gegenüber Alkalien sprechen dafür, dass sie aus polymeren Hydroxokomplexen des dreiwertigen Chroms bestehen, die in Abschnitt 2.1.2.1.2 vorgestellt wurden. Da diese Substanzen keine feste Zusammensetzung besitzen, können mit der in Bild 2.2 dargestellten Struktur Filme mit unterschiedlichem Aussehen und Eigenschaften entstehen.

Ihr Grundgerüst wird von Chrom(III)-Ionen gebildet, die über Hydroxobrücken verbunden sind. Chromat, Sulfat und besonders Methansulfonat sind als Liganden enthalten.

Filme, die diese Liganden enthalten, sind anscheinend voluminöser als Filme, bei denen Wasser- und Hydroxidionen dominieren. In welchen Mengenverhältnissen die Liganden in der Verbindung vorliegen, hängt von ihren jeweiligen Konzentrationen an der Kathodenoberfläche ab. Diese ergeben sich im Zusammenspiel von Stromdichte, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung.

Der unterschiedliche Charakter der untersuchten Filme lässt die Rolle der Stromdichte für die Filmbildung erkennen. Bei höherer Stromdichte entsteht mehr dreiwertiges Chrom. Der pH-Wert in Kathodennähe steigt wahrscheinlich durch die Wasserstoffabscheidung. Dies könnte erklären, warum bei hoher Stromdichte ein Film entstand, der kompakter war und mehr dreiwertiges Chrom enthielt als bei niedrigerer Stromdichte.

Die Elektrolyttemperatur könnte die Filmbildung auf zwei unterschiedlichen Wegen beeinflussen. Die Lösungsgeschwindigkeit der Kathodenfilme im Elektrolyten nimmt wahrscheinlich mit der Temperatur zu. Andererseits sollten bei höheren Temperaturen stärker polymerisierte Komplexe entstehen, deren Löslichkeit mit steigendem Polymerisationsgrad sinkt. Bei höheren Temperaturen ist aber eine höhere Stromdichte nötig, um vergleichbare Eigenschaften der Schicht und damit des Kathodenfilms zu erzielen. Daher scheint die erhöhte Löslichkeit der Kathodenfilme der dominierende Einfluss zu sein.

Die Elektrolytzusammensetzung beeinflusst, wie in Kapitel 5 dargestellt, ebenfalls die Ausbildung der Kathodenfilme. Methansulfonsäure führte zur Bildung von dicken und schlecht löslichen Kathodenfilmen, was vermutlich auf den Einbau von sperrigen Methansulfonationen zurückzuführen ist. Die Wirkung der Schwefelsäure beruht möglicherweise darauf, dass sie die Entstehung von dreiwertigem Chrom erleichtert und damit die Entstehung kompakter Kathodenfilme fördert. Ein hoher Gehalt an Chromsäure begünstigt ebenfalls die Entstehung kompakter Kathodenfilme. Der Mechanismus hierfür ist unklar.





## 7 Elektrochemische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung der Elektrolyte wurden zum Einen potentiodynamische Stromdichte-Potential-Kurven bei zwei unterschiedlichen Temperaturen, bei 70 °C und bei 30 °C, aufgenommen. Bei 70 °C kam es bei geeigneten Elektrolyten zur Entstehung strukturierter Schichten, bei 30 °C trat bei keinem Elektrolyten eine Strukturierung auf (s. Abschnitt 4.2). Daher war zu erwarten, dass sich die Reaktionen an der Kathode und damit die Verläufe der Stromdichte-Potential-Kurven bei beiden Temperaturen unterscheiden sollten. Ergänzende Stromdichte-Potential-Kurven mit Beobachtung der Kathodenfläche gaben Hinweise auf an der Elektrodenoberfläche ablaufende Reaktionen.

Zum Anderen wurde der zeitliche Verlauf der Strukturausbildung an Hand galvanostatischer Untersuchungen mit Beobachtung der Elektrodenfläche bei der für die Strukturentstehung günstigen Temperatur von 70 °C untersucht.

### 7.1 Stromdichte-Potential-Kurven

Die Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven erfolgte mit dem in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Versuchsaufbau und einem Potentialvorschub von 2 mV/s. Die Drehzahlen der rotierenden Stabelektrode betragen 250 min<sup>-1</sup>, 2000 min<sup>-1</sup> und 4000 min<sup>-1</sup>. Zusätzliche Stromdichte-Potential-Kurven unter Beobachtung der Elektrodenoberfläche wurden mit dem in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Versuchsaufbau bei einer Elektrolyttemperatur von 70 °C aufgenommen. Auch hier betrug der Potentialvorschub 2 mV/s.

#### 7.1.1 Fremdsäurefreie Chromsäurelösung

Um den Einfluss des Fremdsäurezusatzes auf die Form der Stromdichte-Potential-Kurve charakterisieren zu können, wurden zunächst Kurven einer reinen Chromsäurelösung mit einer Konzentration von 200 g/l aufgenommen. Sie zeigten den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Verlauf. Die Kurven sind in Bild 7.1 dargestellt.

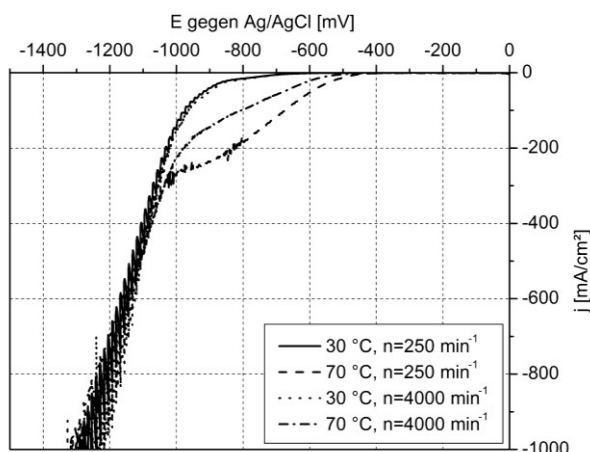


Bild 7.1: Stromdichte-Potential-Kurven einer Lösung von 200 g/l CrO<sub>3</sub>.

Sowohl bei 30 °C als auch bei 70 °C stieg die Stromdichte stetig an, ohne ein Maximum zu durchlaufen. Der sichtbare Stromanstieg begann bei ca. -500 mV gegen die Ag/AgCl-Elektrode. Im Bereich zwischen -500 und -1000 mV unterschieden sich die bei 70 °C gemessenen Stromdichten der Kurven in Abhängigkeit von der Drehzahl, wobei der Strom mit zunehmender Drehzahl leicht abnahm. Im Bereich von -700 mV bis -900 mV stiegen die Kurven flacher an. Dies könnte auf die Bildung des braunen Films zurückzuführen sein, der nach dem Ende des Versuchs die Elektrodenoberfläche bedeckte.

Bei 30 °C unterschied sich der Kurvenverlauf im Bereich von -400 mV bis -1100 mV von den Kurven bei 70 °C. Die Kurven verliefen in diesem Bereich flacher und zeigten keine Abhängigkeit von der Drehzahl. Auch hier waren die Proben nach Ende des Versuchs von einem dünnen braunen Film bedeckt.

Die Beobachtung der Elektrodenoberfläche zeigte während des gesamten Verlaufs der Stromdichte-Potential-Kurve heftige Wasserstoffabscheidung auf der Oberfläche. Die Bildung des braunen Oberflächenfilms war nicht zu erkennen.

### 7.1.2 Elektrolyte mit einer Fremdsäure

Der Kurvenverlauf fremdsäurehaltiger Elektrolyte unterschied sich deutlich von dem reiner Chromsäurelösung. Bild 7.2 stellt die Kurven eines schwefelsäurehaltigen Elektrolyten (links) und die eines methansulfonsäurehaltigen Elektrolyten (rechts) gegenüber.

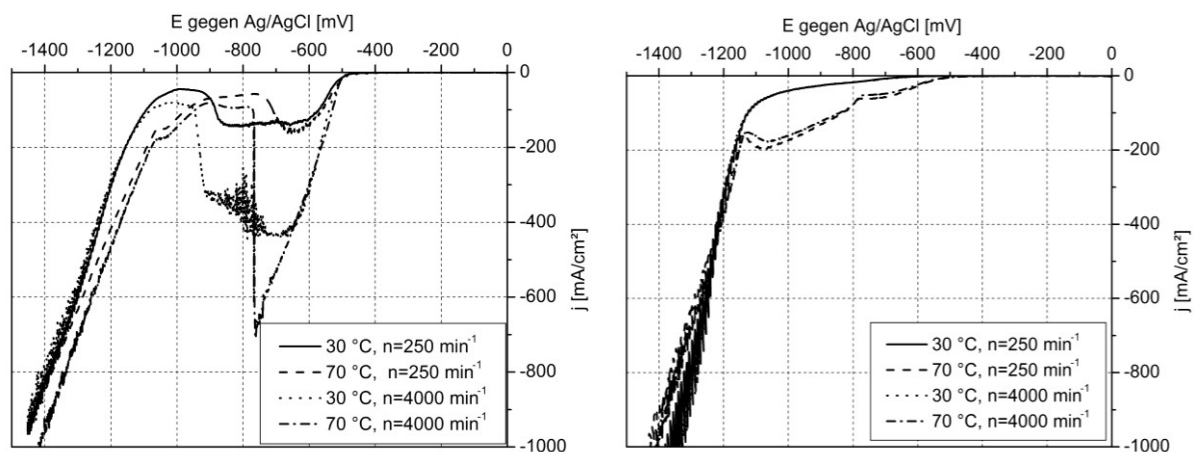


Bild 7.2: Einfluss des Fremdsäurezusatzes auf die Stromdichte-Potential-Kurven einer Lösung von 200 g/l  $\text{CrO}_3$ . Links: Zusatz von 3g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rechts: Zusatz von 9,5 ml/l MSA

Bei dem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten trat bei beiden untersuchten Temperaturen das bekannte (Abschnitt 2.3) lokale Maximum der Stromdichte bei einem Elektrodenpotential von -650 mV auf. Diese charakteristische Erscheinung wird im Weiteren als Sulfat-Peak bezeichnet. Die Potentialwerte für seine Lage und der Anstieg der Kurve stimmen gut mit den bei [Van Parys 2004] angegebenen überein. Die Stromdichte des Maximums  $j_{\text{max}}$  war  $n^{0,7}$  proportional. Dies entspricht den in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Ergebnissen und spricht für das Vorliegen eines Diffusionsgrenzstroms. Die Peakhöhe stieg außerdem mit der Temperatur, was ebenfalls für eine diffusionskontrollierte Reaktion spricht. Die Stromdichte im Minimum stieg mit Temperatur und Drehzahl etwas an. An der Elektrodenfläche konnte während der Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurve

bei 70 °C beobachtet werden, dass der Anstieg der Kurve zum Sulfat-Peak zunächst fast ohne Wasserstoffentwicklung ablief. Diese setzte erst nach dem Durchlaufen des Maximums beim Abfall der Stromdichte verstärkt ein.

Die Verläufe der Stromdichte-Potential-Kurven unterschieden sich voneinander in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei 30 °C waren die Sulfat-Peaks wesentlich breiter als bei 70 °C. Die bei 30 °C gemessenen Kurven verliefen nach dem Maximum glatt weiter, während bei 70 °C ein kleines Plateau bei einem Potential von ca. -1100 mV auftrat.

