

Charakterisierung der elektrochemischen Abscheidung von Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten für dekorative Anwendungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

der Technischen Universität Ilmenau

von

M.Sc. Martin Leimbach

Gutachter: Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. Andreas Bund, Betreuer
Technische Universität Ilmenau

Herr Prof. Dr. Peter Leisner
Jönköping University, Schweden

Herr apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Ritter
Technische Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: 02.09.2021

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07.03.2022

DOI: 10.22032/dbt.51591

URN: urn:nbn:de:gbv:ilm1-2022000079

*„Das ist [...] der Vorteil für den Galvanotechniker –
die Galvanotechnik wird nie langweilig.“*

Jürgen N. M. Unruh (1941-2021)

Kurzfassung

Dekorative Chromschichten sind im Alltagsleben omnipräsent, da sie Bauteiloberflächen ein ansprechendes Aussehen verleihen und zugleich Schutz vor Korrosion und Abrieb bieten. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung, welche bereits seit Jahrzehnten bekannt und gut verstanden sind, basieren auf sechswertigen Chromverbindungen. Eine zunehmend strengere Chemikaliengesetzgebung schränkt die Verwendung dieser Stoffe ein und macht eine langfristige Substitution bei industriellen Prozessen notwendig. Elektrolyte auf Basis von dreiwertigen Chromverbindungen haben sich dabei als Alternative erwiesen und drängen zunehmend auf den Markt.

Chrom(III)-basierte Elektrolytsysteme sind jedoch bislang kein gleichwertiger Ersatz und zeigen unter anderem Schwächen in Bezug auf Abscheiderate und optisches Erscheinungsbild der Chromschichten. Diese Arbeit soll Beiträge zum Verständnis des Abscheideprozesses und der Schichtbildung aus Chrom(III)-Elektrolyten liefern, um darauf aufbauend Maßnahmen für die Optimierung ableiten zu können. So wurde der Abscheideprozess mittels in-situ Mikrogravimetrie, Messung des oberflächennahen pH-Wertes und Bestimmung des bei der Abscheidung entstehenden Wasserstoffes charakterisiert. Im Ergebnis wurde eine Theorie zum Abscheidemechanismus aufgestellt. Anhand von Farbmessungen, REM- und AFM-Aufnahmen konnte ein Zusammenhang zwischen Schichtmorphologie und Farbwerten der Schichten nachgewiesen werden, welcher anhand von Modellrechnungen bestätigt wurde. Chrom(III)- und Chrom(VI)-Elektrolyte zeigen markante Unterschiede im Schichtwachstum. Aufbauend darauf wurde die Nutzung von Pulsstrom mit niedriger Frequenz als Maßnahme zur Steuerung der Morphologie und damit des Farbtones der Chromschichten identifiziert und erfolgreich angewendet.

Abstract

Decorative chromium coatings are omnipresent in everyday life as they provide both attractive optical appearance and protection against corrosion and abrasion. Common well-established processes for the electrochemical deposition of chromium are based on hexavalent chromium compounds. However, the use of these substances is progressively restricted by governmental regulations, so that long-term substitutions in industrial processes are necessary. Electrolytes based on trivalent chromium compounds have proven to be a favorable alternative and are gaining ground in the electroplating sector.

Despite recent progress in process development, chromium(III)-based electrolytes are not an equivalent substitute so far in terms of deposition rate and optical appearance of the chromium layers. This work contributes to the understanding of the deposition process and the layer formation from chromium(III) electrolytes, serving as a basis for further optimization. The deposition process was characterized by in-situ microgravimetry, measurement of the near-surface pH and determination of the hydrogen produced during deposition. As a result, a theory of the deposition mechanism is provided. By means of color measurements, SEM and AFM, a correlation between surface morphology and color values was found and confirmed by model calculations. Chromium(III) and chromium(VI) electrolytes exhibit distinct differences in layer growth. Based on these findings, low-frequency pulsed current was identified and successfully applied as a measure to control the morphology and, hence, the color of the chromium surface.

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Andreas Bund für die Möglichkeit, diese Arbeit am Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik anfertigen zu können, die wertvollen fachlichen Anregungen und die Unterstützung auf allen Ebenen des wissenschaftlichen Arbeitens. Dazu zählt die Beratung beim Publizieren in renommierten Fachzeitschriften, die Möglichkeit internationale Konferenzen und Workshops zu besuchen, aber auch die Fortführung meiner Anstellung über die gesamte Zeit der Promotion. Diese Betreuung hat mich in meiner persönlichen Entwicklung sehr vorangebracht.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Fachgebietes bedanken, insbesondere bei Herrn Dr. Udo Schmidt für die fruchtbaren Diskussionen und die umfangreiche Unterstützung auf fachlicher und methodischer Ebene, Herrn Mathias Fritz für seine Expertise bei den Laborarbeiten und im technischen Bereich, Frau Dr. Adriana Ispas für die Einweisung in mikrogravimetrische Methoden, Herrn Mario Kurniawan für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen, Frau Anna Endrikat für die Hilfe bei den EDX-Messungen und Herrn Dr. René Böttcher für wertvolle Hinweise bei der Auswertung elektrochemischer Messungen.

Weiterhin geht mein Dank an die Firma *Hansgrohe*, die den Anstoß für das Thema der Arbeit gab und die Bearbeitung im Rahmen eines mehrjährigen Projektes ermöglichte. Hierbei möchte ich besonders Herrn Christoph Tschaar, Herrn Thorsten Pohl und Herrn Dr. Frank Lang meinen Dank aussprechen. Zudem möchte ich die Vorarbeiten von Herrn David Zapf zu den Berechnungen spektraler Reflexionskurven hervorheben, die als Ausgangspunkt für die Modellierung in Kapitel 5.4 dienten. Bei der Firma *KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co. KG*, im Speziellen bei Dr. Reiner Dickbreder, möchte ich mich für die Bereitstellung der Elektrolyte bedanken.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Razvan Krause, Frau Lisa Büker und Frau Dr. Julia Niebling für das Korrekturlesen dieser Arbeit und allen weiteren Freunden und Kollegen, die auf ihre Weise zum Gelingen beigetragen haben. Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, ohne deren Rückhalt und Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Danksagung	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	XI
Symbolverzeichnis	XIII
1. Motivation und Zielstellung	1
2. Stand der Technik zur Abscheidung dekorativer Chromschichten	5
2.1. Eigenschaften elektrochemisch hergestellter Chromschichten	5
2.2. Entwicklung von Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Chrom	7
2.3. Elektrolytsysteme und deren Charakteristika	9
2.3.1. Elektrolyte auf Basis sechswertiger Chromverbindungen	9
2.3.2. Elektrolyte auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen	12
3. Experimentelles	17
3.1. Probenvorbereitung	17
3.2. Verwendete Elektrolyte	19
3.2.1. Chromelektrolyte	19
3.2.2. Nickelelektrolyte	21
3.3. Elektrolytanalytik	22
3.3.1. Bestimmung von Chrom(III) durch Titration	22
3.3.2. Bestimmung von Chrom(III) durch UV/VIS-Spektroskopie	23
3.3.3. Nachweis von Chrom(VI)	24
4. Charakterisierung des Abscheideprozesses	25
4.1. Theorien zum Mechanismus der Chromabscheidung	25
4.2. Methodik	29

4.2.1.	In-situ Mikrogravimetrie	29
4.2.2.	Bestimmung des oberflächennahen pH-Wertes.....	31
4.2.3.	Volumetrische Bestimmung von Wasserstoff.....	33
4.3.	Einfluss von Additiven auf Stromausbeute und Abscheiderate	36
4.4.	Einfluss der Stromdichte auf Stromausbeute und Abscheiderate	41
4.5.	Hypothesen zur Wirkung von Saccharin auf den Abscheidemechanismus	46
4.6.	Bestimmung der Teilstromdichten während der Chromabscheidung.....	49
4.7.	Schlussfolgerungen für den Abscheidemechanismus	54
4.8.	Umsatz von Saccharin an der Kathode	55
5.	Colorimetrie von Chromschichten	63
5.1.	Allgemeine Betrachtungen zur Farbmessung	63
5.2.	Bewertung des Farbeindrucks dekorativer Chromschichten	67
5.3.	Beziehung zwischen Farbe und Morphologie der Chromschichten.....	70
5.4.	Berechnung von spektralen Reflexionskurven	76
6.	Chromabscheidung mit gepulstem Strom	81
6.1.	Zielstellung und Konzepte für die Pulsabscheidung von Chrom	81
6.2.	Vergleich der Schichten aus Chrom(III)-Elektrolyten in Bezug auf die Farbe.....	83
6.3.	Modellbildung zum Schichtwachstum.....	88
6.4.	Wirkung von gepulstem Strom auf Farbe und Morphologie	91
7.	Zusammenfassung und Ausblick	97
	Literaturverzeichnis.....	101
	Abbildungsverzeichnis.....	117
	Tabellenverzeichnis	123
	Publikationsliste	125
	Anhang.....	129
A1.	Mess- und Anlagenparameter	129

A2.	Ablauf der volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff.....	131
A3.	Bildungs- und Löslichkeitskonstanten von Chrom(III)-Verbindungen.....	133
A4.	Kurven von abgeschiedener Masse und Dämpfungsänderung (EQCM)	134
A5.	Chromatogramme der Einzelsubstanzen	139
A6.	EDX-Spektren und GD-OES-Tiefenprofile	141

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
a.u.	Willkürliche Einheit, engl. <i>arbitrary unit</i>
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. <i>atomic force microscopy</i>
ALS	Natriumallylsulfonat
BASA	ortho-Benzylalkoholsulfonamid
[BMIm]	1-Butyl-3-methylimidazolium
CIE	Internationale Beleuchtungskommission, franz. <i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EEC	Reaktionsmechanismus bestehend aus zwei elektrochemischen und einer chemischen Teilreaktion
[EMIm]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EQCM	Elektrochemische Quarzmikrowaage, engl. <i>electrochemical quartz crystal microbalance</i>
GD-OES	Optische Glimmentladungsspektroskopie, engl. <i>glow discharge optical emission spectroscopy</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, engl. <i>high performance liquid chromatography</i>
MMO	Mischmetaloxid
MOC-BSA	2-(Methoxycarbonyl)benzensulfonamid
o-TSA	ortho-Toluensulfonamid
PEG	Polyethylenglykol
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, engl. <i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

SCE	Gesättigte Kalomel-Elektrode, engl. <i>saturated calomel electrode</i> (bei elektrochemischen Untersuchungen)
SCE	<i>Specular Component Excluded</i> (bei Farbmessungen)
SCI	<i>Specular Component Included</i>
SDS	Natriumdodecylsulfat, engl. <i>sodium dodecyl sulfate</i>
SPS	Bis-3-sulfopropyl-disulfid
SVHC	Besonders besorgniserregende Stoffe, engl. <i>substances of very high concern</i>
UV	Ultraviolette Strahlung
VIS	Strahlung im sichtbaren (engl. <i>visible</i>) Bereich des Lichtes
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	
a	Regressionskoeffizient (Steigung)	
A	Fläche	cm^2
a^*	Zweiter Farbwert im gleichabständigen Farbraum (grün-rot)	
b	Regressionskoeffizient (Schnittpunkt mit der y-Achse)	
b^*	Dritter Farbwert im gleichabständigen Farbraum (blau-gelb)	
$c_{\text{Cr(III)}}$	Konzentration von Chrom(III) in der Elektrolytprobe	mol l^{-1}
$c_{\text{Cu(II)}}$	Konzentration der Kupfer(II)-sulfatlösung	mol l^{-1}
c_{EDTA}	Konzentration der EDTA-Lösung	mol l^{-1}
f	Frequenz	Hz
F	Faraday-Konstante	$96485,3 \text{ C mol}^{-1}$
f_0	Resonanzfrequenz des Quarzes im unbeladenen Zustand	Hz
$g(\lambda)$	Rauheitsparameter zur Modellierung des Reflexionsverhaltens	
$I(\lambda)$	Intensität des gerichtet reflektierten Lichtes	W m^{-2}
$I_0(\lambda)$	Intensität des einfallenden Lichtes	W m^{-2}
j	(Gesamt-)Stromdichte	A dm^{-2}
j_a	Anodische Pulsstromdichte	A dm^{-2}
j_c	Kathodische Pulsstromdichte	A dm^{-2}
$j_{\text{Cr(III)}}$	Partialstromdichte der Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II)	A dm^{-2}
$j_{\text{Cr(0)}}$	Partialstromdichte der Reduktion von Chrom(II) zu metallischem Chrom	A dm^{-2}
j_{H_2}	Partialstromdichte der Wasserstoffentwicklung	A dm^{-2}
K	Normalisierungsfaktor bei der Berechnung der Normfarbwerte	nm^{-1}
$k(\lambda)$	Extinktionskoeffizient	
L^*	Erster Farbwert im gleichabständigen Farbraum (Helligkeit)	
M	Molare Masse	g mol^{-1}
Me	Metall	
$n(\lambda)$	Komplexer Brechungsindex	

$n(\lambda)$	Brechzahl	
n_e	Anzahl übertragener Elektronen	
p	Gesamtdruck	hPa
p_{H_2}	Partialdruck des Wasserstoffes	hPa
p_{H_2O}	Partialdruck des Wasserdampfes	hPa
R	Universelle Gaskonstante	8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
$R(\lambda)$	Spektraler Reflexionsgrad	%
R^2	Korrelationskoeffizient	
Ra	Arithmetischer Mittenrauwert	nm
$Rmax$	Größte Höhe des Oberflächenprofils	nm
Rq	Quadratischer Mittenrauwert	nm
$S(\lambda)$	Relative spektrale Energiewertverteilung der Strahlungsquelle	
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T	Periodendauer (bei Pulsabscheidungen)	s
t_a	Dauer des anodischen Pulses	s
t_c	Dauer des kathodischen Pulses	s
t_{off}	Ausschaltzeit	s
t_{on}	Einschaltzeit	s
$V_{\ddot{a}q}$	Volumen der Kupfer(II)-sulfatlösung am Äquivalenzpunkt	ml
V_{EDTA}	Volumen der EDTA-Lösung	ml
V_{Probe}	Volumen der Elektrolytprobe	ml
w	Dämpfung des Quarzes	Hz oder Ω
w_0	Dämpfung des Quarzes im unbeladenen Zustand	Hz oder Ω
x	Stöchiometriefaktor (bei Summenformeln)	
x	Variable (Argument der linearen Regression)	
X	Erster Normfarbwert	
$\bar{x}(\lambda)$	Erste Spektralwertfunktion des Normalbeobachters CIE 1931	
X_n	Erster Normfarbwert eines vollkommen mattweißen Körpers	
y	Stöchiometriefaktor (bei Summenformeln)	
y	Variable (Funktionswert der linearen Regression)	
Y	Zweiter Normfarbwert	

Y'	Realteil der Admittanz	mS
$\bar{y}(\lambda)$	Zweite Spektralwertfunktion des Normalbeobachters <i>CIE 1931</i>	
Y_n	Zweiter Normfarbwert eines vollkommen mattweißen Körpers	
Z	Dritter Normfarbwert	
$\bar{z}(\lambda)$	Dritte Spektralwertfunktion des Normalbeobachters <i>CIE 1931</i>	
Z_n	Dritter Normfarbwert eines vollkommen mattweißen Körpers	
δ	Einfallswinkel	°
Δf	Frequenzänderung	Hz
Δm	Massenänderung	mg
Δm^*	Theoretische Massenänderung nach dem <i>Faradayschen</i> Gesetz	mg
Δn_{H_2}	Stoffmengenänderung des Wasserstoffes	mol
Δt	Zeitintervall	s
ΔV	Volumenänderung	ml
ε	Elektrochemisches Potential	V
ε_r	Relative Permittivität	
ε_0	Standardpotential	V
η	Stromausbeute	%
θ	Lastzyklus	%
λ	Wellenlänge	nm
μ_Q	Schermodul von α -Quarz	$2,947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$
μ_r	Relative magnetische Permeabilität	
ν	Abscheiderate	nm min^{-1}
π	Kreiszahl	3,1416
ρ	Massendichte	g cm^{-3}
ρ_Q	Massendichte von α -Quarz	$2,648 \text{ g cm}^{-3}$

1. Motivation und Zielstellung

Im Rahmen der Europäischen Umwelt- und Chemikalienpolitik hat die Europäische Union die Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 zur *Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)* erlassen. Diese schränkt die Verwendung besonders besorgniserregender Stoffe (*substances of very high concern, SVHC*) stark ein [1]. Zu diesen Substanzen zählen auch sechswertige Chromverbindungen wie Chromtrioxid, Chromsäuren und deren Salze [2] aufgrund ihrer toxischen, krebserregenden und umweltgefährdenden Eigenschaften [3]. Sie sind die Grundlage für die in der Industrie etablierten Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom, sowohl im Bereich dekorativer als auch funktioneller Chromschichten [4]. Über das sogenannte *Sunset Date* (21.09.2017) hinaus ist die Verwendung dieser Stoffe nur noch im Rahmen einer Autorisierung erlaubt [5]. Langfristig sollen SVHC-basierte Prozesse gänzlich durch andere Verfahren ersetzt werden. Für die galvanische Abscheidung von Chrom für dekorative Anwendungen, wie sie z. B. in der Automobilindustrie, bei Haushaltsprodukten, im Ladenbau oder im sanitären Bereich zu finden sind [6], haben sich Elektrolyte auf der Grundlage von Chrom(III)-Salzen als vielsprechende Alternative erwiesen. Chrom(III)-basierte Prozesse werden hier bereits seit den siebziger Jahren industriell eingesetzt [7] und zeigen positive Eigenschaften hinsichtlich Prozessführung und Qualität der Schichten, insbesondere bei Verwendung von Chrom(III)-sulfat [8-10].