Die Chromabscheidung bei 70 °C begann anscheinend nicht am Grund des Minimums, sondern erst nach dem oben genannten Plateau. Der Bereich des starken Stromdichteanstiegs war gegenüber der Kurve der reinen Chromsäurelösung zu negativeren Potentialen verschoben. Nach dem Versuch lagen auf den bei 70 °C abgeschiedenen Proben glänzende, auf den bei 30 °C abgeschiedenen Proben matte Chromschichten vor, die nicht von erkennbaren Kathodenfilmen bedeckt waren.

Der Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven des methansulfonsäurehaltigen Elektrolyten unterschied sich stark von denen des schwefelsäurehaltigen Elektrolyten, da weder bei 30 °C noch bei 70 °C eine Abhängigkeit der gemessenen Stromdichten von der Drehzahl beobachtet wurde. Die beiden bei 30 °C aufgenommenen Kurven sind daher im Diagramm nicht unterscheidbar. Die beobachteten Ströme im Bereich der teilweisen Reduktion der Chromsäure waren wesentlich kleiner. Nach den Versuchen lagen bei beiden Elektrolyttemperaturen matte Chromschichten mit anhaftenden braunen Kathodenfilmen auf der Probe vor.

Die Elektrolyttemperatur besaß einen starken Einfluss auf die Kurvenform des MSA-Elektrolyten im Potentialbereich bis -1100 mV. Dies deutet darauf hin, dass sich der Einfluss der Methansulfonsäure im Elektrolyten je nach Temperatur stark unterscheidet, was auch von [Solodkova 2001] für Elektrolyte mit einer Alkylsulfoverbindung bei 20 °C und 50 °C angegeben und bei eigenen Abscheidungsversuchen (s. Abschnitt 4.2) beobachtet wurde.

Bei 30 °C verliefen die Stromdichte-Potential-Kurven des MSA-haltigen Elektrolyten qualitativ wie bei reiner Chromsäurelösung, jedoch zu negativeren Potentialwerten verschoben. Der sichtbare Stromanstieg begann bei -600 mV. Bei 70 °C begann der Anstieg der Kurve früher, bei -500 mV. An der Elektrodenoberfläche war in diesem Potentialbereich eine deutliche Wasserstoffentwicklung, ähnlich wie bei der freisäurefreien Chromsäurelösung, zu beobachten.

Bei 70 °C trat ein Plateau der Kurve bei -790 mV auf, also bei einem etwas negativeren Elektrodenpotential als der Grenzstrom beim reinen Sulfatelektrolyten. In diesem Potentialbereich konnte auf der Elektrodenoberfläche nur Wasserstoffentwicklung beobachtet werden, die mit etwa gleicher Intensität wie bei der freisäurefreien Chromsäurelösung ablief. Die Methansulfonsäure schien also die teilweise Reduktion der Chromsäure, die in diesem Potentialbereich auftreten kann, nicht zu begünstigen.

Ein lokales Maximum mit folgendem Minimum trat wie das Plateau des Sulfatelektrolyten bei ca. -1100 mV auf. Es wird im Folgenden als MSA-Peak bezeichnet. In der Literatur finden sich keine Angaben darüber, welche Reaktionen für diesen Kurvenverlauf verantwortlich sind. Diesem Bereich der Stromdichte-Potential-Kurve konnte die Bildung eines dicken, braunen Films auf der Kathodenoberfläche zugeordnet werden. Dieser begann ab einem Potential von -1050 mV, die Oberfläche zu bedecken. Dem erneuten starken Anstieg der Stromdichte-Potential-Kurve ging ein Abplatzen des Kathodenfilms voraus.

Die Chromabscheidung setzte bei 70 °C wie bei dem Elektrolyten mit Schwefelsäure mit dem Anstieg bei einem Elektrodenpotential von ca. -1150 mV ein. Die Kurve der Chromabscheidung war im Vergleich zum Sulfatelektrolyten zu negativeren Potentialen verschoben. Die Beobachtung der Kathodenoberfläche ergab auf Grund der starken Wasserstoffentwicklung keine weiteren Erkenntnisse.

### 7.1.3 Elektrolyte mit beiden Fremdsäuren

Die Untersuchung eines Strukturchromelektrolyten mit beiden Fremdsäuren deutete darauf hin, dass die Reaktionen im Bereich vor dem Einsetzen der Chromabscheidung von beiden Fremdsäuren unabhängig voneinander beeinflusst werden. Die gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven sahen aus, als ob die Kurven der Elektrolyte mit je einer Fremdsäure einander überlagert worden wären.

Im vorderen Kurvenbereich trat bei beiden Elektrolyttemperaturen der Sulfat-Peak mit ungefähr der gleichen Höhe wie ohne MSA auf. Die Beobachtung der Kathodenfläche in den zugehörigen Potentialbereichen zeigte in diesem Bereich wie beim Elektrolyten, der nur Schwefelsäure enthielt, fast keine sichtbare Wasserstoffabscheidung. Diese setzte erst nach dem Durchlaufen des Maximums ein und nahm trotz sinkender Gesamtstromdichte mit negativer werdendem Potential zu. Die ablaufenden Reaktionen schienen in diesem Potentialbereich vor allem von der Anwesenheit der Schwefelsäure, nicht von der der Methansulfonsäure, beeinflusst zu werden.

Die bei 30 °C aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurve verlief dann ähnlich weiter wie die Kurve des nur schwefelsäurehaltigen Elektrolyten. Bei einer Elektrolyttemperatur von 70 °C trat dagegen wie beim Elektrolyten, der nur Methansulfonsäure enthielt, der MSA-Peak bei -1100 mV auf. Ihm ist auch bei diesem Elektrolyten die Bildung eines dicken Films auf der Kathode zuzuordnen, der bei dem Potential des erneuten steilen Anstiegs von der Oberfläche abfiel und durch einen dünneren Kathodenfilm ersetzt wurde. Bild 7.3 zeigt links die Kathodenoberfläche zum Zeitpunkt der vollständigen Ausbildung des dicken Kathodenfilms und rechts den Moment, in dem der Film unter Wasserstoffentwicklung von der Oberfläche abgesprengt wurde.

Die Chromabscheidung erfolgte wie bei dem reinen MSA-Elektrolyten ab einem Potential von -1150 mV. Die Proben waren nach der Untersuchung bei 70 °C mit einer glänzenden Chromschicht, bei 30 °C mit einer matten Chromschicht bedeckt.

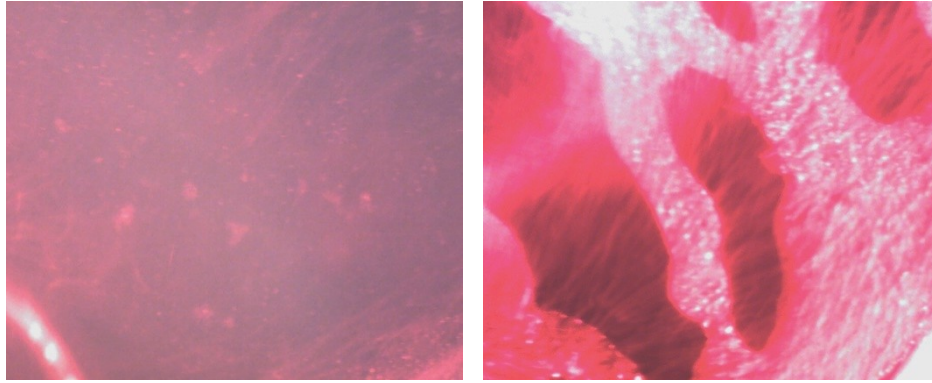


Bild 7.3: Zustand der Elektrodenoberfläche, Elektrolyt mit beiden Fremdsäuren  
links: Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit dickem Film  
rechts: Absprengen des Films unter erneutem Anstieg der Stromdichte

In Bild 7.4 sind zum Vergleich die Kurven aller vier Elektrolyte bei einer Drehzahl der Elektrode von  $4000 \text{ min}^{-1}$  zusammengestellt. Das linke Diagramm zeigt das Verhalten bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , das rechte bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Diese Zusammenstellung zeigt, dass sich alle fremdsäurehaltigen Elektrolyte darin von der reinen Chromsäurelösung unterschieden, dass der steil ansteigende Kurvenbereich zu negativeren Potentialwerten verschoben war. Der Kurvenanstieg bei der Elektrolyse der reinen  $\text{CrO}_3$ -Lösung ist größtenteils auf die Wasserstoffabscheidung zurückzuführen. Der Anstieg der Kurven der fremdsäurehaltigen Lösungen erfolgte ungefähr mit der gleichen Steigung, so dass hier ebenfalls vor allem die Wasserstoffabscheidung beobachtet wurde.

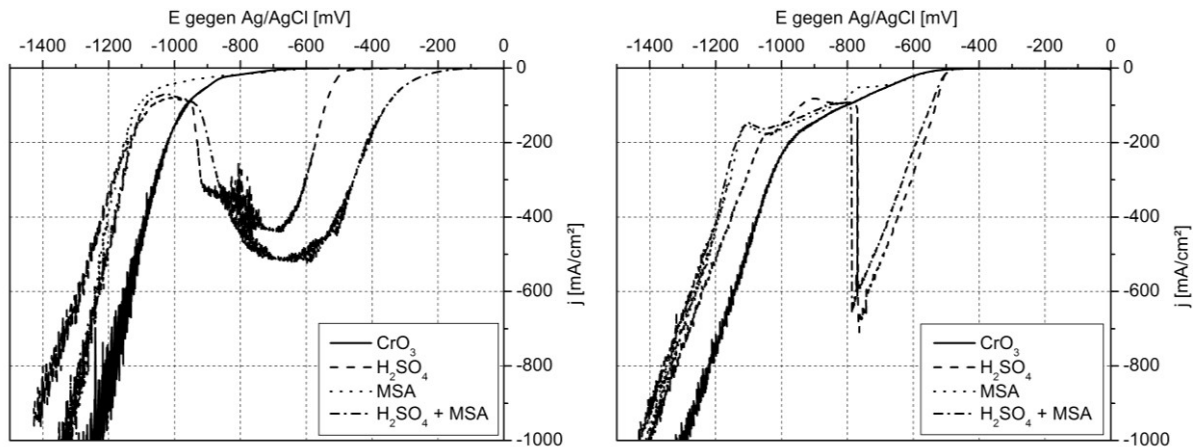


Bild 7.4: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlichen Elektrolyttypen bei  $4000 \text{ min}^{-1}$ .  
links:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , rechts  $70 \text{ }^\circ\text{C}$

Dieser Effekt wurde auch bei den entsprechenden Kurven bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Hier ist besonders auffällig, dass die Kurve des MSA-Elektrolyten glatt verlief und keine Maxima zeigte. Von der Kurven der reinen  $\text{CrO}_3$ -Lösung unterschied sie sich nur durch ihre zu negativeren Potentialwerten verschobene Lage. Auf den Proben wurde, wie bereits erwähnt, nach Ende des Versuchs eine mattgraue Chromschicht gefunden. Dies spricht dafür, dass Maxima und Plateaus der Kurven nicht notwendigerweise mit der Reduktion des Chroms zum metallischen Chrom in Zusammenhang stehen, sondern auf eine teil-

weise Reduktion zu niedrigeren Wertigkeiten und die Bildung von Kathodenfilmen zurückzuführen sein können. Möglicherweise ist die entscheidende Bedingung für die Abscheidung des Chroms die Verschiebung der Kurve zu negativeren Potentialen, da sie bei allen untersuchten Elektrolyten auftrat.

#### 7.1.4 Ergebnisse der Untersuchungen mit Stromdichte-Potential-Kurven

Aus den an der rotierenden Stabelektrode aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven und den Beobachtungen an der Elektrodenoberfläche ergeben sich folgende Erkenntnisse:

Schwefelsäure erleichtert die Reduktion der Chromsäure in niedrigere Wertigkeiten im Potentialbereich um -600 mV gegen die Ag/AgCl-Referenzelektrode. Dies folgt aus der in diesem Bereich im Vergleich zur reinen Chromsäurelösung sehr geringen Wasserstoffentwicklung bei gleichzeitig wesentlich höherer Stromdichte. Die Reduktion erfolgt transportkontrolliert, wie die Abhängigkeit der maximal erreichbaren Stromdichte von Drehzahl und Temperatur zeigen. Da die Hemmung der Wasserstoffabscheidung bei hohen Reduktionsstromdichten auch bei Anwesenheit von Methansulfonsäure auftrat, wird der Vorgang anscheinend durch diese nicht beeinflusst.

Im selben Potentialbereich führt Methansulfonsäure nicht zu einer erleichterten Reduktion des sechswertigen Chroms. Dies bestätigt die Ansicht von [Solodkova 2001].

Bei den schwefelsäurehaltigen Elektrolyten kann das Absinken des Stroms nach dem Maximum durch die Ausbildung eines im Elektrolyten schlecht löslichen Films erklärt werden. Ein Hinweis darauf ist, dass die Stromdichte bei gleichzeitiger Zunahme der Wasserstoffentwicklung sinkt. Dies deutet darauf hin, dass die Spezies, die in ihrem Grenzstrom reduziert wurde, nicht mehr bis zur Oberfläche gelangen kann, um dort reduziert zu werden. Andernfalls sollte der Strom nicht fallen, sondern auf Grund der erhöhten Konvektion steigen. Der Film scheint also für H<sup>+</sup>-Ionen in einem begrenzten Maße durchlässig zu sein, jedoch nicht für die reduzierbare Chromsäurespezies. Im Vergleich zu dem Film, der bei der reinen Chromsäurelösung auf der Oberfläche vorliegt, ist seine Durchlässigkeit für Protonen deutlich geringer. Die Vorgänge der Filmbildung sind anscheinend temperaturabhängig, wobei die Filmbildung bei 70 °C schneller zu erfolgen scheint. Dies könnte die unterschiedliche Form des Maximums mit dem schnelleren Abfall des Stromes bei der höheren Temperatur erklären. Bei der untersuchten Elektrolyttemperatur von 70 °C war der Film nicht sichtbar.

Methansulfonsäure führt zur Ausbildung eines sichtbaren Films auf der Oberfläche, dessen Ausbildung mit einem Sinken der Stromdichte verbunden ist. Dieser Vorgang ist dem Minimum der Stromdichte-Potential-Kurve im Bereich negativer als -1000 mV zuzuordnen. Dieser Vorgang findet anscheinend nur bei hohen Elektrolyttemperaturen statt. Unter diesem Kathodenfilm wird noch kein Chrom abgeschieden.

Das Abfallen des in Anwesenheit von Methansulfonsäure gebildeten dicken Kathodenfilms deutet darauf hin, dass die Vorgänge, die zu seiner Bildung führen, unter dem Film stattfinden und der neu gebildete Film den vorherigen abstößt. Es bestätigt zudem die bei den Beschichtungsversuchen gefundene Erscheinung, dass es in Anwesenheit von Me-

thansulfonsäure unterschiedliche Kathodenfilme gibt, die keinen kontinuierlichen, sondern einen abrupten Übergang in ihren Eigenschaften in einem sehr schmalen Potential- und damit Stromdichtebereich zeigen. An Elektrolyten, die nur Schwefelsäure enthalten, konnte dies nicht beobachtet werden. Schwefelsäure scheint diese Erscheinung im untersuchten Elektrolyten jedoch nicht zu verhindern.

Die Untersuchung von Chromelektrolyten mit Stromdichte-Potential-Kurven kann Hinweise auf Vorgänge der teilweisen Reduktion der Chromsäure liefern. Im Bereich der Metallabscheidung sind die Kurven der Chromelektrolyte jedoch wenig aussagekräftig, da sich hier ihr Verlauf kaum von dem der reinen Chromsäurelösung unterscheidet. Hier kann auch keine Aussage über die Anwesenheit von Kathodenfilmen getroffen werden.

## 7.2 Galvanostatische Versuche mit Beobachtung der Kathodenfläche

Galvanostatische Abscheidungsversuche mit Beobachtung der Kathodenoberfläche wurden mit dem in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Versuchsaufbau aufgenommen. Sie zeigten bei allen fremdsäurehaltigen Elektrolyten, dass beim Einschalten des Stromes zunächst sehr starke Wasserstoffentwicklung auftrat, die nach einigen Sekunden geringer wurde. Bei Elektrolyten, die die Strukturchromabscheidung ermöglichten, war je nach Elektrolyt, Stromdichte und Temperatur nach ungefähr 30 s die Ausbildung einer Strukturierung der Oberfläche erkennbar. Nach etwa 1 min stellte sich ein für den Rest der Abscheidungs-dauer stationärer Zustand der Oberfläche ein. Der zeitliche Verlauf der Strukturausbildung ist für einen Elektrolyten mit 300 g/l  $\text{CrO}_3$  und 8 ml/l MSA 70 % bei 70 °C in Bild 7.5 dargestellt. Jedes der Bilder zeigt denselben Ausschnitt der Elektrodenoberfläche.

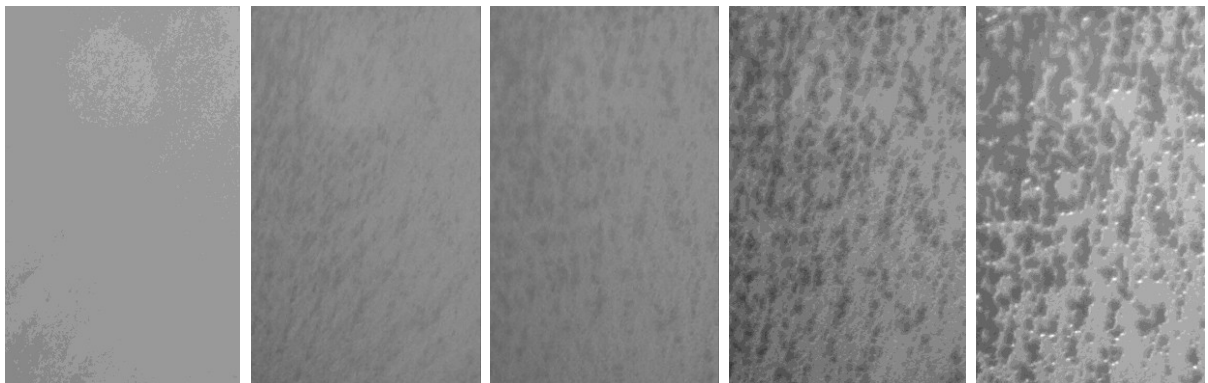


Bild 7.5: *Ausbildung der Oberflächenstrukturierung.  
Elektrolyt 300 g/l  $\text{CrO}_3$ , 8 ml/l MSA, 70 °C, -300 mA/cm<sup>2</sup>.  
Von links nach rechts: Abscheidungs-dauer 10 s, 30 s, 1 min, 2 min, 8 min*

Um weitere Erkenntnisse zum zeitlichen Ablauf der Strukturentstehung zu erhalten, wurden mit dem schwefelsäurefreien Elektrolyten aus 300 g/l  $\text{CrO}_3$  und 8 ml/l MSA 70 % und dem Elektrolyten CR 30 galvanostatische Versuche durchgeführt, bei denen ein Strom von  $-300 \text{ mA/cm}^2$  für Zeiten von 1 min, 30 s, 10 s, 5 s und 1 s floss. Die Proben wurden nach dem Ende des Versuchs aus dem Elektrolyten entnommen, gespült, getrocknet und im Lichtmikroskop betrachtet. Dabei zeigte sich schon nach kurzen Zeiten eine Strukturierung der Kathodenfilme. Mikroskopaufnahmen der Kathodenfilme auf den Probeblechen sind in Bild 7.6 dargestellt.

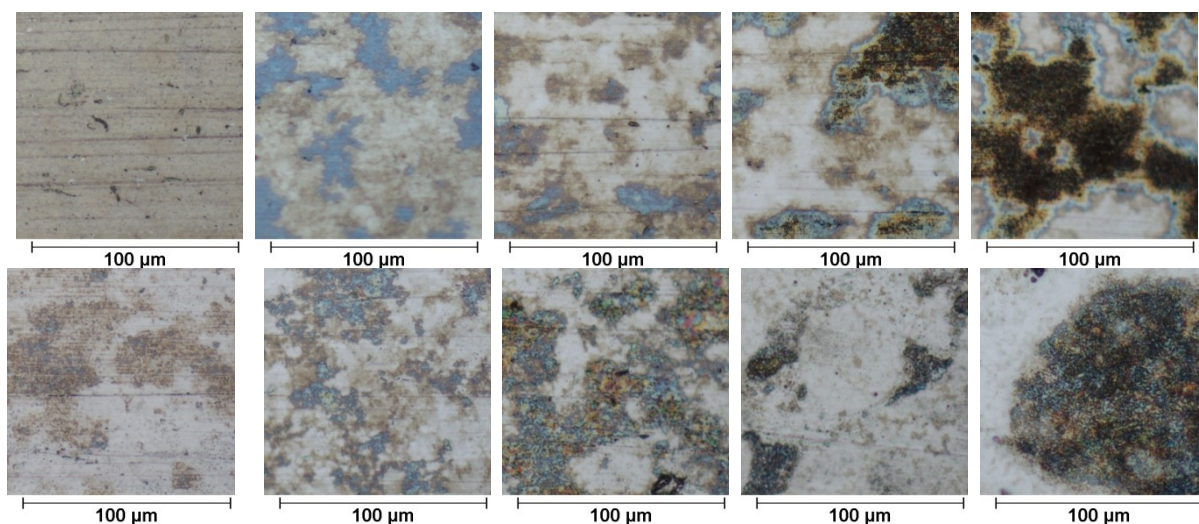


Bild 7.6: Entwicklung der Strukturen mit der Abscheidungsdauer bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $-300 \text{ mA/cm}^2$   
 Von links nach rechts: 1 s, 5 s, 10 s, 30 s, 1 min.  
 Obere Reihe: 300 g/l  $\text{CrO}_3$ , 8 ml/l MSA, untere Reihe CR 30

Schon nach einer Sekunde waren bei dem Elektrolyten CR 30 unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche zu erkennen. Beim schwefelsäurefreien Elektrolyten benötigte dies etwa 5 s. Die Bereiche mit unterschiedlichen Kathodenfilmen waren zunächst sehr fein und wurden mit zunehmender Abscheidungsdauer gröber. Nach 1 min hatten sie die endgültige Größe erreicht. Dabei bildeten sich lokal dickere Kathodenfilme aus, deren Dicke innerhalb der ersten Minute zunahm.

Eine mögliche Ursache für die unterschiedliche Ausbildung der Kathodenfilme an unterschiedlichen Stellen der Oberfläche könnten geringe Unterschiede in der Oberflächenenergie des Grundmaterials sein, wie sie beispielsweise durch unterschiedliche Kornorientierungen bedingt sind. Dann müssten die Abmessungen der einzelnen Bereiche im Anfangsstadium der Strukturausbildung in der Größenordnung der Korngrößen des Grundmaterials liegen. Um dies zu untersuchen, wurde das Grundmaterial 30 s mit einer alkoholischen 3 %igen Salpetersäure geätzt. In Bild 7.7 ist das Grundmaterialgefüge im Vergleich zu den Kathodenfilmen nach 1 s bei CR 30 und 5 s bei dem schwefelsäurefreien Elektrolyten dargestellt.