Dennoch werden sowohl der Beschichtungsprozess auf Basis von Chrom(III) als auch die dabei hergestellten Chromschichten den Anforderungen der Anwender nicht vollständig gerecht [11]. Ein wichtiger Parameter stellt hierbei die Stromausbeute dar. Während bei den Chrom(VI)-basierten Prozessen Stromausbeuten von 15 % üblich sind, liegen Chrom(III)-Elektrolyte bei ca. 5 %. Durch die unterschiedlich hohen Arbeitsstromdichten ergibt sich eine 3- bis 4-fach geringere Abscheiderate [12]. In der Entwicklung wird daher versucht, die Stromausbeute durch Modifikation der Elektrolytzusammensetzung zu optimieren, insbesondere durch Zugabe von Carbonsäuren als Komplexbildner [13]. Diese können die Stromausbeute auf über 30 % steigern [14], führen aber auch, je nach Konzentration, zu einem hohen Einbau von Kohlenstoff in die Schichten (bis zu 12 m-% [15]).

Der hohe Gehalt an Fremdstoffen zeigt negative Auswirkungen auf die Schichteigenschaften, die für dekorative Anwendungen kritisch sind, wie die Korrosionsbeständigkeit [16] und das

optische Erscheinungsbild [17]. Hinzu kommt eine geringere Langzeitstabilität der Elektrolyte [18]. Zur Herstellung von Glanzchrom-Schichten werden daher bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die schon in geringer Konzentration eine positive Wirkung auf die Abscheiderate zeigen [19]. Obwohl solche Zusätze bei kommerziellen Chrom(III)-Elektrolyten weit verbreitet sind, gibt es nur vergleichsweise wenige Untersuchungen zu deren Wirkungsweise. Stattdessen baut das Wissen um die optimalen Arbeitsbereiche von Konzentration und Stromdichte häufig auf Erfahrungen aus der Praxis auf [20]. Ein eingehendes Verständnis des Abscheidemechanismus ist jedoch essentiell, um den Einfluss dieser Additive und der Prozessparameter abschätzen zu können und eine genaue Prozesskontrolle zu ermöglichen. Dieses Wissen dient zudem als Grundlage für die Optimierung des Verfahrens im Hinblick auf Stromausbeute, Abscheiderate und Schichteigenschaften und kann in weiterführenden Schritten auf industrielle Prozesse übertragen werden. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher in der Charakterisierung des Abscheideprozesses aus dekorativen Chrom(III)-Elektrolyten und des Einflusses ausgewählter organischer Additive.

Neben der Prozesseffizienz und der Beständigkeit der Schichten gegen Korrosion und Abrieb stellt der optische Eindruck der Chromoberfläche ein wichtiges Kriterium für die galvanische Abscheidung dekorativer Chromschichten dar [11]. Schichten, die unter Verwendung Chrom(VI)-basierter Elektrolyte hergestellt wurden, besitzen eine hohe Helligkeit und eine leicht bläuliche Färbung. Dieser metallisch-kalte Farbeindruck ist der Qualitätsmaßstab für dekoratives Chrom. Aus dem Chrom(III)-Elektrolyten abgeschiedene Schichten neigen dagegen zu einem etwas dunkleren, gelblichen Farbton [21]. Zudem ist es schwieriger einen bestimmten Farbton im großtechnischen Prozess beizubehalten [22], was die Reproduzierbarkeit beeinträchtigt und einen Mischverbau von Teilen aus unterschiedlicher Produktion erschwert. Für eine erfolgreiche Prozesskontrolle sind dabei Kenntnisse über die Einflussfaktoren auf die Farbgebung, aber auch über den Bildungs- und Wachstumsprozess der Chromschichten von großer Bedeutung. Die Betrachtung von optischem Erscheinungsbild und Morphologie galvanisch hergestellter Chromschichten und deren Beziehung zueinander stellt daher einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

Als Maßnahme zur gezielten Einstellung des Farbeindruckes dekorativer Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten ist der Einsatz weiterer organischer Zusätze denkbar, ähnlich den glanzbildenden Additiven bei der Nickel- oder Kupferabscheidung [23]. Die Zugabe weiterer Additive erhöht allerdings die Komplexität des Prozesses und kann die Wirkung anderer

Elektrolytbestandteile negativ beeinflussen. Als Alternative kann der Einsatz von gepulstem Strom angesehen werden. Pulsabscheidungen ermöglichen die Beeinflussung des Schichtwachstums und damit der Morphologie metallischer Schichten, ohne die Elektrolytzusammensetzung zu verändern [24]. Ziel ist die Angleichung an die Morphologie und den Farbeindruck von Chromschichten aus Chrom(VI)-Elektrolyten. Abhängigkeiten von der Schichtdicke, die aus dem Wachstumsprozess während der Chromabscheidung resultieren, sollen dabei vermieden werden, um auch bei möglichst hohen Schichtdicken oder prozessbedingten Variationen einen möglichst gleichbleibenden Farbeindruck zu erhalten.

2. Stand der Technik zur Abscheidung dekorativer Chromschichten

2.1. Eigenschaften elektrochemisch hergestellter Chromschichten

Reines Chrom ist ein silberweißes Metall mit einer Schmelztemperatur von etwa 1900 °C [25]. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes ist eine schmelzmetallurgische Verarbeitung sehr aufwendig, während die hohe Sprödigkeit eine Verarbeitung durch mechanisches Umformen verhindert. Daher wird reines Chrom großtechnisch üblicherweise als Metallüberzug hergestellt und verarbeitet. Die Schichtherstellung erfolgt dabei durch elektrochemische Abscheidung aus wässriger Lösung.

Das auf diese Weise erzeugte Chrom besitzt eine hohe Härte und hohe Beständigkeit gegen Verschleiß. Je nach Gefügeschwanken die in der Literatur angegebenen Härtewerte zwischen 600 und 1200 HV_{0,1} [26]. Zudem besitzen die Chromschichten einen niedrigen Gleitreibungskoeffizienten (0,12 für die Paarung Cr/Cr [27]). Diese Eigenschaften ermöglichen einen Einsatz als Schutzschichten gegenüber Verschleiß und hohen mechanischen Belastungen, als so genannte funktionelle Chromschichten oder Hartchromschichten. Die Schichtdicken betragen je nach Anwendungsfall einige Mikrometer bis mehrere Millimeter [28].

Bei dekorativen Anwendungen liegt die Schichtdicke unter einem Mikrometer, meist zwischen 0,1 und 0,5 µm [12]. Für diesen Anwendungsbereich stellt die Beständigkeit des Chroms gegenüber Korrosion in wässrigen Medien eine wichtige Eigenschaft dar. Chrom bildet an Luft bzw. in Kontakt mit gelöstem Sauerstoff eine Passivschicht aus Chrom(III)-oxid (Cr₂O₃), die in einem weiten pH- und Potentialbereich stabil ist, wie aus dem *Pourbaix*-Diagramm von Chrom hervorgeht (Abbildung 1).

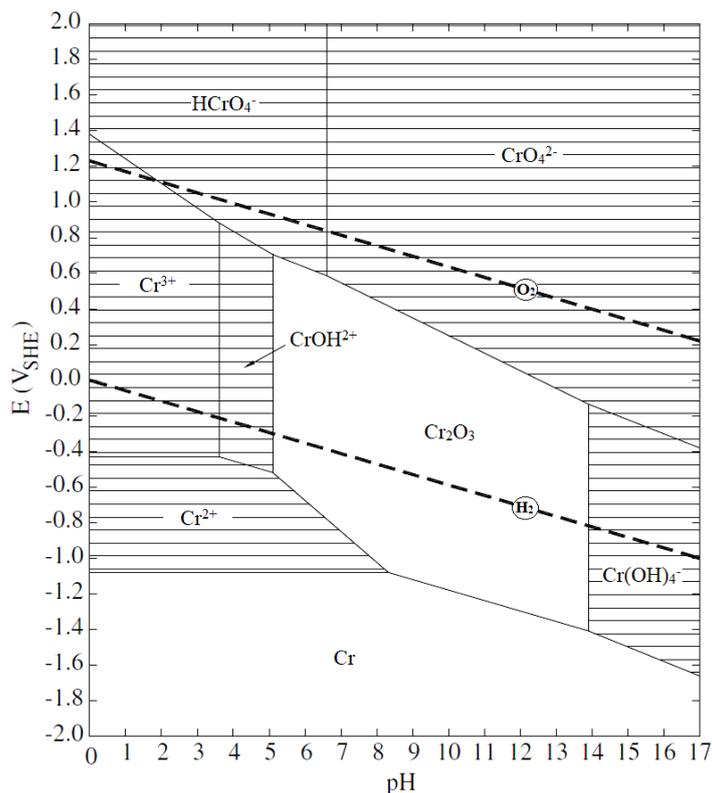


Abbildung 1: Pourbaix-Diagramm von Chrom bei 25 °C und einer Aktivität des gelösten Chroms von 10⁻⁶. Nach [29].

Die Chromschichten weisen in Folge mechanischer und thermischer Beanspruchung an einigen Stellen Poren oder Risse auf, durch die es zum korrosiven Angriff des Grundmaterials und Bildung von Lokalelementen kommen kann [30]. Um einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten werden Schichtsysteme aus Kupfer, Nickel und Chrom eingesetzt.

Die Kupferschicht dient der Einebnung der Bauteiloberfläche und dem Ausgleich physikalischer Eigenschaften von Schicht und Substrat, vor allem Unterschiede im Wärmeausdehnungskoeffizienten. Da Kupfer sehr duktil ist, können Haftungsprobleme oder ein Aufreißen der nachfolgenden Schichten vermieden werden [31]. Wird poliertes Kupfer oder Messing als Substrat verwendet, kann auf die Kupferschicht verzichtet werden. Die Nickel- und die abschließende Chromschicht ermöglichen den eigentlichen Korrosionsschutz, indem der korrosive Angriff durch Poren oder Risse im Chrom auf das Nickel geleitet werden. In vielen Fällen werden Mehrfach-Nickelschichten mit unterschiedlichen Korrosionspotentialen aufgebracht, um die Schutzwirkung zu erhöhen [32].

Die lokale Korrosionsstromdichte kann bei vereinzelt auftretenden Fehlstellen jedoch sehr hoch ausfallen, was zu makroskopisch sichtbaren Poren auf der Oberfläche führt (Abbildung

2a). Um die lokale Korrosionsstromdichte gering zu halten, werden gezielt feinverteilte Mikrorisse oder Mikroporen eingebracht, die den korrosiven Angriff auf der Bauteiloberfläche gleichmäßig verteilen [33] (Abbildung 2b). Solche mikrodiskontinuierlichen Chromschichten werden vor allem bei Bauteilen mit besonders hohen Anforderungen an den Korrosionsschutz eingesetzt. Die Steuerung der Rissbildung im Chrom erfolgt über die Einstellung der inneren Spannungen der darunterliegenden Nickelschicht [34]. Alternativ wird eine dünne Nickelschicht abgeschieden, die nichtleitende Partikel enthält (z. B. Titandioxid oder Aluminiumoxid), welche definierte Mikroporen in der darüber liegenden Chromschicht erzeugen [35].

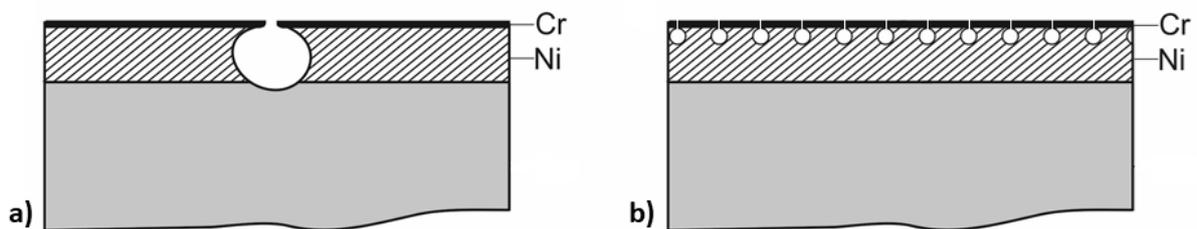


Abbildung 2: Schema zum Korrosionsmechanismus von Chrom/Nickel-Schichtsystemen auf metallischen Substraten: a) Einzelne Fehlstelle mit hoher lokaler Korrosionsstromdichte, b) Mikrodiskontinuierliche Chromschicht mit geringer lokaler Korrosionsstromdichte. Nach [36].

Der Glanzgrad dekorativer Chromschichten wird durch das darunterliegende Nickel bestimmt. Da die Chromschicht sehr dünn ist, wirkt sie selbst nicht glanzbildend oder einebnend, sondern glanzerhaltend, das heißt, die Rauheit der darunterliegenden Oberfläche im Mikrometer- und Sub-Mikrometerbereich wird reproduziert [37]. Zur Erzeugung einer hochglänzenden Chromschicht wird daher Glanznickel verwendet, während für die Erzeugung anderer Oberflächeneffekte auch Halbglanz-, Matt- oder Satinnickelschichten zum Einsatz kommen [38]. Der Farbton der Chromschichten wird, neben dem Gehalt an Fremdstoffen, durch Oberflächenstrukturen im nanoskaligen Bereich und damit durch das Beschichtungsverfahren bestimmt. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 5 näher erläutert.

2.2. Entwicklung von Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Chrom

Mitte des 19. Jahrhunderts wurde erstmals metallisches Chrom aus wässrigen Lösungen elektrochemisch dargestellt. *Junot* [39] und *Bunsen* [40] verwendeten Lösungen, die zwei- und dreiwertige Ionen des Chroms enthielten. Die Abscheidung erfolgt bei hoher Temperatur (> 60 °C) und hoher Stromdichte, begleitet von starker Wasserstoffentwicklung. Wenige Jahre

später gelang *Geuther* [41] die Abscheidung aus einer Lösung auf Basis sechswertiger Chromverbindungen. Aufgrund des steigenden Bedarfes an metallischen Schutzschichten für Stahl und im Zuge der großtechnischen Verarbeitung von Chromerzen wurden die Methoden Ende des 19. Jahrhunderts weiterentwickelt. *Placet & Bonnet* [42] patentierten ein Verfahren auf Basis von Chrom(III)-chlorid und unter Verwendung von Leitsalzen. *Moeller & Street* [43] schlugen einen Chrom(III)-sulfat-basierten Prozess vor, bei dem Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind. Ein Review von *Kasper* [44] aus dem Jahr 1933 fasst diese frühen Arbeiten zu Chrom(III)-Elektrolyten zusammen, die als Grundlage für nachfolgende Entwicklungen dienten. Als Fazit aus diesem Review wurde ein Chromsulfat-basierter Elektrolyt mit 5 g l^{-1} bzw. $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ Chrom(III) vorgeschlagen, der bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Stromdichte von 9 A dm^{-2} betrieben wurde.

Trotz dieser Fortschritte erwiesen sich dreiwertige Systeme vorerst als wenig geeignet für industrielle Zwecke, da das Prozessfenster zur Herstellung technisch brauchbarer Chromschichten sehr eng war und die Prozessführung schwierig gestaltete. Elektrolyte auf Basis sechswertiger Chromverbindungen waren deutlich stabiler und weniger anfällig für Verunreinigungen und Schwankungen in den Prozessparametern. Nach den Patenten von *Liebreich* [45, 46] in den Jahren 1920/24 und *Fink* [47] im Jahr 1925 setzten sich diese Systeme durch und ermöglichten die großindustrielle Verbreitung der Chromabscheidung sowohl für funktionelle als auch dekorative Anwendungen. Vorreiter dieser Entwicklung waren unter anderen die *Langbein-Pfanhauser-Werke Leipzig* [48], die *Electro-Chrom Gesellschaft m. b. H. in Berlin* und die *Chemical Treatment Company, Inc., of New York*. In den 1950er Jahren folgte die Einführung rissfreier Chromschichten [49], Anfang der 1960er Jahre definiert mikrorissiger [50] und schließlich mikroporiger Chromschichten [51].

Obwohl sich sechswertige Systeme schnell etablieren konnten, wurde die Entwicklung von dreiwertigen Elektrolyten für Anwendungen im industriellen Maßstab nicht aufgegeben. Die Motivation zur Verwendung von Chrom(III)-Elektrolyten lag zunächst in der besseren Streufähigkeit und den geringeren Arbeitsstromdichten gegenüber Chrom(VI)-Elektrolyten. Später kamen auch Arbeitsschutz und umwelttechnische Gründe hinzu. Bereits 1938 stellten *Wade & Yntema* [52] einen Elektrolyten mit einer Stromausbeute von mehr als 15 % mit Oxalat als Komplexbildner vor. Laut eigener Aussage war dieser Elektrolyt allerdings noch nicht für kommerzielle Zwecke geeignet. *Parry et al.* [53] verglichen die Schichtbildung aus Lösungen unterschiedlicher Chrom(III)-Salze, setzten allerdings keine weiteren Zusätze ein und

erreichten nur Stromausbeuten von wenigen Prozent. Anfang der 1950er Jahre erprobte *Yoshida* [54, 55] Harnstoff als Zusatz und konnte ein breites Stromdichte-Fenster von 8 bis 28 A dm⁻² erreichen. Das Unternehmen *DuPont* [56] entwickelte 1959 Chrom(III)-Elektrolyte mit hoher Konzentration an Glycolsäure (bis zu 3 mol l⁻¹). *Ward et al.* [57] erreichten Anfang der 1970er Jahre hohe Stromausbeuten (30 bis 40 %) und gute Schichtqualitäten, indem sie ein Wasser-Dimethylformamid-Gemisch als Lösungsmittel einsetzten. Der erste kommerziell erhältliche Chrom(III)-Elektrolyt wurde 1975 von *Albright & Wilson Ltd.* [58] auf den Markt gebracht. Dieser enthielt Chrom(III)-chlorid in Konzentrationen von 0,1 bis 0,5 mol l⁻¹. Das Patent beschreibt wesentliche Komponenten eines Elektrolyten für dekorative Chromschichten. Später wurden auch Sulfat-Elektrolyte zur Marktreife entwickelt, unter anderem von *IBM* [59]. Seit einigen Jahren bietet fast jeder größere Elektrolythersteller in Europa und Nordamerika Chrom(III)-basierte Verfahren an [60].

Aufgrund der geringeren Stromausbeute (< 10 %) und der damit längeren Prozesszeit im Vergleich zu sechswertigen Systemen blieb der Einsatz dieser Elektrolyte aber bis in die heutige Zeit auf dekorative Anwendungsfälle, also geringe Schichtdicken, beschränkt [61]. Zudem besteht eine Neigung zur Bildung von Makrorissen bei Schichtdicken im Bereich mehrerer Mikrometer [62]. Ziel der aktuellen Forschung ist Weiterentwicklung von Chrom(III)-Elektrolyten für die Abscheidung funktioneller Chromschichten. Dazu zählt die Modifikation der Elektrolytzusammensetzung und die Anwendung verschiedener Komplexbildner (siehe Kapitel 2.3.2), aber auch der Einsatz nicht-wässriger Elektrolytsysteme. Hier seien tiefeutektische Lösungsmittel (Cholinchlorid: Chrom(III)-chlorid [63], Harnstoff:Chrom(III)-chlorid [64], Cholinchlorid:Ethylenglykol [65]) und ionische Flüssigkeiten ([BMIm]BF₄ [66], [BMIm]Br [67], [EMIm]HSO₄ [68]) als Beispiele genannt. Einen Überblick über die Entwicklungen der letzten Jahre gibt ein Review von *Danilov & Protsenko* [69].

2.3. Elektrolytsysteme und deren Charakteristika

2.3.1. Elektrolyte auf Basis sechswertiger Chromverbindungen

Für Chrom(VI)-Elektrolyte erfolgt die Zugabe des Chroms in Form von Chromtrioxid (Chrom(VI)-oxid). In Lösung reagiert das Chromtrioxid zunächst mit Wasser zu Chromsäure (Gleichung 2-1).



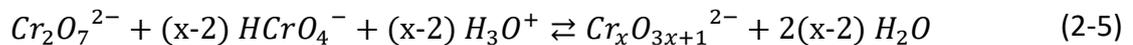
Je nach pH-Wert und Konzentration dissoziiert die Chromsäure zu Hydrogenchromat und weiter zu Chromat (Gleichungen 2-2 und 2-3).



In verdünnten sauren Lösungen liegt hauptsächlich Hydrogenchromat vor, das im Gleichgewicht mit Dichromat steht (Gleichung 2-4).



Bei höheren Konzentrationen und $pH < 1$ bilden sich Polychromate (Gleichung 2-5, Stochiometriefaktor $x \geq 3$).



Die gleichzeitige Anwesenheit von Polychromaten unterschiedlicher Länge gibt der Lösung eine orange-braune Färbung, die für Chrom(VI)-Elektrolyte typisch ist [70].

Für Elektrolyte zur Chromabscheidung werden bis zu 500 g l^{-1} Chromtrioxid verwendet, wobei im dekorativen Bereich 100 bis 400 g l^{-1} (1 bis 4 mol l^{-1}) üblich sind [28]. Ein klassischer Chromelektrolyt enthält zudem Schwefelsäure im Massenverhältnis $1:100$ bezogen auf die Konzentration an Chromtrioxid, also etwa 1 bis 4 g l^{-1} . Diese dient als Katalysator für die Bildung des Kathodenfilmes während der Abscheidung. Weitere Fremdsäuren wie Flußsäure, Hexafluoridokieselsäure oder Methansulfonsäure erhöhen die Stromausbeute und beeinflussen die Schichteigenschaften, indem sie die Struktur des Kathodenfilmes verändern [71]. Zur Vermeidung von Sprühnebeln und Aerosolen in Folge der Wasserstoffentwicklung werden Fluortenside (per- oder polyfluorierte Alkylverbindungen, z. B. PFOS) eingesetzt, die eine Schaumdecke auf der Badoberfläche bilden [72].

Die Steuerung der Schichteigenschaften (Gefüge, Rissigkeit, Rauheit, Härte) erfolgt neben dem Einsatz von Fremdsäuren vor allem über die Stromdichte und die Elektrolyttemperatur. Es ergibt sich ein optimaler Bereich, in dem die Abscheidung glänzender Schichten möglich ist. Dieser ist stark von der Elektrolytzusammensetzung abhängig und liegt für klassische Chromelektrolyte bei Stromdichten von 5 bis 20 A dm^{-2} und Temperaturen von 30 bis 50 °C (vgl. Abbildung 3). Bei fluoridhaltigen Lösungen ist auch eine Verchromung bei Raumtemperatur möglich [28]. Die Stromausbeute beträgt bei diesen Parametern 10 bis 15% ,

was einer Abscheiderate für Glanzchrom-Elektrolyte zwischen 50 und 150 nm min⁻¹ entspricht [73].

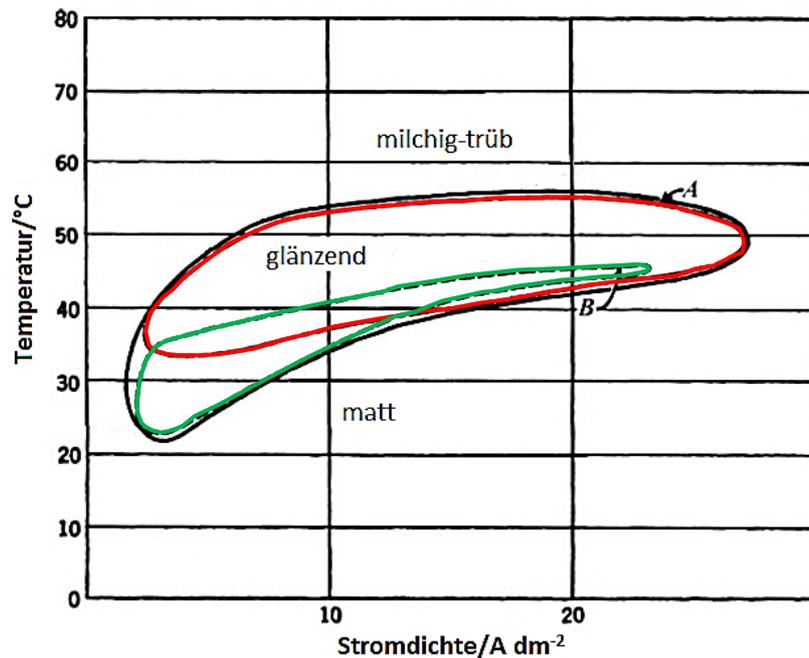
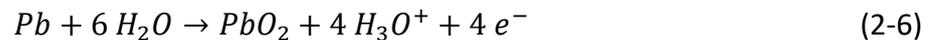
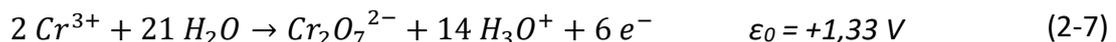


Abbildung 3: Parameterfenster für die Abscheidung glänzender Chromschichten aus Chrom(VI)-Elektrolyten mit 250 g l⁻¹ CrO₃ + 2,5 g l⁻¹ H₂SO₄ (rot umrandet) und 500 g l⁻¹ CrO₃ + 5 g l⁻¹ H₂SO₄ (grün umrandet). Nach [74].

Als Anoden dienen Blei-Zinn- oder Blei-Antimon-Legierungen. Durch Oxidation bildet sich Blei(IV)-oxid auf der Oberfläche (Gleichung 2-6).



Das Blei(IV)-oxid senkt die Überspannung für die Oxidation von dreiwertigem zu sechswertigem Chrom [75] (Gleichung 2-7, vereinfachter Mechanismus). Chrom(III) entsteht als Zwischenprodukt der Reduktion der Chrom(VI)-Verbindungen an der Kathode und kann in großen Mengen den Abscheideprozess negativ beeinflussen, sodass der Chrom(III)-Gehalt durch Oxidation möglichst gering gehalten werden muss. Die dominierende Anodenreaktion ist die Sauerstoffentwicklung (Gleichung 2-8).



Platinisiertes Titan wird für einige Anwendungen ebenfalls als Anode eingesetzt, vor allem aufgrund der Formstabilität. Die Oxidation des dreiwertigen Chroms muss dabei durch geeignete Elektrolytzusätze oder eine katalytische Beschichtung unterstützt werden [76].

Aufgrund der starken Oxidationswirkung der Chromate müssen Elektrolytbehälter aus chemisch beständigen Kunststoffen wie PVC, PTFE oder PVDF verwendet werden. Zudem ist eine ausreichend starke Absaugung der entstehenden Gase und Aerosole nötig [77].

2.3.2. Elektrolyte auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen

Die meisten Chrom(III)-Elektrolyte basieren auf Chloriden oder Sulfaten [22]. Einige Veröffentlichungen schlagen auch Methansulfonat- [78] oder Fluorid-Elektrolyte [58] vor, die bislang wenig praktische Relevanz haben. Bei Mischelektrolyten haben Chromsalz und Leitsalz unterschiedliche Anionen, jedoch überwiegt für gewöhnlich die molare Konzentration der Anionen des Leitsalzes und bestimmt somit die Elektrolyteigenschaften.

Die in Chrom(III)-Elektrolyten eingesetzten Substanzen lassen sich im Hinblick auf ihre Wirkungsweise folgenden Kategorien zuordnen:

- Chromsalze als Lieferant von Chrom(III)-Ionen
- Leitsalze zur Erhöhung der Leitfähigkeit
- Puffersubstanzen zum Ausgleich von Änderungen des pH-Wertes im elektrodennahen Bereich
- Netzmittel zu Minderung der Oberflächenspannung und Vermeidung von Aerosolbildung
- Komplexbildner
- Weitere Zusätze zur Erhöhung der Stromausbeute oder zur Beeinflussung der Schichteigenschaften

Bei Chlorid-Elektrolyten kommen folgende Komponenten hinzu:

- Salze von Metallen der VIII. Nebengruppe zur Erhöhung der Stromausbeute
- Bromide zur Vermeidung der Oxidation von Chrom(III) an der Anode

Eine Auswahl an Substanzen für die einzelnen Kategorien zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Auswahl an Substanzen, die in Chrom(III)-Elektrolyten eingesetzt werden. Die Aufstellung ist unterteilt nach Chrom(III)-chlorid und Chrom(III)-sulfat-basierten Systemen.

Kategorie	Chlorid-Elektrolyte	Sulfat-Elektrolyte
<i>Chromsalze</i>	Chrom(III)-chlorid [58]	Chrom(III)-sulfat [59], Kaliumchrom(III)-sulfat [78], basische Chrom(III)-sulfate [79]
<i>Leitsalze</i>	Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid [58]	Natriumsulfat, Kaliumsulfat [59], Ammoniumsulfat [78]
<i>Puffersubstanzen</i>	Borsäure [58], Aluminiumchlorid [80]	Borsäure [59], Aluminiumsulfat [14]
<i>Netzmittel</i>	Natriumdodecylsulfat [14, 58], Sulfosuccinate, Alkylbenzensulfonate [58, 59]	
<i>Komplexbildner</i>	Formiat [81, 82], Acetat [83, 84], Oxalat [85, 86], Glycin [87, 88], Harnstoff [89, 90], Malonsäure [91], Diethanolamin [92]	
<i>Weitere Zusätze</i>	Saccharin [19, 79], Malonsäure [93, 94], Polyethylenglykol [95, 96], Polyvinylpyrrolidon [97, 98], Natriumhypophosphit [99, 100], Thiosalicylsäure [101], Natriumallylsulfonat [102], Bis-3-sulfopropyl-disulfid [103]	
<i>Metallsalze der VIII. Nebengruppe</i>	Eisen(II)-chlorid [104], Nickelchlorid [105]	
<i>Bromide</i>	Kaliumbromid [80], Ammoniumbromid [58]	

Die Chrom(III)-Konzentration beträgt 0,01 bis 1 mol l⁻¹. Je nach Zusammensetzung liegt der pH-Wert im Bereich von 1 bis 4 und die Arbeitstemperatur zwischen 25 und 60 °C.

Ohne Zugabe organischer Substanzen ist eine Abscheidung nur mit sehr geringer Stromausbeute und schlechter Schichtqualität möglich. Die Ursache dafür liegt in der Bildung eines kinetisch inerten Aquakomplexes, sodass für die Reduktion von Chrom(III) eine sehr hohe Überspannung nötig ist [106]. Durch Einsatz von Carbonsäuren als Ligand wird die Überspannung verringert und eine galvanische Abscheidung ermöglicht (siehe Kapitel 4.1). Es sind Stromausbeuten von 20 bis 30 %, in einigen Fällen sogar bis zu 50 % [107], bei 15 bis 35 A dm⁻² möglich. Die Komplexbildner werden während der Abscheidung an der Kathode zersetzt und es kommt zum Einbau von Kohlenstoff [108]. Der Anteil an Kohlenstoff in der Schicht kann bis zu 12 m-% (37 at-%) betragen [15], liegt aber meist zwischen 2 und 8 m-%.

Der hohe Kohlenstoffanteil bewirkt zwar eine Verbesserung von Härte und Verschleißbeständigkeit, verstärkt in vielen Fällen jedoch die Rissbildung und hat damit einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Schichten [16]. Zudem sind die Schichten dunkler als reine Chromschichten [17]. Daher sind solche Prozesse weniger geeignet zur Herstellung dekorativer Chromschichten. Alternativ werden andere organische Substanzen verwendet, die in geringer Konzentration (weniger als $0,05 \text{ mol l}^{-1}$) die Stromausbeute erhöhen und/oder die Schichtqualität verbessern. Dazu zählen Saccharin, Malonsäure oder Polyethylenglykol (siehe Tabelle 1). *Deeman* [109] listet in einem Patent eine Reihe sulfidischer Verbindungen auf, darunter Thioamide und schwefelhaltige Aromaten, die eine ähnliche Wirkung haben sollen. Einige dieser Zusätze zeigen auch in Verbindung mit den organischen Komplexbildnern einen positiven Effekt auf Morphologie und Korrosionsbeständigkeit [98].