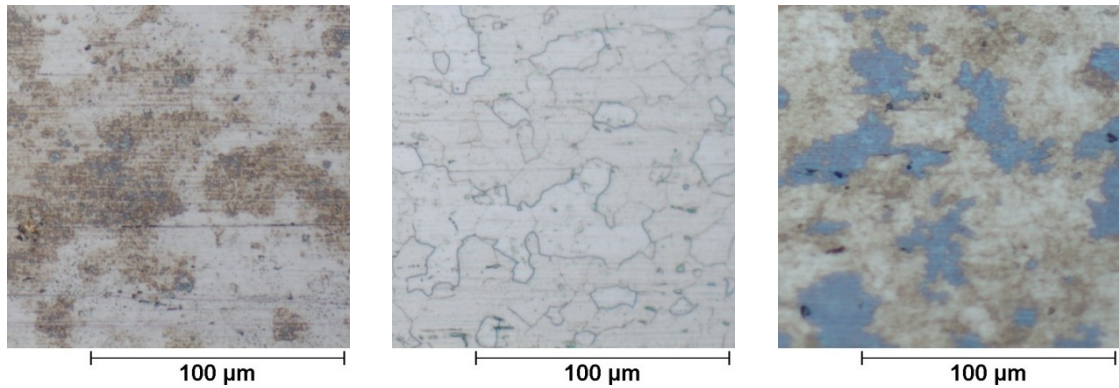


Bild 7.7: Vergleich des strukturierten Kathodenfilms mit dem Gefüge des Grundmaterials.  
von links nach rechts: CR 30, 1 s, Grundmaterial,  $\text{CrO}_3$  300 g/l, MSA 8 ml/l, 5 s

Tatsächlich weisen die unterschiedlichen Bereiche des Kathodenfilms vergleichbare Abmessungen wie die Körner des Grundmaterials auf. Um dies abzusichern, wären jedoch noch weitere Untersuchungen auf Material mit unterschiedlichem Gefüge nötig.



## 8 Zusammenfassung und möglicher Mechanismus der Strukturchromabscheidung

### 8.1 Zusammenfassung

Bei der Hartchromabscheidung aus bestimmten Elektrolytzusammensetzungen des Systems Chromsäure-Schwefelsäure-Methansulfonsäure entstehen Schichten, die eine lokal unterschiedliche Schichtdicke und Schichtaussehen aufweisen und damit über einstellbare tribologische Eigenschaften verfügen. Der Unterschied im Schichtaussehen besteht im Vorliegen rauerer und matter Schichtbereiche neben glänzenden und glatten. Der Unterschied in der Schichtdicke äußert sich in erkennbaren Tälern und Plateaus. Typische Schichten weisen glänzende Plateaus neben von einer matten Chromschicht gebildeten Tälern auf.

Einen Einblick in die Mechanismen zu gewinnen, die zur Ausbildung dieser Oberflächenstrukturierung führen, war Ziel dieser Arbeit.

Als Stand der Technik ergibt sich, dass der Mechanismus der Chromabscheidung aus Chromsäureelektrolyten und die Rolle der Fremdsäurezusätze derzeit nicht widerspruchsfrei aufgeklärt sind. Besonders über die Wirkungsweise der Methansulfonsäure bei der Chromabscheidung ist wenig bekannt. Es finden sich Hinweise auf die Existenz von Kathodenfilmen und ihren wahrscheinlichen Aufbau aus polymeren Chrom(III)-Hydroxokomplexen. Die Funktion der Kathodenfilme bei der Chromabscheidung ist jedoch unbekannt.

Aus der starken Abhängigkeit der Stromausbeute, Schichtaussehen und Schichteigenschaften von Stromdichte und Temperatur wird als Arbeitshypothese die Existenz eines Mechanismus abgeleitet, der zu lokal unterschiedlicher Inhibition der Kathodenoberfläche während der Abscheidung führt. Es wird angenommen, dass sich je nach Abscheidungsbedingungen und Elektrolytzusammensetzung unterschiedliche Kathodenfilme ausbilden, die diese Funktion erfüllen. Die Ausbildung strukturierter Schichten wäre somit auf eine Ausbildung lokal unterschiedlicher Kathodenfilme bei einer mittleren Stromdichte zurückzuführen.

Versuche zum Einfluss der Abscheidungsdauer auf die Strukturausbildung zeigen, dass der Plateauanteil der Schichten mit zunehmender Abscheidungsdauer abnimmt und ursprünglich glänzende Schichtbereiche zu einem späteren Zeitpunkt der Abscheidung von einer grauen Chromschicht überwachsen werden können. Der zum Schichtaussehen führende Oberflächenzustand stellt sich also als dynamisches Gleichgewicht bei Änderung der Abscheidungsbedingungen neu ein.

Beschichtungsversuche ergeben, dass der Flächenanteil der einzelnen Schichtbereiche strukturierter Schichten linear von der mittleren Stromdichte abhängt, die Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Schichtbereiche jedoch von der mittleren Stromdichte unabhängig ist. Daraus kann abgeleitet werden, dass sich eine diskontinuierliche Stromdichteverteilung auf der Oberfläche ausbildet, deren lokale Stromdichten von der mittleren

Stromdichte unabhängig sind. Den glänzenden Plateaus kann für den untersuchten Elektrolyten eine lokale Stromdichte von ca.  $79 \text{ A/dm}^2$ , den matten Schichtbereichen der Strukturtäler eine lokale Stromdichte von ca.  $27 \text{ A/dm}^2$  zugeordnet werden. Eine solche Stromdichteverteilung kann durch das Aufliegen unterschiedlich beschaffener Filme auf der Kathodenoberfläche erklärt werden.

Der Temperatureinfluss auf die Ausbildung der strukturierten Schichten und die Wechselwirkung von Temperatur und Stromdichte deuten darauf hin, dass die Prozesse der Strukturbildung unter Diffusionseinfluss stattfinden.

Das Auftreten von Plateaus in den Vertiefungen mikrostrukturierter Folien weist darauf hin, dass keine geometriebedingte Stromdichteverteilung die Strukturentstehung auslöst, sondern ein Einfluss von Diffusion, Strömung und Grenzflächenspannungen wahrscheinlicher ist.

Wie bei der herkömmlichen Chromabscheidung bestehen Zusammenhänge zwischen dem Schichtaussehen und den Schichteigenschaften.

Die Untersuchung des Einflusses der Elektrolytzusammensetzung ergibt, dass Chromsäure und Schwefelsäure Gegenspieler der Methansulfonsäure bei der Strukturentstehung sind. Methansulfonsäure löst die Strukturentstehung aus. Die Ergebnisse zu Schichtaussehen und Stromausbeute deuten weiterhin darauf hin, dass Methansulfonsäure und Schwefelsäure zwar beide die Chromabscheidung ermöglichen, ihr Wirkmechanismus aber unterschiedlich sein dürfte.

Bei bestimmten Elektrolytzusammensetzungen bleiben nach dem Ende der Abscheidung schwerlösliche Kathodenfilme auf der Schichtoberfläche zurück. Dabei treten zwei unterschiedliche Filmtypen auf, ein sehr dicker brauner sowie ein dünner irisierender Kathodenfilm. Es besteht eine Korrelation zwischen dem Aussehen des Films und den Schichtaussehen. Unter dem dicken braunen Film wird eine graue Chromschicht abgeschieden, unter den irisierenden Film eine glänzende Schicht. Strukturierte Chromschichten weisen lokal begrenzt ebenfalls beide Arten von Kathodenfilm mit dem zugehörigen Schichtaussehen auf. Damit konnte gezeigt werden, dass tatsächlich die Bildung lokal unterschiedlicher Kathodenfilme zur Entstehung strukturierter Chromschichten führt. Die Untersuchungsergebnisse lassen die Vermutung zu, dass die Kathodenfilme von polymeren Chrom(III)-Hydroxokomplexen gebildet werden, wobei weitere Liganden wahrscheinlich Chromat, Sulfat und Wasser sind. Die unterschiedlichen Filme unterscheiden sich vor allem in den Mengen der einzelnen Bestandteile. Ihre unterschiedlichen Eigenschaften ergeben sich durch die Art und Mengenverhältnisse der Liganden. Auf Grund der starken Korrelation zwischen der Art des Kathodenfilms und dem Schichtaussehen ist davon auszugehen, dass Kathodenfilme bei der Chromabscheidung als Glanzbildner wirken können.

Durch teils mit Beobachtung der Kathodenoberfläche aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurven kann festgestellt werden, dass der Zusatz von Schwefelsäure zu einer Chromsäurelösung die Reduktion zum dreiwertigen Chrom begünstigt, während Methansulfonsäure diese Wirkung nicht besitzt. Weiterhin zeigt sich, dass das Auftreten eines ausgeprägten Maximums der Stromdichte-Potential-Kurve, wie es durch Schwefelsäure

verursacht wird, keine Bedingung für die Chromabscheidung ist. Schwefelsäure und Methansulfonsäure beeinflussen die Kurvenform im Bereich der unvollständigen Reduktion der Chromsäure unabhängig voneinander. Dies deutet nochmals darauf hin, dass der Wirkmechanismus beider Fremdsäuren unterschiedlich sein dürfte. Methansulfonsäure führt zur Bildung von mit bloßem Auge sichtbaren Kathodenfilmen, die nur in bestimmten Potentialbereichen vorliegen.

Im Bereich der Reduktion zum metallischen Chrom bestand der einzige Unterschied der Kurvenform zwischen einer reinen Chromsäurelösung und den fremdsäurehaltigen Elektrolyten darin, dass die Kurven der fremdsäurehaltigen Lösungen zu negativeren Potentialen verschoben sind.

Die Beobachtung der Kathodenoberfläche während galvanostatischer Versuche zeigt, dass sich eine deutlich sichtbare Strukturierung der Oberfläche innerhalb der ersten Minute der Abscheidung einstellt. Die mikroskopische Untersuchung von Kathodenfilmen nach kurzer Abscheidungsdauer zeigt zudem, dass schon nach einer bis fünf Sekunden lokal unterschiedliche Filme auf der Oberfläche vorliegen. Die einzelnen Bereiche sind jedoch deutlich kleiner als nach Erreichen des stationären Zustandes. Die Größe der Bereiche mit einer Art von Kathodenfilm liegt in der Größenordnung der Körner des Grundwerkstoffs. Möglicherweise beeinflussen lokale Unterschiede der Oberflächenenergie des Grundwerkstoffs, wie sie durch die unterschiedliche Kornorientierung bedingt sein könnten, die lokal unterschiedliche Ausbildung des Kathodenfilms. Zur vollständigen Ausbildung des dicken Kathodenfilms ist eine Abscheidungsdauer von mindestens einer Minute nötig. Während dieser Zeit wird er zunehmend dicker.

## **8.2 Erkenntnisse zum Mechanismus der Strukturchromabscheidung**

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse belegen die zu Anfang vorgestellte Hypothese, dass die Strukturierung der Chromschicht während der Abscheidung auf die Ausbildung lokal unterschiedlicher Kathodenfilme zurückzuführen ist.