Mit diesen Substanzen anstelle der organischen Komplexbildner wird der Gehalt an Fremdstoffen in der Schicht auf wenige Prozent reduziert, wobei neben Kohlenstoff auch Schwefel eingebaut werden kann [19, 101]. Weiterhin wird die Elektrolytführung erleichtert, da die Menge an störenden Zersetzungsprodukten geringer ist [110]. Außerdem entfällt die Zeit, die für die Bildung der Chrom(III)-Carbonsäure-Komplexe beim Elektrolytansatz aufgebracht werden muss. Andererseits sind die Stromausbeuten (ca. 5 %) und die Arbeitsstromdichten ($< 10 \text{ A dm}^{-2}$) deutlich geringer. Es werden Abscheideraten von durchschnittlich 20 bis 30 nm min^{-1} erreicht [9, 12].

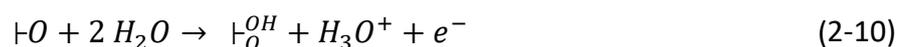
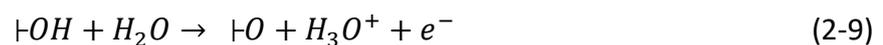
Während bei Chrom(III)-sulfat-Elektrolyten ausschließlich organische Additive verwendet werden, ist bei kommerziellen Elektrolyten auf Basis von Chrom(III)-chlorid die Ergänzung von Eisen(II)- oder Nickelsalzen im ppm-Bereich üblich, um die Stromausbeute zu erhöhen. Dadurch sind bei Stromdichten von 8 bis 15 A dm^{-2} Stromausbeuten zwischen 6 und 12 % möglich [104, 111]. Die Abscheiderate aus Chlorid-Elektrolyten ist damit doppelt bis dreimal so hoch wie aus Sulfat-Elektrolyten. Die Steigerung wird durch eine Legierungsabscheidung von Chrom und Eisen bzw. Nickel erreicht, sodass die Schichten je nach Stromdichte und Elektrolytzusammensetzung bis zu 10 m-% Fremdmittel enthalten [104].

Eisen und Nickel stören die Bildung einer geschlossenen Passivschicht an der Chromoberfläche und haben somit einen negativen Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit [32, 111]. Zudem fällt die Farbe der Schichten deutlich dunkler und gelblicher im Vergleich anderen Elektrolyten aus

[8]. Daher setzten sich sulfatische gegenüber chloridischen Verfahren weitgehend durch. Vorteile zeigen Chromschichten aus Chlorid-Elektrolyten beim Korrosionstest mit Calciumchlorid, dem sogenannten „Russian Mud Test“. Hier liegt ein veränderter Korrosionsmechanismus im Vergleich zu anderen wässrigen Korrosionsmedien vor, bei dem die Chromoberfläche ihre Passivität vollständig verlieren kann und der Korrosionsangriff am aktiven Chrom stattfindet [112]. Unter diesen Bedingungen weist die Chrom-Eisen- bzw. Chrom-Nickel-Legierung eine bessere Beständigkeit als reines Chrom auf [10].

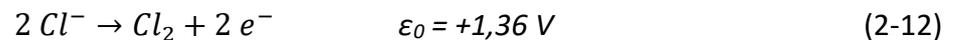
Auf der Anodenseite müssen spezielle Vorkehrungen getroffen werden, um die Oxidation von dreiwertigem zu sechswertigem Chrom zu unterdrücken [113]. Eine Möglichkeit stellen Membranzellen dar, bei denen der Anodenraum vom Chrom(III)-Elektrolyten durch eine ionenselektive Membran getrennt ist, z. B. *Nafion*[®] [114]. Dadurch wird der Kontakt von Chrom(III) mit der Anode verhindert und als Anodenreaktion findet ausschließlich Sauerstoffentwicklung statt. Als Anolyt kann verdünnte Schwefelsäure und als Anode platinisiertes Titan verwendet werden [92]. Die Konstruktion und der Betrieb von Membrananoden ist im großtechnischen Maßstab allerdings sehr komplex, sodass einfachere Bauformen bevorzugt werden [115].

Für Sulfat-Elektrolyte wurden Anoden aus Mischmetalloxid (MMO) entwickelt, bestehend aus Iridium- und Tantaloxiden auf Titan als Trägermaterial [116-118]. Diese Materialien reduzieren die Überspannung für die Sauerstoffentwicklung [119] und hemmen die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI), da Chrom(III)-Verbindungen nicht an der Oberfläche adsorbieren und mit dieser elektrochemisch interagieren können [120]. Die Hydroxylgruppen an der Oxidoberfläche †OH wirken dabei als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung (EEC-Mechanismus nach *Trasatti* [121], Gleichungen 2-9 bis 2-11). Das Symbol † steht in den Gleichungen für die Bindung zur Oberfläche des Oxids.

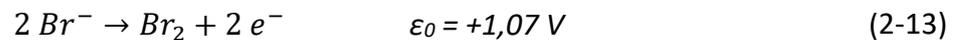


Bei Chlorid-Elektrolyten können MMO-Anoden prinzipiell ebenfalls verwendet werden [122], allerdings kommen aus Kostengründen und aufgrund der besseren Beständigkeit in

chloridhaltigen Lösungen eher Graphitanoden zum Einsatz. In diesem Fall ist die Chlorentwicklung die dominierende Anodenreaktion [104] (Gleichung 2-12).



Die Sauerstoffentwicklung findet aufgrund einer hohen Überspannung an Graphit nur in geringem Maße statt. Allerdings wird an Graphit die Oxidation von dreiwertigem Chrom nicht vollständig unterdrückt und es können signifikante Mengen an Chromat entstehen. Einige Veröffentlichungen [58, 80, 110] empfehlen die Zugabe von Bromid (0,01 bis 0,3 mol l⁻¹), um die Oxidation von Chrom(III) zu hemmen. Das Bromid wird aufgrund des niedrigeren Potentials gegenüber Chrom(III) bevorzugt oxidiert. Dabei entsteht Brom als Nebenprodukt an der Anode [32] (Gleichung 2-13).



Chrom(III)-Elektrolyte reagieren empfindlich auf den Eintrag von Fremdmittel-Ionen in die Lösung [12]. Quelle dieser Fremdmetalle ist zum einen die Verschleppung aus vorherigen Bädern oder Spülen innerhalb der Galvanikanlage (z. B. Ni²⁺), zum anderen das Grundmaterial der Bauteile (z. B. Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺). Die maximal verträglichen Konzentrationen liegen unter 50 mg l⁻¹ [8]. Um diese Grenzwerte einzuhalten, muss der Elektrolyt in regelmäßigen Abständen oder kontinuierlich über einen Ionenaustauscher geleitet werden. Dieser bindet selektiv zweiwertige Kationen, sodass die Konzentration an Chrom(III) nur geringfügig beeinflusst wird [123]. In der Praxis kann diese Behandlung in den Filterkreislauf integriert werden, der bei großtechnischen Anlagen zur Entfernung partikulärer Verunreinigungen ohnehin vorhanden ist. Eine kontinuierliche Überwachung der Elektrolytzusammensetzung und des pH-Wertes ist nötig, um Prozessschwankungen zu vermeiden und eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten [12, 20].

3. Experimentelles

3.1. Probenvorbereitung

Für die Versuche zur galvanischen Abscheidung von Chromschichten dienten zum einen polierte Hullzell-Bleche aus Messing, die in der Mitte geteilt wurden, sodass $5 \times 7,5 \text{ cm}^2$ große Blechstücke entstanden (Abbildung 4 links). Zudem wurde ein Loch in den oberen Rand des Bleches gebohrt, welches zur Halterung und Kontaktierung der Bleche über Federkontakte diente. Alternativ konnte die Kontaktierung über eine Krokodilklemme am Rand realisiert werden, wodurch allerdings nur eine Eintauchtiefe von 5 cm möglich war. Für weiterführende Versuche wurden Probekörper aus Messing mit polierter Oberfläche verwendet, welche von der *Hansgrohe SE* zur Verfügung gestellt wurden (Abbildung 4 rechts). Es handelt sich um längliche Hohlkörper, die je zwei ebene und zwei abgerundete Flächen auf der Außenseite aufwiesen. Die zu beschichtende Außenfläche beträgt $1,3 \text{ dm}^2$. Die Halterung und Kontaktierung erfolgte im Inneren der Hohlkörper durch Klemmung mit gebogenen Metalldrähten, die an einer Stromschiene über dem Bad befestigt wurden.

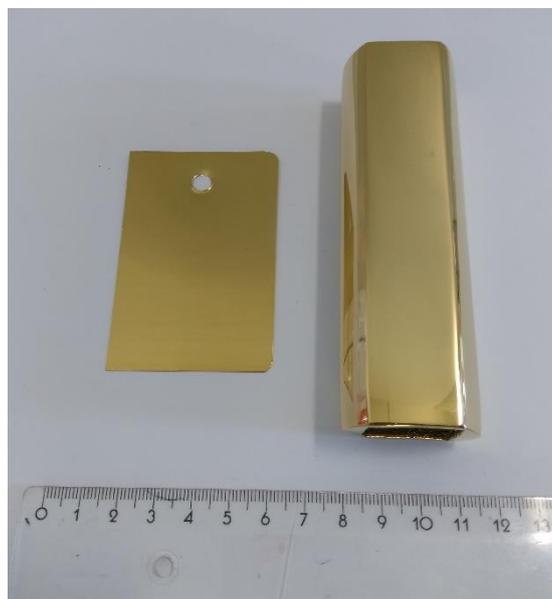


Abbildung 4: Messingproben für die Beschichtungsversuche im Ausgangszustand. Links: Hullzell-Blech, rechts: Probekörper.

Der Prozess der Schichtherstellung orientiert sich an Verfahren für Produkte im sanitären Anwendungsfeld und besteht aus elektrolytischer Entfettung, Dekapierung, Abscheidung von Glanznickel und Abscheidung von Chrom. Die Proben wurden zunächst in dem alkalischen Reinigungsbad *HSO Uni 1* von *Herbert Schmidt GmbH Solingen* bei ca. 2 A dm^{-2} für 4 min kathodisch entfettet. Danach folgte eine Dekapierung in 10 %-iger Schwefelsäure für 30 s. Die

Beschichtung mit Glanznickel erfolgte bei 5 A dm^{-2} für 10 min (mittlere Schichtdicke $10 \mu\text{m}$). Schwefel-depolarisiertes Nickel diente als lösliche Anode.

Für kleinere Elektrolytmengen wurden die Beschichtungen im Becherglas (2 Liter) durchgeführt (Abbildung 5), wobei die Heizung und Temperaturregelung mit einer Laborheizplatte der Firma *IKA* realisiert wurde. Als Anoden dienen zwei planparallel befestigte Mischmetalloxid-Elektroden (MMO) der Marke *De Nora GreenChrome*[®]. Die Proben wurden zwischen die Anoden eingehängt und während der Abscheidung mit einem Motor linear bewegt (6 cm s^{-1} auf 5 cm).

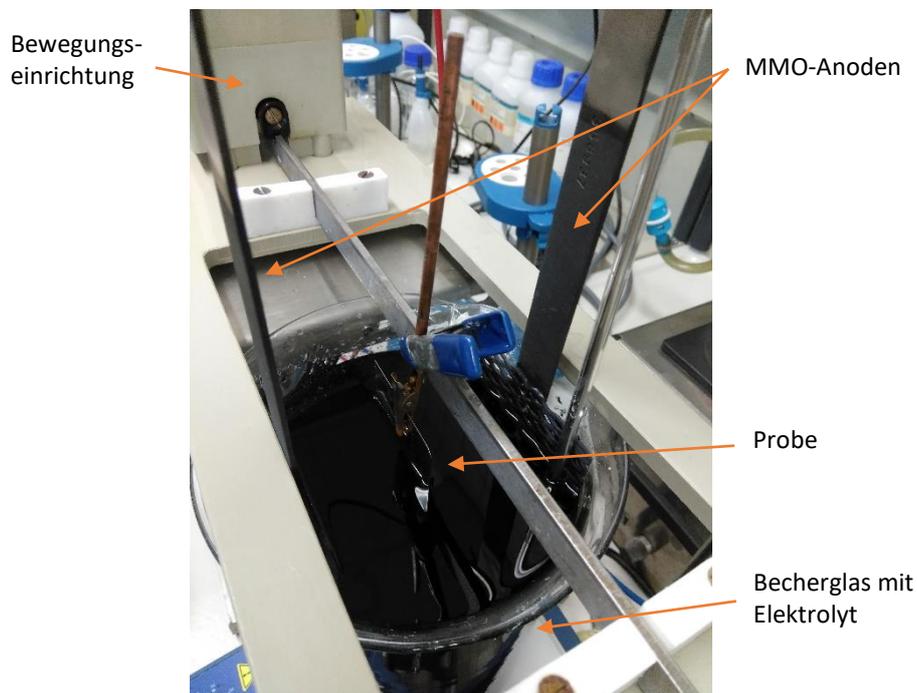


Abbildung 5: Versuchsaufbau für die Beschichtung von Proben im Becherglas (ohne Verkabelung).

In einem 45 Liter-Bad der Handgalvanikanlage (Abbildung 6) konnten zudem mehrere Proben gleichzeitig beschichtet werden. Die Anordnung der MMO-Anoden und die lineare Bewegung erfolgten analog zu den Versuchen im Becherglas.



Abbildung 6: Handgalvanikanlage am Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik (Badvolumina 45 l).

3.2. *Verwendete Elektrolyte*

3.2.1. *Chromelektrolyte*

Die eingesetzten Chrom(III)-Elektrolyte sind Sulfat-basiert mit einer Chrom(III)-Konzentration von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$. Zur Charakterisierung des Abscheidemechanismus wurde ein Modellelektrolyt angesetzt, der Kaliumchrom(III)-sulfat als Chromsalz, Natriumsulfat als Leitsalz, Borsäure als Puffersubstanz und Natriumdodecylsulfat als Netzmittel enthielt (Tabelle 2). Zu diesem Basiselektrolyten wurden organische Substanzen in variabler Konzentration gegeben, um deren Wirkung auf die Stromausbeute zu untersuchen, darunter Saccharin als Natriumsalz. Für die Versuche in Kapitel 5 wurde der Saccharingehalt auf $1,5 \text{ g l}^{-1}$ festgelegt. Das Chromsalz (Hersteller *Laborchemie Apolda*) hat chemisch reine Qualität, das Saccharin-Natriumsalz (*Merck KGaA*) Synthesqualität und die anderen Chemikalien Analysenqualität. Der Elektrolytansatz erfolgte mit destilliertem Wasser.

Tabelle 2: Zusammensetzung des Chrom(III)-Modellelektrolyten.

Komponente		Konzentration	
Kaliumchrom(III)-sulfat Dodecahydrat	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	50 g l ⁻¹ (5,2 g l ⁻¹ Cr(III))	0,1 mol l ⁻¹
Natriumsulfat	Na_2SO_4	190 g l ⁻¹	1,3 mol l ⁻¹
Borsäure	H_3BO_3	90 g l ⁻¹	1,5 mol l ⁻¹
Natriumdodecylsulfat (SDS)	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	0,2 g l ⁻¹	
Saccharin-Natriumsalz Dihydrat	$C_7H_4SO_3NNa \cdot 2H_2O$	variabel; in Kapitel 5: 2,0 g l ⁻¹ (1,5 g l ⁻¹ Saccharin)	
pH-Wert		3,2	
Temperatur		55 °C	

Neben dem Modellelektrolyten wurde der kommerziell erhältliche Sulfat-basierte Chrom(III)-Elektrolyt *SAPHIR 2000* von *KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co. KG* (ehemals *KIESOW DR. BRINKMANN GmbH & Co. KG*) eingesetzt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammensetzung des Chrom(III)-Elektrolyten *SAPHIR 2000* [124].

Komponente		Optimum	Toleranzbereich	Beschreibung
<i>Donator</i>	ml l ⁻¹	45	40 - 50	Chrom(III)-Konzentrat
Chrom(III)	g l ⁻¹	5,5 (0,1 mol l ⁻¹)	4,9 - 6,1	
<i>Conductor</i>	g l ⁻¹	280	260 - 300	Leitsalz und Puffersubstanz
<i>Improver</i>	ml l ⁻¹	15	12 - 20	Organisches Additiv
<i>Weeting Agent</i>	ml l ⁻¹	3	2 - 6	Netzmittel
pH-Wert		3,2	3,1 - 3,6	
Temperatur	°C	50	45 - 55	

Für Vergleiche mit Chromschichten aus einem Chrom(VI)-basierten Elektrolyten wurden Proben verwendet, die in einem Elektrolyten in den Anlagen der *Hansgrohe SE* (Tabelle 4) beschichtet wurden.

Tabelle 4: Zusammensetzung des Chrom(VI)-Elektrolyten der *Hansgrohe SE*.

Komponente	Konzentration	
Chromtrioxid	395 g l ⁻¹	4,0 mol l ⁻¹
Sulfat	2,5 g l ⁻¹	
Fluorid	0,95 g l ⁻¹	
Chrom(III)	2,4 g l ⁻¹	
Temperatur	44,5 °C	
Stromdichte	10 A dm ⁻²	

3.2.2. Nickelelektrolyte

Für die Versuche mit den Modellelektrolyten für die Chromabscheidung wurde der Glanznickel-Elektrolyt *ELPELYT® GS 6* der Firma *ENTHONE OMI* verwendet (Tabelle 5).

Tabelle 5: Zusammensetzung des Glanznickel-Elektrolyten *ELPELYT® GS 6* [125].

Komponente		Optimum	Toleranzbereich
Nickel	g l ⁻¹	75 (1,3 mol l ⁻¹)	60 - 85
Chlorid	g l ⁻¹	15 (0,4 mol l ⁻¹)	14 - 20
Borsäure	g l ⁻¹	40 (0,6 mol l ⁻¹)	37 - 45
<i>Brightener GS 6</i> (Glanzbildner)	ml l ⁻¹	0,4	
Saccharin	g l ⁻¹	2	1 - 4
pH-Wert		4,2	3,9 - 4,6
Temperatur	°C	60	50 - 65

Bei den Versuchen mit einem kommerziellen Chrom(III)-Elektrolyten kam der Glanznickel-Elektrolyt *ORION 4000* von *KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co. KG* zum Einsatz (Tabelle 6). Dieser Nickelelektrolyt wird in der Praxis üblicherweise im gleichen Prozess wie der kommerzielle Chrom(III)-Elektrolyt eingesetzt. Beide Glanznickel-Elektrolyte sind *Watts*-Elektrolyte mit organischen Zusätzen zur Glanzbildung.

Tabelle 6: Zusammensetzung des Glanznickel-Elektrolyten *ORION 4000* [126].

Komponente		Optimum	Toleranzbereich
Nickel	g l ⁻¹	75 (1,3 mol l ⁻¹)	60 - 90
Chlorid	g l ⁻¹	18 (0,5 mol l ⁻¹)	15 - 25
Borsäure	g l ⁻¹	40 (0,6 mol l ⁻¹)	35 - 45
<i>Nickel Additive 520</i>	ml l ⁻¹	15	10 - 30
<i>Nickel Additive TR A</i>	ml l ⁻¹	3	2 - 6
pH-Wert		4,4	4,0 - 4,8
Temperatur	°C	55	50 - 60

3.3. Elektrolytanalytik

3.3.1. Bestimmung von Chrom(III) durch Titration

Die Bestimmung der Chrom(III)-Konzentration wurde überwiegend mittels potentiometrischer Titration durchgeführt. Dazu wurde eine Elektrolytprobe ($V_{Probe} = 2$ ml) mit 2 ml 25 %-iger Schwefelsäure und EDTA-Lösung ($V_{EDTA} = 10$ ml, $c_{EDTA} = 0,05$ mol l⁻¹) versetzt. Die Lösung wurde 10 bis 15 min gekocht bis sich ein Chrom(III)-EDTA-Komplex gebildet hat (Farbumschlag von hellgrün zu violett, Gleichung 3-1).



Nach der Zugabe von 20 ml 20 %-iger Urotropinlösung als Puffer und 1 ml 1:1 Kupfer(II)-EDTA-Lösung wurde das überschüssige EDTA mit Kupfer(II)-sulfatlösung ($c_{Cu(II)} = 0,05$ mol l⁻¹) bestimmt (Gleichung 3-2).



Während der Zugabe von Kupfer(II)-sulfat wurde das Potential einer Kupfer(II)-sensitiven Elektrode (*Metrohm AG*) gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) gemessen (Abbildung 7). Zugabe und Potentialmessung erfolgten automatisiert mit dem Dosiersystem *809 Titrand* und der Software *tiamo Version 1.2* (beide *Metrohm AG*). Über die erste Ableitung der Kurve konnte der Äquivalenzpunkt bestimmt werden. Die Berechnung der Chrom(III)-Konzentration $c_{Cr(III)}$ anhand des Verbrauches am Äquivalenzpunkt $V_{\ddot{a}q}$ erfolgte nach Gleichung 3-3.

$$c_{Cr(III)} = \frac{c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} - c_{Cu(II)} \cdot V_{\ddot{a}q}}{V_{Probe}} \quad (3-3)$$

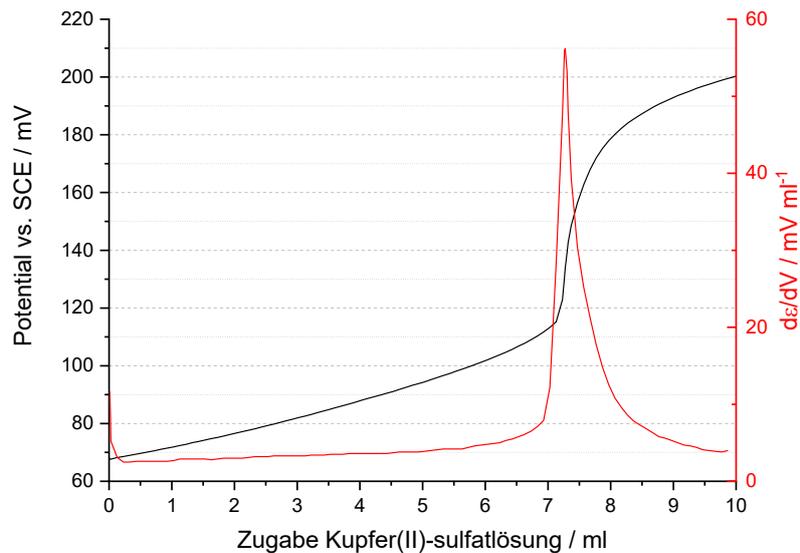


Abbildung 7: Bestimmung der Chrom(III)-Konzentration von *SAPHIR 2000* durch Komplexbildung mit EDTA. Die Kurve zeigt die potentiometrische Titration des überschüssigen EDTA mit Kupfer(II)-sulfatlösung ($0,05 \text{ mol l}^{-1}$) an einer kupfersensitiven Elektrode.

3.3.2. Bestimmung von Chrom(III) durch UV/VIS-Spektroskopie

In einigen Fällen wurde die Chrom(III)-Konzentration durch UV/VIS-Spektroskopie ermittelt. Dazu wurde eine Elektrolytprobe im Verhältnis 1:2 mit destilliertem Wasser verdünnt und in eine Kieselglas-Küvette gefüllt. Anschließend erfolgte die Aufnahme eines Absorptionsspektrums (Abbildung 8) mit dem Zweistrahl-UV/VIS-Spektrometer *Shimadzu UV-3101PC*. Als Probe für die Referenzmessung im zweiten Strahlengang diente eine Küvette mit destilliertem Wasser. Zur Bestimmung der Konzentration wurde die Absorbanz an den Peaks bei 423 nm und 588 nm ausgewertet und mit den Ergebnissen einer Kalibrierlösung verglichen. Eine Diskussion der Peakpositionen in Zusammenhang mit der Komplexbildung erfolgt in Kapitel 4.5.

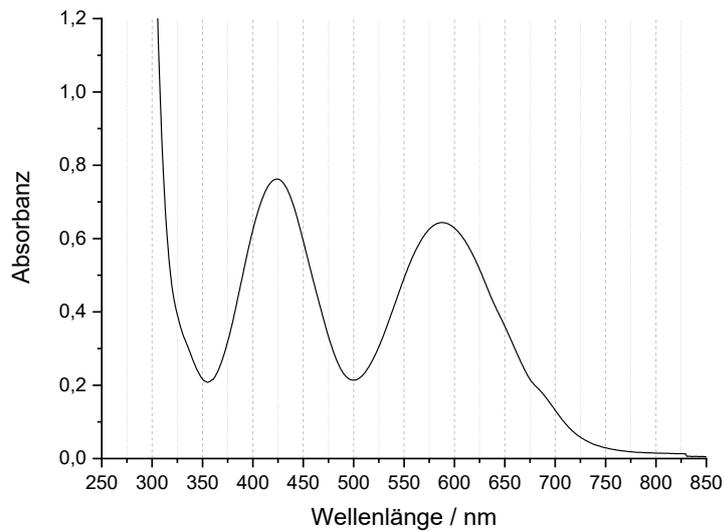


Abbildung 8: UV/VIS-Absorptionsspektrum von SAPHIR 2000, 1:2 verdünnt mit Wasser gegen Wasser als Referenz.

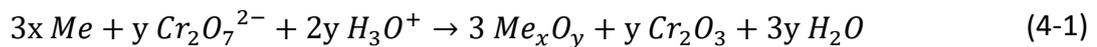
3.3.3. Nachweis von Chrom(VI)

Der Nachweis von Chromat im Elektrolyten erfolgte halbquantitativ mit dem *MQuant™ Chromate Test* von *Merck KGaA*. Dabei wird eine Elektrolytprobe mit Schwefelsäure auf pH = 1 eingestellt. In diese Lösung wird ein Indikatorstäbchen mit Diphenylcarbazid eingetaucht, das sich bei Anwesenheit von Chromat violett verfärbt. Die Bestimmung wurde anhand einer Farbskala durchgeführt. Während aller Versuche betrug die Chromat-Konzentration maximal 10 mg l^{-1} ($4,5 \text{ mg l}^{-1}$ Chrom(VI)).

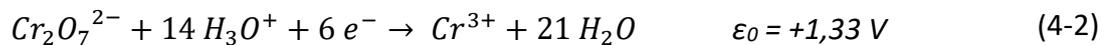
4. Charakterisierung des Abscheideprozesses

4.1. Theorien zum Mechanismus der Chromabscheidung

Sechswertige Chromverbindungen sind starke Oxidationsmittel. Daher kommt es bei Kontakt der Substratoberfläche mit Chrom(VI)-Elektrolyten zur Oxidation des Substratmetalls Me und zur Ausbildung einer Passivschicht (Gleichung 4-1). Die Passivschicht besteht aus einer Mischung von Chrom(III)-oxid und Oxiden des Substratmetalls.

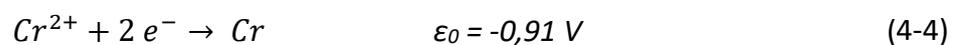
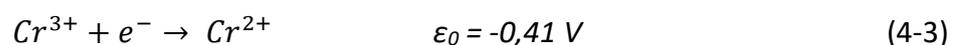


Die Bildung dieser Passivschicht ist die Voraussetzung für alle nachfolgenden Prozesse während der Chromabscheidung. Bei kathodischer Polarisierung findet die Zersetzung der Polychromate zu Dichromat und die Reduktion des Dichromats zu Chrom(III) statt (Gleichung 4-2). Das Standardpotential ϵ_0 dieser Reaktion weist einen stark positiven Wert auf (+1,33 V bei 25 °C), was mit der stark oxidierenden Wirkung von Dichromat gegenüber dem Redoxpaar $2H^+/H_2$ in Verbindung zu bringen ist.



Es kommt zu einer Anreicherung von Chrom(III) und einem Anstieg des pH-Werts im elektrodennahen Bereich. Bei einer kritischen Chrom(III)-Konzentration bzw. einer kritischen Stromdichte bilden die Chromate, Chrom(III)-Ionen und Fremdsäuren einen Hydroxidfilm auf der Oberfläche, den sogenannten Kathodenfilm. Aufbau und Eigenschaften des Kathodenfilmes wurden unter anderem von *Unruh* [70] und *Distelrath-Lübeck* [71] näher beschrieben.

Der Kathodenfilm ist leitfähig für Ionen und Elektronen. Während an der Oberfläche des Films Polychromate zersetzt werden und Dichromat zu Chrom(III) reduziert wird, erfolgt an der Grenzfläche zwischen Kathodenfilm und Substrat die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) und schließlich zu metallischem Chrom (Gleichungen 4-3 und 4-4).



Diese Reaktionen sind begleitet von starker Wasserstoffentwicklung (Gleichung 4-5).



Bei der Abscheidung aus Elektrolyten auf Basis dreiwertigen Chroms finden nach aktuellem Stand der Forschung ebenfalls die zweistufige Reduktion des Chrom(III) nach Gleichungen 4-3 und 4-4 und die Wasserstoffentwicklung nach Gleichung 4-5 statt [69]. Allerdings bildet Chrom(III) in wässriger Lösung einen Hexaquaakomplex mit oktaedrischer Struktur (Abbildung 9), der eine sehr geringe Ligandenaustauschrate aufweist ($2,4 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ bei 25 °C [127]) und im Hinblick auf Ligandenaustauschprozesse kinetisch nahezu inert ist.

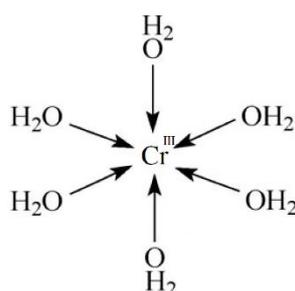
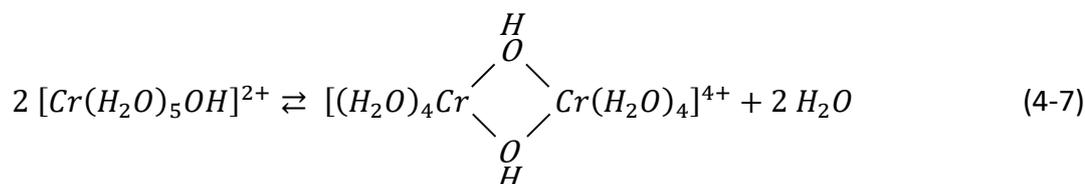
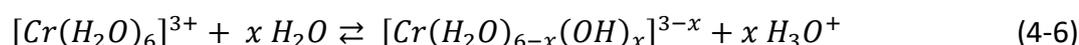


Abbildung 9: Struktur des Chrom(III)-Hexaquaakomplexes. Nach [128].

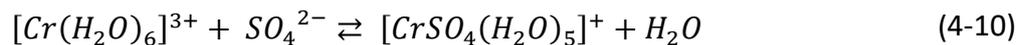
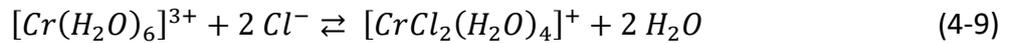
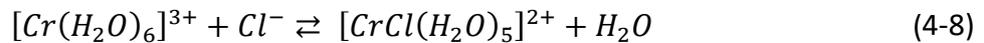
Die Reduktion des Chroms aus diesem Komplex, insbesondere die Reduktion zu metallischem Chrom nach Gleichung 4-4, ist stark gehemmt. Das führt zu einer Stromausbeute von unter 1 % [83]. Durch die starke Wasserstoffentwicklung steigt der pH-Wert im elektrodennahen Bereich, was zur Bildung von Chrom(III)-hydroxiden führt (Gleichung 4-6). Die Chrom(III)-hydroxide können sich durch Kondensation zu langkettigen Verbindungen vernetzen (Gleichung 4-7). Dieser Vorgang, Oolation genannt, findet im schwach sauren pH-Bereich sehr langsam statt und wird durch eine Erhöhung des pH-Wertes beschleunigt [129].



Die polymeren Chrom(III)-hydroxoverbindungen blockieren die Elektrodenoberfläche und haben einen negativen Effekt auf die Stromausbeute und die Ausbildung einer metallischen Chromschicht [130].

Die Kinetik der Chrom(III)-Reduktion kann verbessert werden, indem die Wassermoleküle durch Komplexbildner mit höherer Ligandenaustauschrate ersetzt werden. Bereits schwache anorganische Komplexbildner wie Chlorid oder Sulfat zeigen eine positive Wirkung auf die

Stromausbeute [28]. Bei diesen Komplexen können, je nach Art des Komplexbildners, Temperatur und Konzentration, ein bis zwei Liganden des Hexaquaokomplexes ersetzt werden (Gleichungen 4-8 bis 4-10).



In sulfathaltigen Elektrolyten ist nach den Ergebnissen von *Parry et al.* [53] die Abscheidung metallischer Chromschichten bei Stromausbeuten von 3 % möglich. Andere Autoren [83, 106] konnten hingegen ohne Additive keine metallischen Schichten erzeugen.