Es wurde im Gegensatz zu [Metzner 2003] und [Bolch 2005] kein Hinweis darauf gefunden, dass sich zunächst auf der kompletten Kathodenfläche ein dicker Kathodenfilm ausbildet, der die Chromabscheidung verhindert und der dann unterwandert wird. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen stattdessen, dass dicke Kathodenfilme eine beträchtliche Zeit zu ihrer vollständigen Ausbildung benötigen und auch unter dem dicken Kathodenfilm der Strukturtäler Chrom abgeschieden wird. Außerdem werden auf glänzenden Chromschichten Kathodenfilme gefunden. Es bilden sich also auf der gesamten verchromten Oberfläche Kathodenfilme aus, unter denen die Chromabscheidung erfolgt. Bild 8.1 illustriert den Zustand der Kathodenoberfläche unmittelbar nach der vollständigen Ausbildung der Kathodenfilme sowie das Auftreten von Schichtdickenunterschieden.

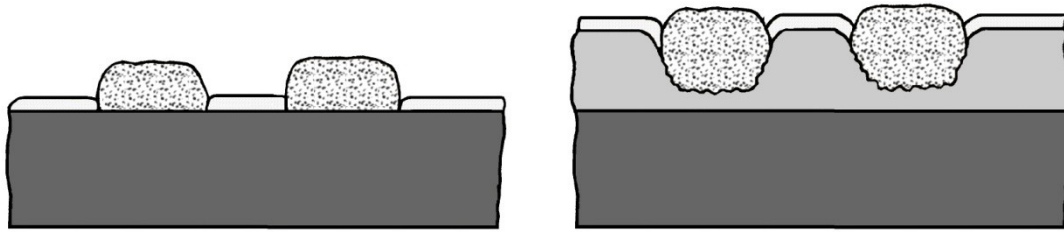


Bild 8.1: Vorstellung zur Ausbildung der Kathodenfilme.  
 Links: kurz nach dem Beginn der Abscheidung, die Substratoberfläche ist mit Kathodenfilmen bedeckt  
 Rechts: Ausbildung einer Oberflächenstrukturierung auf Grund lokal unterschiedlichen Schichtwachstums

Während als gesichert gelten kann, dass sich lokal unterschiedliche Kathodenfilme ausbilden, können über die Gründe hierfür nur Vermutungen angestellt werden. Im Folgenden wird eine mögliche Theorie zur Ausbildung strukturierter Chromschichten dargelegt.

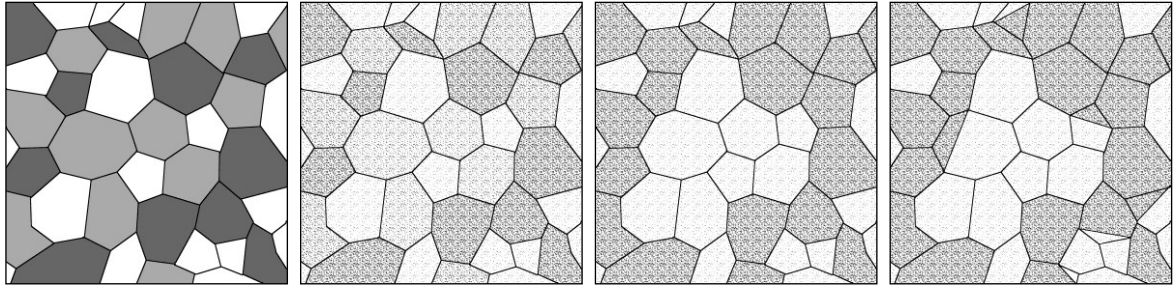
Im Moment des Einschaltens eines Abscheidungsstroms, mit dem die kritische Stromdichte überschritten wird, finden zunächst nur die teilweise Reduktion der Chromsäure und Wasserstoffabscheidung statt, da dies die Reaktionen mit den positivsten Potentialen sind. Durch den Konzentrationsanstieg dreiwertiger Chromverbindungen, den pH-Wert-Anstieg und die Anwesenheit der Fremdsäureanionen vor der Kathode bilden sich Kathodenfilme durch Polymerisation dreiwertiger Chromkomplexe aus. Dabei wird das Elektrodenpotential zunehmend negativer. Erst wenn ein geschlossener Kathodenfilm die Oberfläche bedeckt, setzt die Chromabscheidung unterhalb dieses Films ein. Die Art des Kathodenfilms hängt von pH-Wert und der Art und Menge der Reduktionsprodukte vor der Kathode ab, und unterscheidet sich daher in Abhängigkeit von Temperatur, Elektrolytzusammensetzung und Stromdichte. Seine Ausbildung und Zusammensetzung werden durch Transportvorgänge vor der Kathode beeinflusst.

Unmittelbar nach dem Einschalten des Stromes existieren auf der Kathodenoberfläche kleine Stromdichteunterschiede. Diese sind nicht auf die geometriebedingte Stromdichteverteilung, sondern auf lokale Unterschiede der Oberflächenenergie des Substrats zurückzuführen. Ursachen hierfür können das Oberflächenprofil sowie die unterschiedliche Kornorientierung des polykristallinen Substrats sein. Dabei überlagern die durch das Oberflächenprofil hervorgerufenen Unterschiede den Einfluss der Kornorientierung. Die Bereiche unterschiedlicher Stromdichten besitzen zu diesem Zeitpunkt etwa die Abmessungen der Oberflächeninhomogenitäten.

Die unterschiedliche Stromdichte bewirkt die Ausbildung lokal leicht unterschiedlicher Kathodenfilme. Dabei ist der Kathodenfilm in Bereichen niedriger Stromdichte etwas dicker, in Bereichen höherer Stromdichte etwas dünner. Dies führt wahrscheinlich über den unterschiedlichen Filmwiderstand zu einer Verstärkung der ursprünglichen Stromdichteunterschiede. Das hat zur Folge, dass sich die Zusammensetzung der Kathodenfilme zunehmend stärker unterscheidet, bis zur Ausbildung eines stationären Zustands mit nur noch zwei Filmzusammensetzungen. Dieser Effekt ist eine positive Rückkopplung und führt dazu, dass die ursprünglich vorhandenen Unterschiede der Substratoberfläche im Kathodenfilm abgebildet werden.

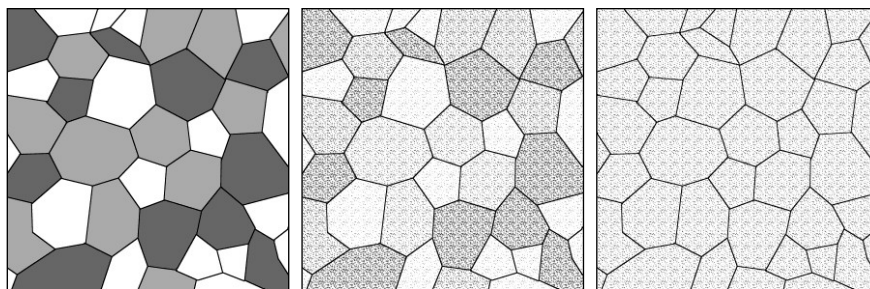
Die schließlich entstehenden zusammenhängenden Filmbereiche sind jedoch wesentlich größer als die Korngröße des Substrats. Es wirkt offenbar eine weitere Triebkraft, über deren Natur nach derzeitigem Kenntnisstand nur Vermutungen angestellt werden können. Eine plausible Erklärung kann über eine Betrachtung der gemeinsamen Grenzflächen der unterschiedlichen Kathodenfilme gegeben werden. Das Bestreben, diese Grenzflächen zu minimieren, ist ein möglicher Grund dafür, dass sich zusammenhängende Filmbereiche auf der Oberfläche ausbilden.

Entsprechend dieser Vorstellung bilden sich die Kathodenfilme wie in Bild 8.2 illustriert.



*Bild 8.2: Stadien der Ausbildung von Bereichen mit unterschiedlichen Kathodenfilmen durch positive Rückkopplung von links nach rechts: polykristallines Substrat mit Oberflächenbereichen unterschiedlicher Kornorientierung und damit unterschiedlicher Oberflächenenergie, Ausbildung kleiner Bereiche leicht unterschiedlicher Kathodenfilme, Verstärkung der Unterschiede der Kathodenfilme durch positive Rückkopplung, Ausbildung zusammenhängender Bereiche unter der Wirkung der Grenzflächenspannung*

Dieses Verhalten würde stark von dem Verhalten normaler Chromelektrolyte abweichen. Bei diesen müssten ebenfalls nach dem Einschalten des Stromes lokal unterschiedliche Stromdichten vorliegen. Der Unterschied zu Strukturelektrolyten besteht wahrscheinlich darin, dass sich in einem normalen Chromelektrolyten die lokalen Unterschiede nicht über eine positive Rückkopplung verstärken, sondern über eine negative auslöschen, wie dies Bild 8.3 illustriert.



*Bild 8.3: Stadien der Ausbildung des Kathodenfilms in einem herkömmlichen Chromelektrolyten von links nach rechts: polykristallines Substrat mit Oberflächenbereichen unterschiedlicher Kornorientierung und damit unterschiedlicher Oberflächenenergie, Ausbildung kleiner Bereiche leicht unterschiedlicher Kathodenfilme, Auslöschung der Unterschiede und Bildung eines einheitlichen Kathodenfilms*

Im Folgenden soll eine Hypothese über die chemischen Abläufe aufgestellt werden, die zur Ausbildung lokal unterschiedlicher Kathodenfilme führen könnte.

Experimentell konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung zweier unterschiedlicher Kathodenfilme in einem bestimmten Stromdichtebereich durch Methansulfonsäure ausgelöst wird. Dabei wurden drei Phänomene beobachtet:

- MSA führte zur Entstehung dicker voluminöser Kathodenfilme, wenn sie im Elektrolyten gegenüber der Schwefelsäure überwog. Denkbar wäre, dass die unpolare Methylgruppe die Monomere des Kathodenfilms hindert, sich kompakt zusammenzulagern. Es kann angenommen werden, dass in solchen Kathodenfilmen praktisch nur das Methansulfonat als Fremdsäureanion vorliegt.
- MSA führte auch bei der Abscheidung glänzender Chromschichten zur Bildung dickerer und schlechter löslicher Kathodenfilme im Vergleich zu solchen, die in Anwesenheit von Chromsäure und Schwefelsäure entstanden. Es gibt also Kathodenfilme, die beide Fremdsäurearten enthalten. Diese Kathodenfilme enthalten wahrscheinlich nur wenig Methansulfonat.
- In allen Elektrolyten, die Methansulfonsäure enthielten, bildeten sich nur Filme der beiden oben genannten Typen. Es traten keine Übergangsformen zwischen den Filmtypen auf. Dieses Verhalten kann als Mischungslücke der Verbindungen, die den Kathodenfilm bilden, interpretiert werden.

Die oben genannten Grundbausteine der Kathodenfilme sind wahrscheinlich drei unterschiedliche Arten von Chrom(III)-Hydroxo-Komplexen, die durch Reduktion aus Komplexen der Fremdsäuren mit den Chromatspezies sowie aus fremsäurefreien Chromaten entstehen. Es treten damit an der Kathodenoberfläche fremsäurefreie, sulfathaltige und methansulfonathaltige Hydroxokomplexe auf.

Fremdsäurefreie und sulfathaltige Hydroxokomplexe können wahrscheinlich in jedem Verhältnis stabile Kathodenfilme bilden, sind also vollständig mischbar. Die geometrische Ähnlichkeit von Sulfat und Chromat sowie die Beobachtung, dass eine Oberflächenstrukturierung in solchen Elektrolyten nicht auftritt, sprechen für diese Annahme.