Die Wirkung von Carbonsäure-Anionen wie Formiat oder Oxalat als Komplexbildner ist deutlich stärker. Stromausbeuten von bis zu 50 % sind unter Zugabe von Carbonsäuren möglich [107], üblicherweise liegen die Werte zwischen 20 und 30 %. *Zeng et al.* [18, 131] konnten mit DFT-Rechnungen nachvollziehen, dass durch den Austausch einzelner Hydrat-Liganden mit Formiat oder Oxalat die Symmetrie des Hexaquaokomplexes gestört wird und die Bindungslängen zwischen den Liganden und dem Zentralion vergrößert werden. Dabei wird die Ligandenaustauschrate erhöht und sowohl die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) als auch der Reduktionsschritt von Chrom(II) zu metallischem Chrom begünstigt. Nach *Protsenko & Danilov* [81] findet der zweite Reduktionsschritt über eine weitere Zwischenstufe statt. So bildet sich, in Folge des pH-Anstiegs an der Elektrodenoberfläche, aus dem Chrom(II)-Formiat-Komplex zunächst ein Chrom(II)-Formiat-Hydroxokomplex der Form $[Cr^{II}(HCOO)_x(H_2O)_y(OH)]^{1-x}$. Aus dieser Spezies erfolgt die Reduktion zu metallischem Chrom. Die Bildung dieses Hydroxokomplexes wird daher als entscheidend für den Abscheidemechanismus angesehen. *Kuznetsov et al.* [132] und *Phuong et al.* [95] stellten ähnliche Modelle zum Mechanismus der Chrom(III)-Reduktion auf, bezogen aber noch weitere Hydroxospezies als Zwischenstufen oder Nebenprodukte mit ein.

Parallel zu den Reaktionen 4-3 bis 4-5 findet die kathodische Zersetzung der organischen Komplexbildner statt. Der Kohlenstoff der Komplexbildner-Moleküle wird dabei zu elementarem Kohlenstoff reduziert und in die Chromschicht eingebaut, wobei der Reaktionsweg von der verwendeten Substanz abhängt [108]. In einigen Fällen finden auch chemische Abbaureaktionen an der frisch gebildeten Chromoberfläche statt [133]. Der Einbau

von Kohlenstoff kann, je nach Konzentration und Abscheidebedingungen, bis zu 12 m-% betragen [15].

Neben organischen Komplexbildnern werden auch andere organische Substanzen in Chrom(III)-Elektrolyten eingesetzt, um die Stromausbeute und/oder die Schichteigenschaften zu optimieren (siehe Tabelle 1 in Kapitel 2.3.2). Einige dieser Substanzen werden in Kombination mit Carbonsäuren verwendet, um die positive Wirkung von beiden Zusätzen zu nutzen. Dazu zählen unter anderem Polyethylenglykol (PEG), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Thiosalicylsäure und Bis-3-sulfopropyl-disulfid (SPS). Der Wirkmechanismus basiert auf der Adsorption dieser Verbindungen auf der Chromoberfläche während der Abscheidung. Nach *Phuong et al.* [95] inhibieren adsorbierte PEG-Moleküle die Wasserstoffentwicklung, sodass die Stromausbeute erhöht wird. Zugleich wird die Ozeation bzw. Segregation von Chrom(III)-hydroxiden vermieden und die Morphologie der Chromschicht verfeinert [96]. Einen ähnlichen Effekt zeigt PVP [97]. Thiosalicylsäure bewirkt ein feineres Gefüge, einen geringeren Kohlenstoffeinbau, die Abnahme der inneren Spannungen und damit eine geringere Zahl an Rissen. Allerdings verringert sich die Stromausbeute auf 2 % [101]. Durch den Einsatz von SPS kann sowohl eine Steigerung der Stromausbeute als auch eine Verfeinerung des Gefüges erreicht werden [103].

Andere organische Zusätze, insbesondere Saccharin, finden in Chrom(III)-Elektrolyten Anwendung, die keine Carbonsäuren als organische Komplexbildner enthalten. Diese Substanzen werden in vergleichsweise geringer Konzentration eingesetzt (maximal $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, meist unter $0,05 \text{ mol l}^{-1}$), sodass der Einbau von Fremdstoffen in Folge kathodischer Zersetzungsreaktionen geringer ist als bei Carbonsäure-haltigen Systemen, die organische Komplexbildner im Bereich von $0,5$ bis 3 mol l^{-1} enthalten. Bisher wurden nur wenige Arbeiten zur Wirkungsweise dieser Zusätze auf die Chromabscheidung veröffentlicht. *Katirci* [19, 94] erreichte durch den Einsatz von Saccharin eine Erhöhung der Stromausbeute und einen hohen Glanzgrad der Chromschicht. Als Erklärung wurde die Bildung eines Chrom(III)-Saccharin-Komplexes postuliert, ähnlich der Komplexbildung mit Carbonsäuren. Die Ergebnisse aus [19] lassen aber auch den Schluss zu, dass das Saccharin die Wasserstoffentwicklung inhibiert und somit Stromausbeute und Schichtqualität positiv beeinflusst. In diesem Falle wäre der Mechanismus ähnlich zu den bereits vorgestellten Zusätzen Thiosalicylsäure und SPS. *Katirci* untersuchte auch Malonsäure als Zusatz für Chrom(III)-Elektrolyte und stellte einen unterstützenden Effekt auf die Wirkung des Saccharins fest [94]. Auch hier ist die

Wirkungsweise nicht eindeutig zu bestimmen. *Mahdavi et al.* [91] nutzten Malonsäure als Komplexbildner für Chrom(III), setzten allerdings deutlich höhere Konzentrationen ein, sodass ein Vergleich beider Arbeiten schwer ist.

4.2. Methodik

4.2.1. In-situ Mikrogravimetrie

Die elektrochemische Quarzmikrowaage (engl. quartz crystal microbalance, EQCM) besteht aus einem Schwingquarz mit zwei planparallelen Metallelektroden. Die Messmethode beruht auf dem inversen Piezoeffekt, also der gerichteten, reversiblen Verformung eines Kristalls in einem elektrischen Feld [134]. Durch das Anlegen einer Wechselspannung an den Elektroden wird der Quarzkristall in eine Schwingung mit der Resonanzfrequenz f_0 versetzt. Üblicherweise werden Dickenscherschwinger eingesetzt (Abbildung 10).



Abbildung 10: Schematische Darstellung der Dickenscherschwingung eines Quarzes beim Anlegen einer Wechselspannung (Querschnitt).

Wird der Quarz mit einer zusätzlichen Masse beaufschlagt, zum Beispiel durch elektrochemische Abscheidung eines Metalls auf einer der Elektroden, verschiebt sich die Resonanzfrequenz f_0 zu geringeren Werten (Abbildung 11). Zudem kann, in Abhängigkeit der Schichteigenschaften, die Dämpfung w zunehmen. Während die Frequenzverschiebung ein Maß für die Massenänderung ist, lässt die Dämpfung Rückschlüsse auf die viskoelastischen Eigenschaften und die Oberflächenbeschaffenheit der Schichten zu [135]. Die Dämpfung kann sowohl als Halbwertsbreite der Signalantwort aufgefasst werden (Abbildung 11, Einheit Hz) als auch als Realteil der Impedanz des Schwingquarzes (Einheit Ω).

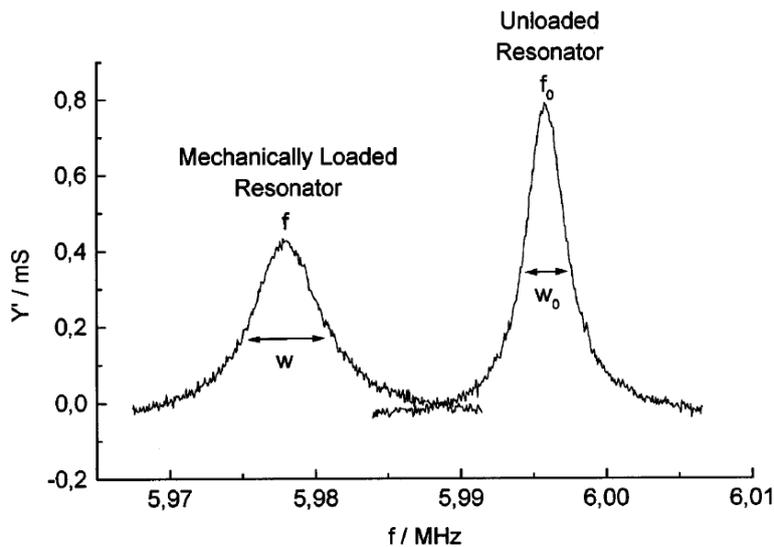


Abbildung 11: Signalantwort für je einen beladenen und ein unbeladenen Schwingquarz mit einer Resonanzfrequenz von 6 MHz. Dargestellt ist der Realteil der Admittanz Y' über der Frequenz f [135].

Den Zusammenhang zwischen Frequenzänderung Δf und flächenbezogener Massenänderung $\Delta m/A$ beschreibt die *Sauerbrey*-Gleichung [136] (Gleichung 4-11).

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_Q \cdot \rho_Q}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (4-11)$$

f_0 entspricht der Resonanzfrequenz des unbeladenen Quarzes, μ_Q dem Schermodul und ρ_Q der Massendichte des Quarzes. Dieser Zusammenhang gilt für eine relative Frequenzänderung $\Delta f/f$ kleiner 0,02 und näherungsweise gleiche akustische Eigenschaften von beladenem und unbeladenem Quarz. Die Schichten müssen daher möglichst kompakt sein, eine geringe Schichtdicke und einen hohen Schermodul aufweisen [137]. Diese Bedingungen wurden in den in dieser Arbeit vorgestellten Versuchen eingehalten.

Für die Versuche wurden Schwingquarze von *Fil-Tech* mit einer Resonanzfrequenz von 5 MHz (AT-Schnitt, Durchmesser 1", Abbildung 12a) und ein *SRS QCM 100* Oszillatorsystem verwendet. Die Halterung des Quarzes (Abbildung 12b) erlaubte einen Einsatz der Quarzmikrowaage für Versuche im Becherglas mit einem Elektrolytvolumen von 250 ml, wobei der Quarz senkrecht in der Lösung stand. Als Elektrodenmaterial diente Gold mit einer Chromschicht als Haftvermittler. Eine Fläche von 1,45 cm² stand in Kontakt mit der Lösung. Die Quarze wurden zunächst mit 2 μm Glanznickel (*Elpelyt GS 6*, Tabelle 5) bei 5 A dm⁻² für 2 min beschichtet. Die Versuche zur Chromabscheidung wurden in einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt, mit dem Quarz als Arbeitselektrode, eine gesättigten Kalomel-Elektrolyte (SCE) als Referenzelektrode und einer MMO-Anode als Gegenelektrode. Während

der Versuche wurde der Elektrolyt mit einem Magnetrührer bei einer Drehzahl von 200 min^{-1} bewegt.

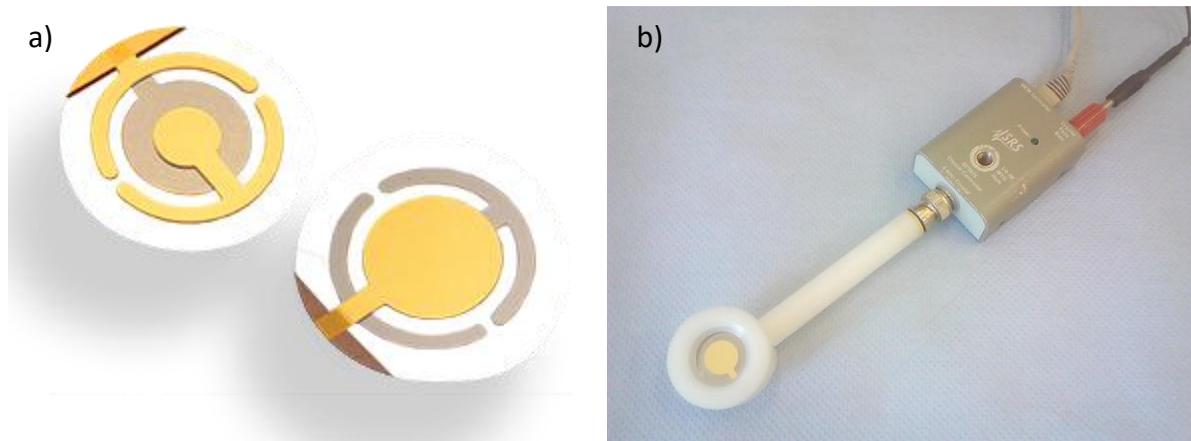


Abbildung 12: a) Die für die EQCM-Versuche verwendeten 5 MHz-Schwingquarze von *Fil-Tech* (Rück- und Vorderseite) [138]; b) Der Halter der *SRS QCM 100* mit montiertem Quarz.

4.2.2. Bestimmung des oberflächennahen pH-Wertes

Aufgrund der starken Wasserstoffentwicklung bei der Chromabscheidung ist ein starker Anstieg des pH-Wertes im elektrodennahen Bereich, insbesondere innerhalb der Diffusionsschicht, zu erwarten. Außerhalb der Diffusionsschicht, also im Abstand von einigen Hundert Mikrometern, findet aufgrund von Konvektion ein Angleich des pH-Wertes an den Wert der restlichen Lösung statt [139]. Zur in-situ Messung des oberflächennahen pH-Wertes werden unterschiedliche Methoden vorgeschlagen, darunter die Entnahme kleiner Elektrolytmengen, die Einführung von Mikroelektroden in die Diffusionsschicht [140], der Einsatz von Farbindikatoren [141] und die Messung an rotierenden Ring-Scheiben-Elektroden [142]. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau (Abbildung 13) basiert auf den Methoden von *Deligianni & Romankiw* [143] und *Ji et al.* [144].

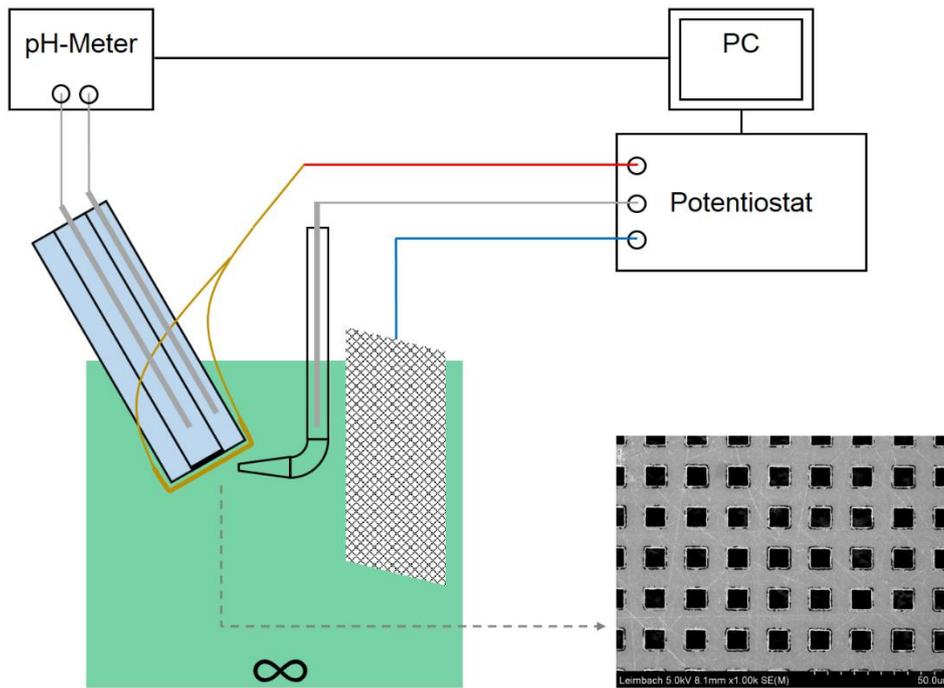


Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Messung des oberflächennahen pH-Wertes mit einer REM-Aufnahme des Nickelnetzes.

Der Versuchsaufbau bestand aus einer pH-Elektrode mit flachem Sensorkopf und interner Referenz (*Mettler Toledo InLab® Surface pH*). An deren Stirnseite wurde ein Nickelnetz mit einer Maschenweite von $7,5 \mu\text{m}$ und einer Dicke von $5 \mu\text{m}$ befestigt. Dieses Netz diente als Arbeitselektrode. In Folge der Kathodenreaktionen bildet sich die Diffusionsschicht an der Vorderseite und in den Maschen des Netzes aus. Dadurch ist eine Messung des oberflächennahen pH-Wertes durch die Maschen an der dahinterliegenden Membran der pH-Elektrode möglich (Abbildung 14). Obwohl die Geometrien der Quarzmikrowaage und des Metallnetzes unterschiedlich sind, können die Bedingungen für den Massetransport als ähnlich angenommen werden, da der Massetransport nahe der elektroaktiven Oberfläche hauptsächlich durch die Wasserstoffentwicklung bestimmt wird.

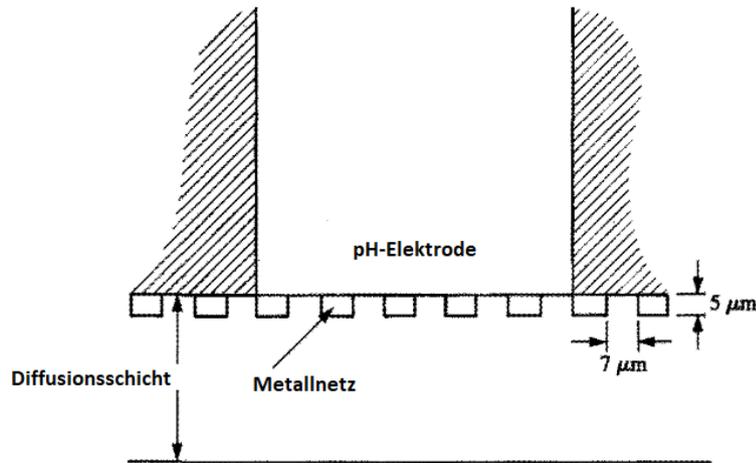


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Kombination aus pH-Elektrode und Metallnetz zur Messung des oberflächennahen pH-Wertes nach *Deligianni & Romankiw* [143].

Zu Beginn der Versuche wurde das Nickelnetz in 10 %-iger Schwefelsäure aktiviert und unter einem Winkel von 30° zum Lot in ein Becherglas mit 500 ml Elektrolyt eingehängt. Der Elektrolyt wurde mit einem Magnetrührer bei einer Drehzahl von 200 min^{-1} bewegt. Zusätzlich wurde die Elektrode einer linearen Bewegung unterzogen (6 cm s^{-1} auf 5 cm). Beides diente der besseren Entfernung von Wasserstoffblasen. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) und als Gegenelektrode eine MMO-Anode der Marke *De Nora GreenChrome*[®].

4.2.3. Volumetrische Bestimmung von Wasserstoff

Zur Bestimmung der Stromdichten der Teilreaktionen wurde, ergänzend zu den Messungen mit der EQCM, eine volumetrische Bestimmung des gebildeten Wasserstoffs durchgeführt. Der dazu verwendete Messaufbau (Abbildung 15) bestand aus einer Gasbürette (Volumen 100 ml, Teilung 0,2 ml) mit je einem Dreiwegehahn am oberen und unteren Ende. Die Gasbürette besaß damit vier Anschlüsse (Nr. 1 bis 4). Anschluss 1 war mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Anschluss 2 erlaubte die Belüftung der Gasbürette. Anschluss 3 war über einen Schlauch mit einem Trichter verbunden. Dieser Trichter wurde in den Elektrolyten im Becherglas über die Position der Kathode eingetaucht, sodass sich der an der Kathode bildende Wasserstoff unter dem Trichter sammeln konnte und in die Gasbürette geleitet wurde. Um die Kathode möglichst optimal unter dem Trichter zu positionieren, wurde das Blech über einen S-förmigen Draht am Rand des Becherglases befestigt, der auch der Kontaktierung diente. Anschluss 4 wurde mit einem U-förmigen Schlauch verbunden, der für den Druckausgleich am Ende der Messung verwendet wurde.

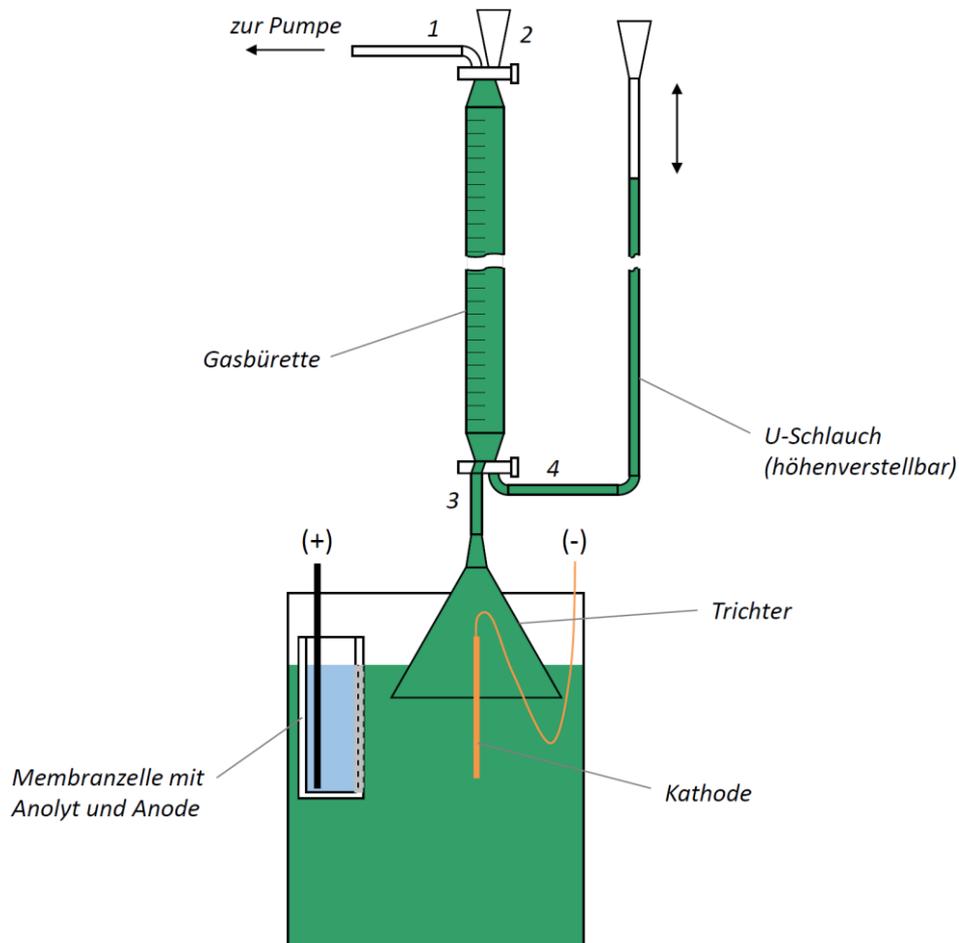


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur volumetrischen Bestimmung des bei der Chromabscheidung entstehenden Wasserstoffs. Die Darstellung entspricht dem Zustand unmittelbar vor Beginn einer Messung (Gasbürette und U-Schlauch sind mit Elektrolyt gefüllt).

Zu Beginn der Messung wurden Gasbürette und U-Schlauch mit Elektrolyt gefüllt. Nach Ende der Messung und dem Ausgleich von Temperatur und Innendruck des Gases mit der Umgebung wurde der Wert für das Gasvolumen abgelesen. Der Druckausgleich wurde dabei über den U-Schlauch realisiert. Eine detaillierte Beschreibung des Ablaufs der Bestimmung ist in Anhang A2 aufgeführt. Bei der Berechnung der Stoffmengenänderung des Wasserstoffes Δn_{H_2} muss berücksichtigt werden, dass die gemessene Änderung des Gasvolumens ΔV einer Mischung aus Wasserstoff und Wasserdampf entspricht. Die Berechnung erfolgt nach der allgemeinen Gasgleichung anhand des Partialdrucks (Gleichung 4-12).

$$\Delta n_{H_2} = \Delta V \cdot \frac{p_{H_2}}{R \cdot T} = \Delta V \cdot \frac{p - p_{H_2O}}{R \cdot T} \quad (4-12)$$

Dabei ist p_{H_2} der Partialdruck des Wasserstoffes, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, p der Gesamtdruck und p_{H_2O} der Partialdruck des Wasserdampfes. Der Partialdruck des Wasserdampfes lässt anhand von tabellierten Werten bestimmen [145]. Für

den Dampfdruck des Elektrolyten wird dabei näherungsweise der Dampfdruck von reinem Wasser angesetzt. Basierend auf der Gleichung von *Clausius* und *Clapeyron* wurde für den Bereich zwischen 20 und 30 °C eine Näherungsgleichung aufgestellt (Gleichung 4-13, mit p_{H_2O} in hPa und T in K).

$$\lg(p_{H_2O}) = 9,22 - \frac{2300}{T} \quad (4-13)$$

Für die Versuche wurde ein Elektrolytvolumen von 2,4 l verwendet. Zwischen den Messungen wurde der Elektrolyt gerührt, um eine gleichmäßige Temperierung zu erreichen. Die Rührung wurde während der Bestimmung unterbrochen, damit möglichst keine Verwirbelung der Wasserstoffblasen auftritt. Durch die Verwendung einer einfachen MMO-Elektrode als Anode bestand die Gefahr der Verfälschung der Wasserstoff-Bestimmung, da auch der anodisch erzeugte Sauerstoff teilweise in die Bürette aufsteigt. Daher wurde der Anodenraum durch eine Membranzelle vom restlichen Elektrolyten getrennt. Dabei wurde eine Kationenaustauschermembran Typ *N-350/H+* von *Du Pont* verwendet. Als Anode diente platinisiertes Titan und als Anolyt eine Lösung mit 90 g l⁻¹ Borsäure und 190 g l⁻¹ Natriumsulfat (80 ml).

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades der Wasserstoff-Bestimmung wurden zunächst Vorversuche mit einem chromfreien Elektrolyten durchgeführt. Dieser enthielt 90 g l⁻¹ Borsäure, 190 g l⁻¹ Natriumsulfat und 0,2 g l⁻¹ Natriumdodecylsulfat. Als Kathode wurde platinisiertes Titan verwendet. Die Messung ergaben einen Wirkungsgrad von (98 ± 1) %. Eine signifikante Abhängigkeit von der Stromdichte war nicht erkennbar. Der Wert wurde als Korrekturfaktor bei den nachfolgenden Bestimmungen berücksichtigt.

Bei den Versuchen in Chrom(III)-Elektrolyten diente vernickeltes Messingblech mit einer aktiven Fläche von 5 x 5 cm² als Kathode (Abbildung 16). Nach jeweils vier Messungen wurde die abgeschiedene Chromschicht in 18 %-iger Salzsäure entfernt und die Elektrode frisch vernickelt. Die Bestimmungen wurden unter Variation der Stromdichte durchgeführt, wobei die Abscheidezeit so angepasst wurde, dass die geflossene Ladung 375 C betrug. Bei reiner Wasserstoffentwicklung entspricht diese Ladung, je nach Temperatur und Druck, einem Gasvolumen ΔV von etwa 50 ml. Zur Auswertung wurde der Mittelwert aus drei Einzelbestimmungen aufgetragen. Messungenauigkeiten entstehen bei dieser Methode durch die Positionierung der Kathode im Bad, die vor und nach der Entnahme aus dem Elektrolyten leicht unterschiedlich ist. Weitere Ungenauigkeiten können beim Ablesen des Gasvolumens

durch Schaumbildung innerhalb der Gasbürette auftreten und bei der Messung von Strom und Abscheidezeit.

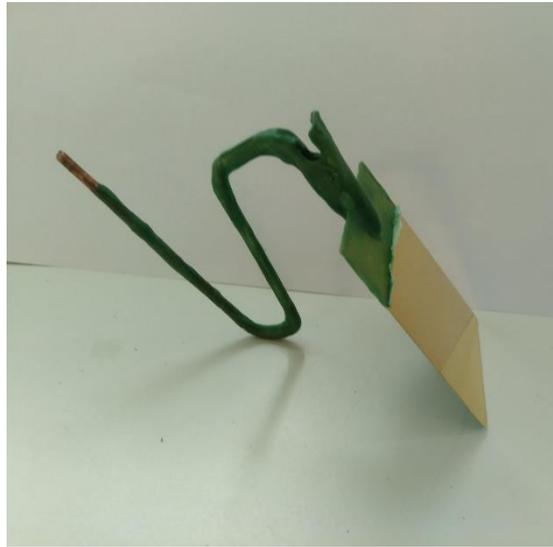


Abbildung 16: Messing-Kathode mit S-förmiger Kontaktierung für die volumetrische Bestimmung des bei der Chromabscheidung entstehenden Wasserstoffes.

4.3. Einfluss von Additiven auf Stromausbeute und Abscheiderate

Mit der EQCM wurden Masse-Zeit-Kurven für Abscheidung aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) bei $2,5 \text{ A dm}^{-2}$ aufgenommen, jeweils ohne weitere Zusätze und nach der Zugabe von $1,5 \text{ g l}^{-1}$ ($8,2 \text{ mmol l}^{-1}$) Saccharin (Abbildung 17). Beide Kurven zeigen einen nahezu konstanten Anstieg über einen Zeitraum von 20 min, was auf gleichbleibende Werte für Stromausbeute und Abscheiderate schließen lässt. Ein Rückgang der Stromausbeute in Folge von zeitlich zunehmender Hydroxidbildung und Oletation wurde nicht beobachtet. Durch die Zugabe von Saccharin konnten Stromausbeute und Abscheiderate deutlich erhöht werden. Abbildung 17 zeigt neben der zeitlichen Abhängigkeit auch die Massenzunahme als Funktion der Ladungsmenge. Der Kurvenanstieg beträgt $(3,6 \pm 0,1) \mu\text{g C}^{-1}$ für 0 g l^{-1} und $(14,8 \pm 0,1) \mu\text{g C}^{-1}$ für $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin. Die Zugabe von Saccharin bewirkt also eine etwa vierfach höhere Massenzunahme pro Ladungseinheit. Der nach dem Faradayschen Gesetz berechnete Kurvenanstieg für eine Stromausbeute von 100 % liegt mit $180 \mu\text{g C}^{-1}$ mehr als eine Größenordnung höher als die gemessenen Werte.

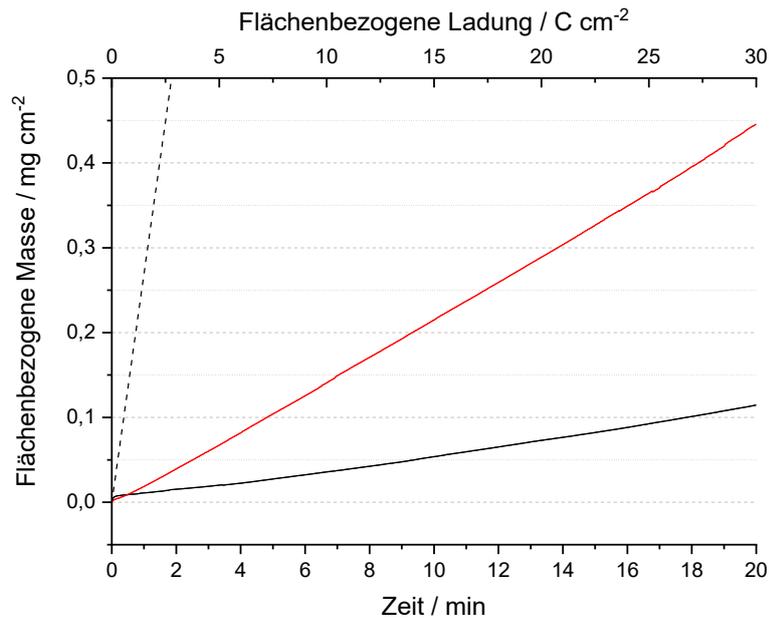


Abbildung 17: Abgeschiedene Masse über Zeit und Ladung für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (schwarz) und mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin (rot) bei 2,5 A dm⁻², gemessen mit der EQCM. Die gestrichelte Kurve entspricht dem berechneten Verlauf für eine Stromausbeute von 100 %.

Die Dämpfung des Schwingquarzes (Abbildung 18) ändert sich bei dem Elektrolyten ohne Saccharin nur geringfügig, da nur wenig Metall abgeschieden und das Schwingungsverhalten kaum beeinflusst wird. Bei dem Elektrolyten mit Saccharin ändert sich die Dämpfung zunächst ebenfalls nicht. Ab einem Zeitpunkt von 4 min ist jedoch eine stetige Zunahme zu beobachten. Dieser Anstieg ist auf das Wachstum der Metallschicht zurückzuführen, verbunden mit einer leichten Zunahme der Rauheit. Nach 16 min beginnt der Kurvenverlauf zunehmend unregelmäßig zu werden, vermutlich aufgrund der Bildung von Rissen.