MSA-haltige Komplexe hingegen dürften wahrscheinlich nicht in jedem Verhältnis mit den beiden anderen Komplexarten mischbar sein. Da die Strukturierung auch in schwefelsäurefreien Elektrolyten beobachtet werden kann, ist die Unmischbarkeit zwischen den fremsäurefreien und dem MSA-haltigen Komplexen ein möglicher Auslöser der Strukturierung.

Die Kathodenfilme, die durch Reduktion reiner Chromsäurelösungen und in schwefelsäurekatalysierten Elektrolyten entstehen, sind kompakt und damit relativ geordnet. Sie können anscheinend eine bestimmte Menge des MSA-haltigen Komplexes aufnehmen, ohne dass dieser Charakter verloren geht. Übersteigt die Menge des MSA-haltigen Monomers eine bestimmte Konzentration, kann sich kein derart kompakter Film mehr bilden. In diesem Falle ist es anscheinend energetisch günstiger, dass sich zwei Filme ausbilden, von denen der eine die kompakte Struktur aufweist und der zweite das voluminöse Aussehen der Kathodenfilme aus reinen MSA-Elektrolyten zeigt. In Summe müssen die beiden Fil-



me jedoch eine geringere innere Energie aufweisen, als es ein einheitlicher Kathodenfilm würde. Diese bislang nicht bewiesene Annahme könnte erklären, warum es zur Bildung von zwei Kathodenfilmen im System Chromsäure – Schwefelsäure – Methansulfonsäure kommt.

### **8.3 Ausblick**

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Kathodenfilme bei der Chromabscheidung aus sechswertigen Chromelektrolyten einen entscheidenden Einfluss auf Schichtaussehen, Schichteigenschaften und Abscheidungsgeschwindigkeit besitzen. Da die Abscheidung unter diesen Filmen erfolgt, dürften sie als Schlüssel zum Verständnis des Mechanismus der Chromabscheidung gelten.

Um die Wirkungsweise der Kathodenfilme besser zu verstehen, müssten weitere Untersuchungen zu ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem Aufbau durchgeführt werden. Das System Chromsäure-Methansulfonsäure mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure ist hier besonders interessant, da sich in solchen Elektrolyten schwerlösliche Kathodenfilme ausbilden, die einer Untersuchung leicht zugänglich sind. Damit könnte auch geklärt werden, worin der Einfluss der Methansulfonsäure bei der Chromabscheidung aus schwefelsäurefreien Elektrolyten besteht. Arbeiten auf diesem Gebiet könnten zur Entwicklung neuartiger Elektrolyte führen, die eine weitere Erhöhung der Stromausbeute oder Verbesserung der Schichteigenschaften ermöglichen.

Mit Hilfe von Molekülsimulationen könnte überprüft werden, ob bei den angenommenen Verbindungen tatsächlich, wie vermutet, eine Mischungslücke auftreten kann.

Die Entstehung strukturierter Chromschichten bietet ebenfalls Raum für weitere Untersuchungen. So bleibt zu klären, in wie weit das oben vorgestellte Modell zur Ausbildung unterschiedlicher Kathodenfilme die Realität abbildet. Dazu wären Untersuchungen mit unterschiedlichen Grundmaterialien, sowie weitere Untersuchungen der Kathodenfilme nötig. Auch weitere Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur wären wünschenswert.

Die untersuchten Elektrolyte erlauben die Erzeugung einer Vielzahl möglicher Oberflächentopografien. Für den jeweiligen Anwendungsfall muss untersucht werden, welche am besten für die Anwendung geeignet ist.



## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Literaturverzeichnis

- Andrisek 1960 Andrisek, J. A., Gill, T. R.: Method of preparing porous chromium wearing surfaces. United States Patent Nr. 2947674, 02.08.1960.
- Basch 1991 Basch, H., Hoz, T.: General and theoretical. In: Patai, S., Rappoport, Z. (Hrsg.): The chemistry of sulphonic acids and their derivatives. Chichester u. a.: 1991.
- Bilfinger 1966 Bilfinger, R., Dettner, H. W.: Chrom. In: Dettner, H. W., Elze, J. (Hrsg.): Handbuch der Galvanotechnik. Band II: Verfahren für die galvanische und stromlose Metallabscheidung. München: 1966.
- Bolch 2005 Bolch, T., Linde, R., Metzner, M., Müll, K.: Innovative Oberflächenstrukturen durch elektrochemische Beschichtungsverfahren. Galvanotechnik 103 (2005), S. 2095 – 2100.
- Breiter 1956 Breiter, M., Feigl, H., Knorr, C. A.: Über die Durchlässigkeit der sich bei der Elektrolyse wäßriger konzentrierter Chromsäurelösungen mit und ohne Schwefelsäure auf der Kathode bildenden Schichten für Wasserstoff und Chromsäure in Abhängigkeit von der Bezugsspannung. Zeitschrift für Elektrochemie 60 (1956), S. 1089 – 1093.
- Chessin 1986 Chessin, H., Newby, K. R.: Chromium plating bath for producing non-iridescent, adherent, bright chromium deposits at high efficiencies and substantially free of cathodic low current density etching. United States Patent Nr. 4588481, 13.05.1986.
- DIN 1978 Norm DIN 50957: 1978-01: Prüfung galvanischer Bäder – Galvanisierprüfung mit der Hull-Zelle – Allgemeine Grundsätze. Berlin, 1978.
- Distelrath 2008 Distelrath, A.: Abscheidung strukturierter Chromschichten. In: Dzur, B. (Hrsg.): Tagungsband zum XV. Workshop Plasma- und Oberflächentechnik 26. und 27. Juni 2008, Ilmenau: 2008, S. 49-52.
- Distelrath 2009 Distelrath, A.; Jakob, C.: Investigation of structured electrodeposition of hard chromium coatings. In: Information technology and electrical engineering - devices and systems, materials and technologies for the future. Ilmenau: 2009, S. 379.
- Distelrath 2009a Distelrath, A.; Linde, R.: Abscheidung strukturierter Chromschichten für die Anwendung im Verbrennungsmotor. In: ZVO Oberflächentage 2009. Hilden: 2009.

- 
- Distelrath-Lübeck 2011 Distelrath-Lübeck, A.: Untersuchung des Einflusses von Methansulfonsäure auf die Chromabscheidung aus Chromsäure-elektrolyten. *Galvanotechnik* 102 (2011), S. 2647 – 2657.
- Efimov 2000 Efimov, E. A., Tok, L. D.: Effect of methanesulfonic acid on chromium electrodeposition. *Protection of Metals* 36 (2000), S. 609 – 610
- Falicheva 1995 Falicheva, A. I., Burdykina, R. I.: Mechanism of cathodic processes during chrome plating in chromate baths. *Protection of Metals* 31 (1995), S. 192 – 196
- Ferraro 1967 Ferraro, J. R., Driver, R., Walker, W. R., Wozniak, W.: Infrared Spectra of Several Hydroxy-Bridged Complexes of Chromium(III) and Iron(III) from 650 to 80  $\text{cm}^{-1}$ . *Inorganic Chemistry* 6 (1967), S. 1586 – 1588.
- Fink 1926 Fink, C. G.: Process of electrodepositing chromium and preparing baths therefore. United States Patent Nr. 1581188, 20.04.1926.
- Fischer 1954 Fischer, H.: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Berlin u. a., 1954.
- Frey 1956 Frey, M., Knorr, C. A.: Analytische Untersuchungen über die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion wässriger schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösungen. *Zeitschrift für Elektrochemie* 60 (1956), S. 1093 – 1097
- Furukawa 1991 Furukawa, N., Fujihara, H.: Acidity, hydrogen bonding and metal complexation of sulfonic acids and their derivatives. In: Patai, S., Rappoport, Z. (Hrsg.): *The chemistry of sulphonic acids and their derivatives*. Chichester u. a.: 1991.
- Gorodyskii 1986 Gorodyskii, A. V., Ivanova, N. D., Ivanov, S. V., Bolyrev, Y. I.: Electroreduction mechanism for transition metals. *Surface and Coatings Technology* 29 (1986), S. 59 – 71.
- Günzler 2003 Günzler, H., Gremlich, H.-U.: *IR-Spektroskopie – Eine Einführung*. 4. Auflage. Weinheim: 2003.
- Hamann 1998 Hamann, C. H., Vielstich, W.: *Elektrochemie*. 3. Auflage. Weinheim u. a.: 1998.
- Hardesty 1969 Hardesty, D. W.: Epitaxial chromium deposition. *Journal of the Electrochemical Society* 116 (1969), S. 1194 – 1197.
- Hoare 1979 Hoare, J. P.: On the mechanisms of chromium electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society* 126 (1979), S. 190 – 199.
- Hoare 1980 Hoare, J. P., Holden, A. H., LaBoda, M. A.: On the kinetics of high-speed plating of chromium. *Plating and Surface Finishing* 67 (1980), Nr. 3, S. 42 – 45.

- 
- Hoare 1982 Hoare, J. P., LaBoda, M. A., Holden, A. H.: Current efficiency and conductivity studies of high-rate deposition of chromium. *Plating and Surface Finishing* 69 (1982), Nr. 5, S 101 – 106.
- Hoare 1989 Hoare, J. P.: 30th William Blum Lecture – An electrochemical mystery story – a scientific approach to chromium plating. *Plating and Surface Finishing* 76 (1989), Nr. 9, S. 46 – 52.
- Jiang 1983 Jiang, L.-C., Pletcher, D.: The electrochemical study of a chromium plating bath. I. Reactions leading to solution-free species. *Journal of Applied Electrochemistry* 13 (1983), S. 235 – 243.
- Jiang 1983a Jiang, L.-C., Pletcher, D.: The electrochemical study of a chromium plating bath. II. Chromium metal and surface film formation. *Journal of Applied Electrochemistry* 13 (1983), S. 245 – 253.
- Karnaukhov 1990 Karnaukhov, I. N., Karasevskii, A. I., Ivanova, N. D., Gorodyskii, A. V., Boldyrev, Y. I.: Self-organization phenomena in polyvalent metal electroreduction processes – Experiment and theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 288 (1990), S. 35 – 44.
- Knorr 1959 Knorr, C. A., Münster, G., Feigl, H.: Über die chromatographische Trennung der bei der elektrolytischen Reduktion wäßriger Chromsäurelösungen auftretenden Chrom(III)-Komplexe mit Hilfe eines Kationenaustauschers. *Zeitschrift für Elektrochemie* 63 (1959), S. 59 – 64.
- Korbach 1989 Korbach, W. C., McMullen, W. H., Brunswick, E.: High performance electrodeposited chromium layers. United States Patent Nr. 4828656, 09.05.1989.
- Lausmann 2006 Lausmann, G. A., Unruh, J. N. M.: Die galvanische Verchromung. 2. Auflage. Bad Saulgau: 2006.
- Lee 1997 Lee, S. L., Windover, D., Mello, K.: Grain orientations in electrolytic high contraction and low contraction chromium deposition. *Advances in X-Ray Analysis* 41 (1997), S. 707—717.
- Levitan 1964 Levitan, J.: Formation of polynuclear species during the electroreduction of chromic acid. *Journal of the Electrochemical Society* 111 (1964), S. 286 – 289.
- Liebreich 1920 Liebreich, E.: Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von metallischem Chrom. Deutsches Reich Patent Nr. 398054, 09.03.1920.
- Lieser 1991 Lieser, K. H.: Non-siliceous inorganic ion exchangers. In: Dorfner, K. (Hrsg.): *Ion Exchangers*. Berlin, 1991, S 519 – 546.
- Linde 2005 Linde, R., Dürdoth, S., Stuckert, W.: Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht und Herstellung einer Beschichtung. Deutsches Patent Nr. 102004019370 B3, 01.09.2005.

- 
- Lukaszewski 1961 Lukaszewski, G. M., Redfern, J. P.: Chromium(III)-Oxyanion Systems. *Nature* 190 (1961), S. 805 – 806.
- Lukaszewski 1961a Lukaszewski, G. M., Redfern J. P., Salmon J. E.: Arsenates. Part I. Preparative, phase-diagram, and other preliminary studies of the system chromium(III)-arsenic acid. *Journal of the Chemical Society* (1961), S. 39 – 43.
- Lukaszewski 1962 Lukaszewski, G. M., Redfern, J. P.: Arsenates. Part II. Thermogravimetric, infrared, and magnetic studies of some solid phases in the system chromium(III)-arsenic acid. *Journal of the Chemical Society* (1962), S. 4802 – 4809.
- Lukaszewski 1963 Lukaszewski, G. M., Redfern, J. P.: Chromium phosphates. Part III. Thermogravimetric, infrared, and magnetic studies in the system  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ . *Journal of the Chemical Society* (1963), S. 3790 – 3795.
- Mandich 1997 Mandich, N. V.: Chemistry and theory of chromium deposition; 1. Chemistry. *Plating and Surface Finishing* 84 (1997) Nr.5, S. 108 – 115.
- Mandich 1997° Mandich, N. V.: Chemistry and theory of chromium deposition; 2. Theory of deposition. *Plating and Surface Finishing* 84 (1997) Nr. 6, S. 97 – 101.
- Mantcheva 1989 Mantcheva, R., Nenov, I., Gadshov, I.: Verchromen mit konzentrierten Chloridelektrolyten. *Metalloberfläche* 43 (1989) Nr. 6, S. 262 – 264.
- Metzner 2003 Metzner, M., Bolch, T., Linde, R., Müll, K.: Nasse Kombinationen – Funktionelle Oberflächen durch elektrochemische In-situ-Strukturierung. *Metalloberfläche* 57 (2003) Nr. 9, S. 18 – 22.
- Metzner 2007 Metzner, M.: Korrelation der Verfahrensparameter und des festkörperphysikalischen Aufbaus sowie der makroskopischen Eigenschaften elektrolytisch generierter Chromsysteme. Dissertation, Technische Universität Ilmenau 2007.
- Moulder 1995 Moulder, J. F., Chastain, J. (Hrsg.): Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy – a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Eden Prairie, Minn.: 1995.
- Müll 1995 Müll, K.: Process for applying a structured surface coating on a component. United States Patent Nr. 5415761, 16.05.1995.
- Nakamoto 1997 Nakamoto, K.: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 5. Auflage. New York u. a: 1997.
- Nakamoto 1997a Nakamoto, K.: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. 5. Auflage. New York u. a: 1997.

- 
- Radnai 1992 Radnai, T., Dorgai, C.: An x-ray diffraction study of the structure of di- and trichromate ions in solutions used for electrochemical chromium deposition. *Electrochimica Acta* 37 (1992), S. 1239 – 1245.
- Raub 1963 Raub, E., Müller, K.: Grundlagen der Metallabscheidung. In: Dettner, H. W., Elze, J. (Hrsg.): *Handbuch der Galvanotechnik, Band 1: Grundlagen, Einrichtungen, Vorbehandlungen, Teil 1*. München, 1963.
- Redfern 1961 Redfern, J. P., Salmon, J. E.: Chromium phosphates. Part II. Phase diagram at 70° and further ion-exchange studies in the system chromium(III)-phosphoric acid. *Journal of the Chemical Society* (1961), S. 291 – 295.
- Riedel 2004 Riedel, E.: *Anorganische Chemie*. 6. Auflage. Berlin: 2004.
- Romankiewicz 2004 Romankiewicz, K.: Elektrochemische Abscheidung von Chromschichten mit nanoskaligen Dispersoiden. Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau, 2004.
- Rollinson 1973 Rollinson, C. L.: Rollinson, C. L.: Chromium, Molybdenum and Tungsten. In: Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F. (Hrsg.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Band 5. Oxford u. a.: 1973.
- Rosas 2001 Rosas, W. R., Robin, A.: Cathodic film formation during chromium electrolysis on low-carbon steel using short duration current steps. *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001), S. 531 – 536.
- Šarmaitis 1996 Šarmaitis, R., Dikinis, V., Rėzaitė, V.: Equilibrium in solutions of chromic acid. *Plating and Surface Finishing* 83 (1996) Nr. 6, S. 53 – 57.
- Šarmaitis 1996a Šarmaitis, R., Dikinis, V., Rėzaitė, V., Stasiukaitis, V.: Distribution of Cr(VI)-Particles in acid solution. *Plating and Surface Finishing* 83 (1996) Nr. 12, S. 60 – 63.
- Shluger 1990 Shluger, M. A., Sitnikova, T. G.: Specific influence of different anions on the electrodeposition of chromium. *Protection of Metals* 26 (1990), S. 246 – 248.
- Shluger 1992 Shluger, M. A., Sitnikova, T. G.: Microscopic investigation of the cathodic electrodeposition of chromium in sulfate- and chloride-containing electrolytes. *Protection of Metals* 28 (1992), S. 97 – 99.
- Simonet 1991 Simonet, J.: Electrochemistry of sulphonic acids and their derivatives. In: Patai, S., Rappoport, Z. (Hrsg.): *The chemistry of sulphonic acids and their derivatives*. Chichester u. a.: 1991.

- 
- Socha 1999 Socha, J.: Zum Mechanismus der elektrolytischen Chromabscheidung aus Chrom(VI)-Verbindungen; Teil 1: Grundlegende Elektrolytkomponenten, Literaturübersicht über den Mechanismus der galvanischen Verchromung. *Galvanotechnik* 90 (1999), S. 2976 – 2981.
- Solodkova 2001 Solodkova, L. N., Vashchenko, S. V., Solov'eva, Z. A.: Effect of an alkylsulfo compound on the chromium electrodeposition rate. *Russian Journal of Electrochemistry* 37 (2001), S. 718 – 722.
- Spieß 2009 Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., Genzel, C.: *Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. Auflage. Wiesbaden: 2009.
- Tok 1986 Tok, L.D., Shluger, M. A., Barabanova, I. M.: The role of sulfate ions in a chrome-plating electrolyte. *Protection of Metals* 22 (1986), S. 234 – 235.
- Unruh 2001 Unruh, J. N. M.: *Tabellenbuch Galvanotechnik*. 7. Auflage. Bad Saulgau: 2001.
- Unruh 2006 Unruh, J. N. M.: *Der Mechanismus der Verchromung und Möglichkeiten der Prozesssteuerung*. Habilitationsschrift, Technische Universität Ilmenau, 2006.
- Van der Horst 1943 Van der Horst, H.: Method of producing chromium wearing surfaces. United States Patent Nr. 2314604, 23.04.1943.
- Van Parys 2004 Van Parys, H., Maes, T. Le Pen, C. Franquet, A., Hubin, A.: Characterization of cathodic film formed during reduction of chromic acid: role of sulphuric acid concentration. *Surface and Interface Analysis* 36 (2004), S. 1609 – 1619.
- Wickleder 2004 Wickleder, M. S., Müller, I.:  $\text{ScOH}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ , a basic methanesulfonate of scandium with chain structure. *Zeitschrift für Naturforschung* 59 (2004), S. 33 – 36.
- Wirtz 1938 Wirtz, K.: Überspannung und Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung. *Zeitschrift für Elektrochemie* 44 (1938), S. 303 – 326.
- Yoshida 1979 Yoshida, K., Suzuki, A., Doi, K., Arai, K.: A study of the behavior of a cathode film formed in chromium plating with radioactive tracers. *Kinzoku Hyomen Gijutsu* 30 (1979), S. 338 – 343.
- Yoshida 1979a Yoshida, K., Tsukahara, Y., Koyama, K.: ESCA analysis of cathode film by chromium plating. *Kinzoku Hyomen Gijutsu* 30 (1979), S. 457 – 461.



## 9.2 Verzeichnis verwendeter Symbole und Abkürzungen

### Symbole

$\eta$	Stromausbeute	[%]
$\vartheta$	Abscheidungstemperatur	[°C]
$c$	Konzentration	[mol/l]
$d$	Schichtdicke	[ $\mu\text{m}$ ]
$d_{\text{Plateau}}$	Schichtdicke der Plateaus einer Strukturchromschicht	[ $\mu\text{m}$ ]
$d_{\text{Tal}}$	Schichtdicke der Täler einer Strukturchromschicht	[ $\mu\text{m}$ ]
$E$	Elektrodenpotential	[mV]
$I_{\{hkl\}}$	Intensität des Beugungspeaks für die Netzebene $\{hkl\}$	[cps]
$I^0_{\{hkl\}}$	Intensität des Beugungspeaks für die Netzebene $\{hkl\}$ nach der JCPDS-Datei	[cps]
$j$	Stromdichte	[A/dm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{ges}}$	mittlere Stromdichte	[A/dm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{max}}$	maximale Stromdichte am Sulfatpeak der Stromdichte-Potential-Kurve	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{Plateau}}$	Stromdichte der Plateaus einer Strukturchromschicht	[A/dm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{Tal}}$	Stromdichte der Täler einer Strukturchromschicht	[A/dm <sup>2</sup> ]
$k$	Zahl der aufgetretenen Beugungspeaks im Diffraktogramm	[1]
$n$	Drehzahl	[min <sup>-1</sup> ]
$t$	Abscheidungsdauer	[min]
$TC_{\{hkl\}}$	Texturgrad für die Netzebene $\{hkl\}$	[1]

### Abkürzungen

Ag/AgCl	Verwendete Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode
C-Film	Compact film [Yoshida 1979]
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FT-IR	Fouriertransformations-Infrarot
FT-Typ	Feldorientierter Texturtyp nach Fischer [Fischer 1954]
GID	Grazing Incidence Diffractometry
HV	Mikrohärte nach Vickers

IR	Infrarot
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
L-Film	Loose film [Yoshida 1979]
MSA	Methanesulfonic acid, Methansulfonsäure
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCE	Saturated Calomel Electrode
UD-Typ	Unorientierter Dispersionstyp nach Fischer [Fischer 1954]
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

### 9.3 Bildverzeichnis

Bild 1.1:	Schematische Darstellung verschiedener strukturierter Chromschichten. Von links nach rechts: Strukturierung des Grundmaterials, Öffnen des Rissnetzwerkes, Schicht mit halbkugelförmigen Erhebungen .....	2
Bild 1.2:	Typische Strukturchromschicht. Links: Draufsicht, rechts Querschliff. ....	2
Bild 1.3:	Arten von Strukturschichten. Links: Schicht mit matten und grauen Bereichen, nur geringe Schichtdickenunterschiede; Rechts: komplett glänzende Schicht mit unterschiedlichen Schichtdicken.....	3
Bild 2.1:	Aufbau polymerer Hydrogenchromate nach [Hoare1989].....	9
Bild 2.2:	Möglicher Aufbau von Chrom(III)-Oxoanion-Verbindungen nach [Lukaszewski 1961] .....	13
Bild 2.3:	Mikrostreufähigkeit von Chromelektrolyten. Links: Elektrolyt 200 g/l CrO <sub>3</sub> , 2 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 55 °C, 60 A/dm <sup>2</sup> ; rechts: Elektrolyt aus 200 g/l CrO <sub>3</sub> , 2 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2 ml/l MSA, 60 °C, 60 A/dm <sup>2</sup> ; Abscheidungsdauer jeweils 30 min. ....	18
Bild 2.4:	Mikrostreufähigkeit von Chromelektrolyten. Links: Elektrolyt aus 200 g/l CrO <sub>3</sub> , 2 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 55 °C, 120 A/dm <sup>2</sup> ; rechts: Elektrolyt aus 200 g/l CrO <sub>3</sub> , 2 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2 ml/l MSA, 60 °C, 120 A/dm <sup>2</sup> ; Abscheidungsdauer jeweils 15 min. ....	18
Bild 2.5:	Typen von Chromschichten in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur. Elektrolyt 200 g/l CrO <sub>3</sub> , 2 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 2 ml/l MSA 70 %, Stromdichte 60 A/dm <sup>2</sup> Von links nach rechts: matt-graue Schicht (40 °C), glänzende Schicht (60 °C), milchige Schicht (80 °C).....	19
Bild 2.6:	Typen von Chromschichten in Abhängigkeit von kathodischer Stromdichte und Arbeitstemperatur .....	19
Bild 2.7:	Stromdichte-Potential-Kurve der Chromabscheidung. Parameter: 200 g/l CrO <sub>3</sub> , 30 °C, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure. Rotierende Stabelektrode mit 4000 min <sup>-1</sup> .....	23
Bild 3.1:	Einhänge-Hullzelle für die Elektrolytcharakterisierung bei hohen Stromdichten.....	36
Bild 3.2:	Beschichtung von Flachproben in der modifizierten Hullzelle .....	37
Bild 3.3:	Anordnung zur Beschichtung von Rundstäben.....	38
Bild 3.4:	Profil der Folien: links Originalprofil der Pressmatrize, rechts Abformung .....	38
Bild 3.5:	Längsschnitt durch die Beschichtungseinrichtung zur Verchromung von Folien .....	39
Bild 3.6:	Stabelektrode.....	39
Bild 3.7:	Versuchsanordnung zur Beobachtung der Kathodenoberfläche .....	41
Bild 3.8:	Flachprobe, Elektrolyt CR 30, 70 °C, mit 50 A/dm <sup>2</sup> 15 min beschichtet, Links: Mikroskopaufnahme: Plateaus erscheinen weiß mit schwarzem Rand	

	Rechts: Schwarz-Weiß-Bild: Plateaus sind schwarz eingefärbt, Plateauanteil 52 %.....	42
Bild 4.1:	Strukturausbildung in Abhängigkeit von der kathodischen Stromdichte. Elektrolyt CR30, 70 °C, Abscheidungsdauer 30 min. Vergrößerung 50 x. Stromdichten von links nach rechts: 20, 40, 60, 70, 80 und 100 A/dm <sup>2</sup> .....	45
Bild 4.2:	Abhängigkeit des Plateauanteils von der mittleren Stromdichte, Elektrolyt CR 30, 70 °C .....	46
Bild 4.3:	Querschliffe von Strukturschichten mit unterschiedlichen Abscheidungsauern: von links nach rechts: 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min Elektrolyt CR 30, 70 °C, 60 A/dm <sup>2</sup> ; Vergrößerung 200 x. Die Proben wurden vor der Schliffpräparation zum Schutz vernickelt. ....	46
Bild 4.4:	Strukturchromschichten nach 120 min (links) und 240 min (rechts). Abscheidungsauer. CR 30, 70 °C, 60 A/dm <sup>2</sup> .....	47
Bild 4.5:	Wachstumsraten der Schicht in Tälern und an Plateaus, Elektrolyt CR 30, 70 °C .....	48
Bild 4.6:	Einfluss der Abscheidungstemperatur auf die Ausbildung von Strukturchromschichten. Von oben nach unten Stromdichte 40 A/dm <sup>2</sup> , 60 A/dm <sup>2</sup> , 80 A/dm <sup>2</sup> . Von links nach rechts Temperatur 60 °C, 70 °C, 80 °C. Abscheidungsauer 30 min, Elektrolyt CR 30.....	50
Bild 4.7:	Abhängigkeit der Strukturenstehung von Stromdichte und Temperatur beim Elektrolyten CR 30.....	51
Bild 4.8:	Oberflächenaufnahmen der Folien, Vergrößerung 200 x. Von links nach rechts: Stromdichte 30 A/dm <sup>2</sup> , 60 A/dm <sup>2</sup> , 120 A/dm <sup>2</sup> . Obere Reihe: positives Profil, untere Reihe: negatives Profil.....	52
Bild 4.9:	Oberflächenaufnahme von Folien mit positivem Oberflächenprofil, Vergrößerung 200x. Links 30 °A/dm <sup>2</sup> , rechts 60 A/dm <sup>2</sup> . ....	53
Bild 4.10:	Querschliffe der mit Strukturchrom beschichteten Folien, Vergrößerung 500 x. Von links nach rechts: Stromdichte 30 A/dm <sup>2</sup> , 60 A/dm <sup>2</sup> , 120 A/dm <sup>2</sup> . Obere Reihe: positives Profil, untere Reihe: negatives Profil.	54
Bild 4.11:	Texturgrad TC von Strukturchromschichten aus dem Elektrolyten CR 30 in Abhängigkeit von der Stromdichte bei einer Abscheidungstemperatur von 70 °C. ....	55
Bild 5.1:	Vergleich der Bereiche der Strukturabscheidung bei unterschiedlichen Chromsäurekonzentrationen .....	60
Bild 5.2:	Abhängigkeit der Stromausbeute von der Schwefelsäurekonzentration (links) und von der Methansulfonsäurekonzentration (rechts).....	61
Bild 5.3:	Abhängigkeit der Stromausbeute von der Schwefelsäurekonzentration bei 2 ml/l MSA (links) und 12 ml/l MSA (rechts).....	63
Bild 5.4:	Abhängigkeit der Stromausbeute von der Methansulfonsäurekonzentration bei 2 g/l Schwefelsäure (links) und 8 g/l Schwefelsäure (rechts).....	64

Bild 6.1:	REM-Aufnahmen einer Strukturchromschicht mit aufliegenden Kathodenfilmen. Links Übersicht, rechts Detailaufnahme des dicken Kathodenfilms. ....	68
Bild 6.2:	Übersicht über die FT-IR-Spektren der Kathodenfilme .....	70
Bild 6.3:	XPS-Peaks des Sauerstoffs (links) und des Chroms (rechts) in unterschiedlichen Kathodenfilmen, Maxima markiert. ....	72
Bild 7.1:	Stromdichte-Potential-Kurven einer Lösung von 200 g/l CrO <sub>3</sub> . ....	77
Bild 7.2:	Einfluss des Fremdsäurezusatzes auf die Stromdichte-Potential-Kurven einer Lösung von 200 g/l CrO <sub>3</sub> . Links: Zusatz von 3g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , rechts: Zusatz von 9,5 ml/l MSA .....	78
Bild 7.3:	Zustand der Elektrodenoberfläche, Elektrolyt mit beiden Fremdsäuren links: Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit dickem Film rechts: Absprengen des Films unter erneutem Anstieg der Stromdichte.....	81
Bild 7.4:	Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlichen Elektrolyttypen bei 4000 min <sup>-1</sup> . links: 30 °C, rechts 70 °C.....	81
Bild 7.5:	Ausbildung der Oberflächenstrukturierung. Elektrolyt 300 g/l CrO <sub>3</sub> , 8 ml/l MSA, 70 °C, -300 mA/cm <sup>2</sup> . Von links nach rechts: Abscheidungsdauer 10 s, 30 s, 1 min, 2 min, 8 min.....	83
Bild 7.6:	Entwicklung der Strukturen mit der Abscheidungsdauer bei 70 °C und -300 mA/cm <sup>2</sup> Von links nach rechts: 1 s, 5 s, 10 s, 30 s, 1 min. Obere Reihe: 300 g/l CrO <sub>3</sub> , 8 ml/l MSA, untere Reihe CR 30 .....	84
Bild 7.7:	Vergleich des strukturierten Kathodenfilms mit dem Gefüge des Grundmaterials. von links nach rechts: CR 30, 1 s, Grundmaterial, CrO <sub>3</sub> 300 g/l, MSA 8 ml/l, 5 s .....	85
Bild 8.1:	Vorstellung zur Ausbildung der Kathodenfilme. Links: kurz nach dem Beginn der Abscheidung, die Substratoberfläche ist mit Kathodenfilmen bedeckt Rechts: Ausbildung einer Oberflächenstrukturierung auf Grund lokal unterschiedlichen Schichtwachstums .....	90
Bild 8.2:	Stadien der Ausbildung von Bereichen mit unterschiedlichen Kathodenfilmen durch positive Rückkopplung von links nach rechts: polykristallines Substrat mit Oberflächenbereichen unterschiedlicher Kornorientierung und damit unterschiedlicher Oberflächenenergie, Ausbildung kleiner Bereiche leicht unterschiedlicher Kathodenfilme, Verstärkung der Unterschiede der Kathodenfilme durch positive Rückkopplung, Ausbildung zusammenhängender Bereiche unter der Wirkung der Grenzflächenspannung.....	91
Bild 8.3:	Stadien der Ausbildung des Kathodenfilms in einem herkömmlichen Chromelektrolyten von links nach rechts: polykristallines Substrat mit Oberflächenbereichen unterschiedlicher Kornorientierung und damit unterschiedlicher Oberflächenenergie, Ausbildung kleiner Bereiche leicht unterschiedlicher Kathodenfilme, Auslöschung der Unterschiede und Bildung eines einheitlichen Kathodenfilms .....	91

## 9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Elektrolytzusammensetzungen, Arbeitsparameter und Schichteigenschaften nach [Lausmann 2006] und [Chessin 1986].....	8
Tabelle 2.2:	Chromatspezies und ihre Bildung in wässrigen Lösungen nach [Šarmaitis 1996] und [Lausmann 2006].....	9
Tabelle 2.3:	Elektrodenpotentiale einiger Reaktionen des Chroms [Lausmann 2006, S. 29f].....	15
Tabelle 2.4:	Einflüsse auf die Stromausbeute der Chromabscheidung.....	16
Tabelle 2.5:	Zusammenhang zwischen Aussehen und Härte von Chromschichten.....	21
Tabelle 3.1:	Zusammensetzung des Redox-Elektrolyten.....	40
Tabelle 4.1:	Berechnete Abscheideraten für Plateaus und Täler der Strukturchromschicht.....	49
Tabelle 5.1:	Parameter für die Untersuchung des Elektrolytsystems.....	57
Tabelle 5.2:	Typen von Chromschichten im System $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-MSA}$ .....	58
Tabelle 6.1:	Proben für die Untersuchung der Kathodenfilme mit Röntgendiffraktometrie.....	68
Tabelle 6.2:	Peaks der FT-IR-Spektren der untersuchten Kathodenfilme.....	71
Tabelle 6.3:	XPS-Peaklagen der Elemente der Kathodenfilme und Zuordnung zu Verbindungen.....	72
Tabelle 6.4:	Zusammensetzung der Kathodenfilme unter Vernachlässigung des Kohlenstoffgehaltes in at-%.....	73
Tabelle 6.5:	Zusammensetzung der unterschiedlichen Kathodenfilme in mol-%.....	74