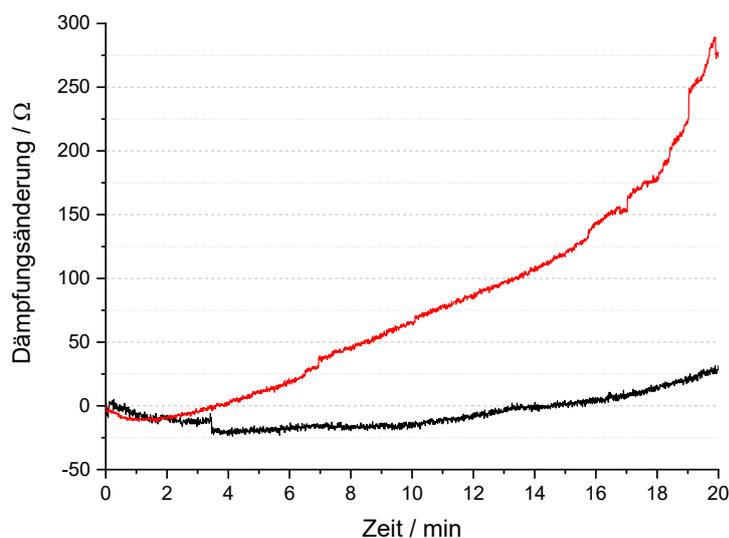


Abbildung 18: Dämpfungsänderung der EQCM über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (schwarz) und mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin (rot) bei 2,5 A dm⁻².

Bei beiden Messungen fällt das Kathodenpotential innerhalb der ersten 10 Sekunden ab (Abbildung 19). Dieser Bereich entspricht der anfänglichen Keimbildung von Chrom auf Nickel und ist bei dem Elektrolyten mit Saccharin weniger stark ausgeprägt als bei dem Elektrolyten ohne Saccharin. Demnach ist bei der Anwesenheit von Saccharin die Keimbildung weniger stark ausgeprägt und das Keimwachstum dominiert, sodass schneller eine geschlossene Schicht entsteht. Der Kurvenverlauf ist allerdings auch durch die Wasserstoffentwicklung beeinflusst und eignet sich daher nur bedingt für Schlussfolgerungen auf das Keimwachstum. Ein weiterführende Diskussion der Schichtbildungsprozesse in Chrom(III)-Elektrolyten folgt in Kapitel 5.3. Während des Metallwachstums wird das Potential positiver und erreicht einen konstanten Wert von -1,31 V bzw. -1,52 V vs. SCE. Die Potentialdifferenz zwischen den Messungen mit und ohne Zugabe von Saccharin beträgt etwa -0,2 V. Saccharin bewirkt also einen signifikanten Anstieg der Elektrodenpolarisation während der Chromabscheidung.

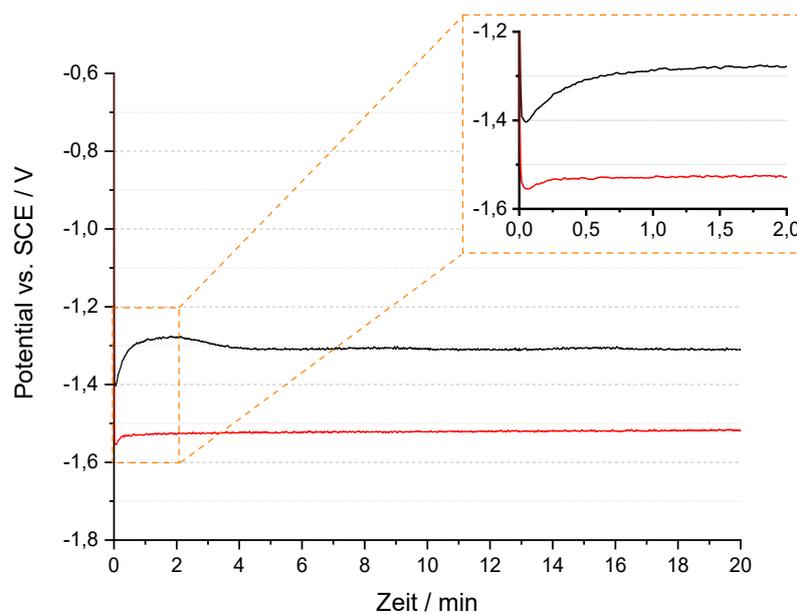


Abbildung 19: Potentialverlauf für die Abscheidungen im Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (schwarz) und mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin (rot) bei 2,5 A dm⁻².

Anhand der Masse-Zeit-Kurven können die Stromausbeute η und die Abscheiderate v für ein Zeitintervall Δt nach Gleichungen 4-14 und 4-15 berechnet werden.

$$\eta = \frac{\Delta m}{\Delta m^*} = \frac{\Delta m}{A} \cdot \frac{n_e \cdot F}{\Delta t \cdot j \cdot M} \quad (4-14)$$

$$v = \frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{\Delta m}{A} \cdot \frac{1}{\Delta t \cdot \rho} \quad (4-15)$$

Dabei ist Δm^* die theoretische Massenänderung nach dem *Faradayschen* Gesetz, n_e die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, j die Stromdichte, M die molare Masse und ρ die Massendichte von Chrom. Die Werte von Stromausbeute und Abscheiderate wurden bei verschiedenen Konzentrationen an Saccharin für eine Abscheidedauer von 16 min berechnet (Abbildung 20). Die zugehörigen Masse-Zeit- und Dämpfungskurven sind in Anhang A4 hinterlegt. Nach der Zugabe von Saccharin zum Elektrolyten steigen sowohl Stromausbeute als auch Abscheiderate von 2,0 % und 7,7 nm min⁻¹ bei einer Konzentration von 0 g l⁻¹ auf 8,1 % bzw. 30 nm min⁻¹ bei 1,5 g l⁻¹ an. Bei höheren Saccharin-Konzentrationen sinken Stromausbeute und Abscheiderate wieder auf Werte ab, die noch niedriger sind als die Ausgangswerte bei 0 g l⁻¹ (1,0 % bzw. 3,8 nm min⁻¹ bei 5,4 g l⁻¹). Mit steigendem Saccharingehalt nimmt auch die relative Messwert-Unsicherheit zu (± 67 % bei 5,4 g l⁻¹), da die Masse-Zeit-Kurven zunehmend von einem linearen Verlauf abweichen (siehe Abbildung A3 in Anhang A5). Demnach unterstützt Saccharin zunächst die Chromabscheidung, zeigt aber bei einer Konzentration größer 2 g l⁻¹ eine Inhibition des Abscheideprozesses. Neben zeitlichen Änderungen des Kurvenlaufs aufgrund elektrochemischer Prozesse müssen beim Vergleich der Werte auch Schwankungen in den Konzentrationen und hydrodynamische Einflüsse (Position der EQCM im Becherglas) als Fehlerquellen berücksichtigt werden.

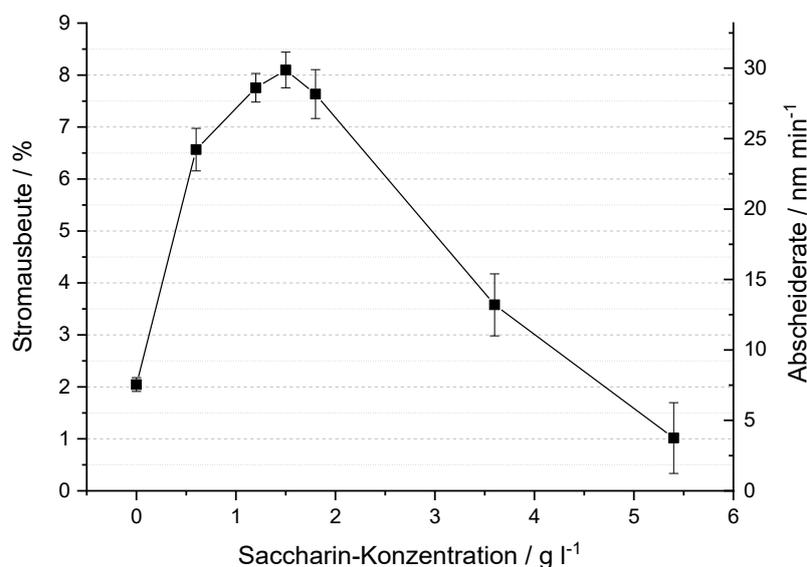


Abbildung 20: Stromausbeute und Abscheiderate als Funktion der Saccharin-Konzentration für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) bei 2,5 A dm⁻².

Neben Saccharin wurden auch die Wirkung von Natriumallylsulfonat (ALS, als *Golpanol*[®] ALS von BASF), 2-(Methoxycarbonyl)benzensulfonamid (MOC-BSA) und ortho-Toluensulfonamid

(o-TSA) auf die Abscheiderate des Chrom(III)-Modellelektrolyten untersucht (Abbildung 21). Der Einsatz von ALS (Struktur in Abbildung 22b) für Chrom(III)-Elektrolyte im dekorativen Bereich wurde bereits von *Gianelos* [102] vorgeschlagen. Dabei diene das Additiv vorrangig der Vermeidung dunkler Bereiche und der Verbesserung der Deckfähigkeit. Allerdings wurden vergleichsweise hohe Konzentrationen eingesetzt (0,5 bis 2 g l⁻¹). Für das hier vorgestellte System wurde eine Konzentration von 0,125 g l⁻¹ (0,9 mmol l⁻¹) als Optimum in Bezug auf Stromausbeute und Abscheiderate ermittelt. 7,4 % bzw. 28 nm min⁻¹ konnten nach 13 min erreicht werden. Bei höheren ALS-Konzentrationen und längeren Abscheidezeiten nehmen die inneren Spannungen stark zu und es treten Probleme mit der Haftung zwischen Goldelektrode und Quarz auf, was an den Sprüngen des EQCM-Signals erkennbar ist.

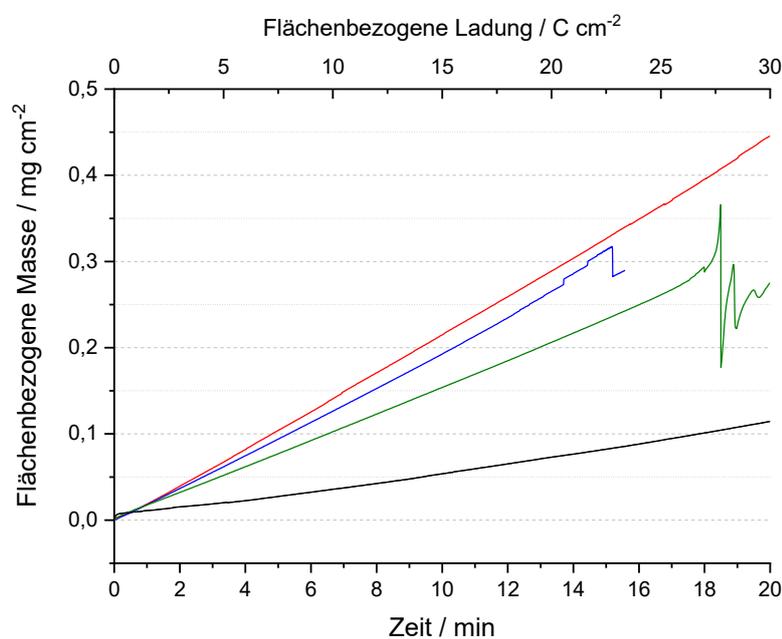


Abbildung 21: Abgeschiedene Masse über Zeit und Ladung für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2), jeweils ohne Zusätze (schwarz), mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin (rot), 0,125 g l⁻¹ Natriumallylsulfonat (ALS, blau) und 1,76 g l⁻¹ 2-(Methoxycarbonyl)benzensulfonamid (MOC-BSA, grün) bei 2,5 A dm⁻², gemessen mit der EQCM.

MOC-BSA (Struktur in Abbildung 22c) ist ein Zwischenprodukt der Synthese von Saccharin nach dem *Maumee*-Verfahren [146] und weist daher strukturelle Ähnlichkeiten zu Saccharin auf. Bei einer Konzentration von 1,76 g l⁻¹ (8,2 mmol l⁻¹), der gleichen molaren Konzentration wie 1,5 g l⁻¹ Saccharin, konnte eine stabile Abscheidung über 17 min erreicht werden (Abbildung 21). Danach treten auch hier Haftungsprobleme zwischen Goldelektrode und Quarz auf. Eine Stromausbeute von 5,8 % und eine Abscheiderate von 22 nm min⁻¹ wurde erreicht. Beim Einsatz von o-TSA (Struktur in Abbildung 22d), einem Zwischenprodukt der

Synthese von Saccharin nach dem *Remsen-Fahlberg*-Verfahren [146], entstehen dagegen bei gleicher molarer Konzentration nur pulvrige Abscheidungen.

Sowohl Saccharin als auch ALS und MOC-BSA zeigen anhand der Messungen eine positive Wirkung auf die Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten. Alle drei Verbindungen weisen delokalisierte π -Elektronen in ihren Molekülstrukturen auf, in Form von Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff (C=C, C=O) oder aromatischen Bindungen, und sulfonisch gebundenen Schwefels (Abbildung 22). Die delokalisierten π -Elektronen lassen auf eine Adsorption an der aktiven Metalloberfläche während der Abscheidung schließen, ähnlich der Wirkung in Nickelelektrolyten [23]. Davon abgesehen haben die Substanzen jedoch wenig Gemeinsamkeiten in ihren chemischen Eigenschaften. o-TSA wiederum eignet sich trotz der strukturellen Ähnlichkeiten zu Saccharin und MOC-BSA nicht als Zusatz für Chrom(III)-Elektrolyte. Die Molekülstruktur kann also nicht allein zur Erklärung ihrer Wirkung auf die Chromabscheidung herangezogen werden.

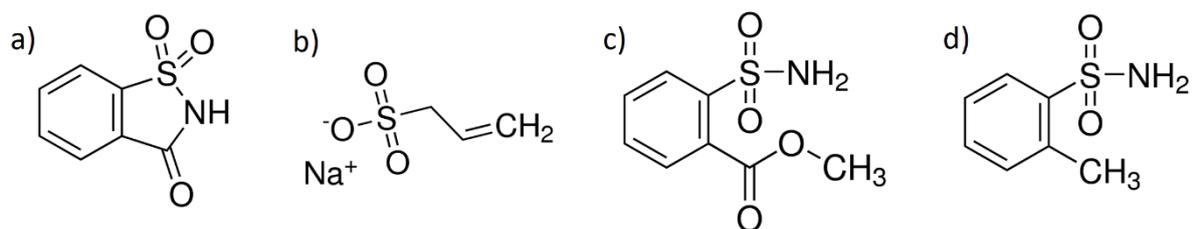


Abbildung 22: Strukturformeln von a) Saccharin, b) Natriumallylsulfonat (ALS), c) 2-(Methoxycarbonyl)benzonsulfonamid (MOC-BSA) und d) ortho-Toluensulfonamid (o-TSA).

Da Saccharin die besten Ergebnisse gezeigt hat und die zudem größte Relevanz für industrielle Anwendungen aufweist, wurde es für alle nachfolgenden Abscheideversuche verwendet.

4.4. Einfluss der Stromdichte auf Stromausbeute und Abscheiderate

Weitere EQCM-Experimente wurden bei einem Saccharin-Gehalt von $1,5 \text{ g l}^{-1}$ unter Variation der Stromdichte durchgeführt. Stromausbeute und Abscheiderate wurden nach Gleichungen 4-14 und 4-15 berechnet für eine Abscheidedauer von 7 min (Abbildung 23). Die zugehörigen Masse-Zeit-Kurven sind in Anhang A4 hinterlegt. Bei einer Stromdichte von 1 A dm^{-2} beträgt die Stromausbeute 1 % und steigt zwischen $1,75$ und $2,5 \text{ A dm}^{-2}$ stark an. Bei 1 A dm^{-2} die relative Unsicherheit der Messwerte am höchsten ($\pm 62 \%$), da sich noch keine geschlossenen Schichten bilden. Nachdem bei $2,5 \text{ A dm}^{-2}$ ein Maximum von 8 % erreicht wurde, nimmt die Stromausbeute bei höheren Stromdichten wieder ab. Der Trend ist qualitativ gleich für die Abscheiderate, aber der Maximalwert ist auf 5 A dm^{-2} verschoben. Es werden 46 nm min^{-1}

erreicht. Anhand der Werte lässt sich ein ungefährer Arbeitsbereich für die Chromabscheidung von 2 bis 8 A dm⁻² ableiten.

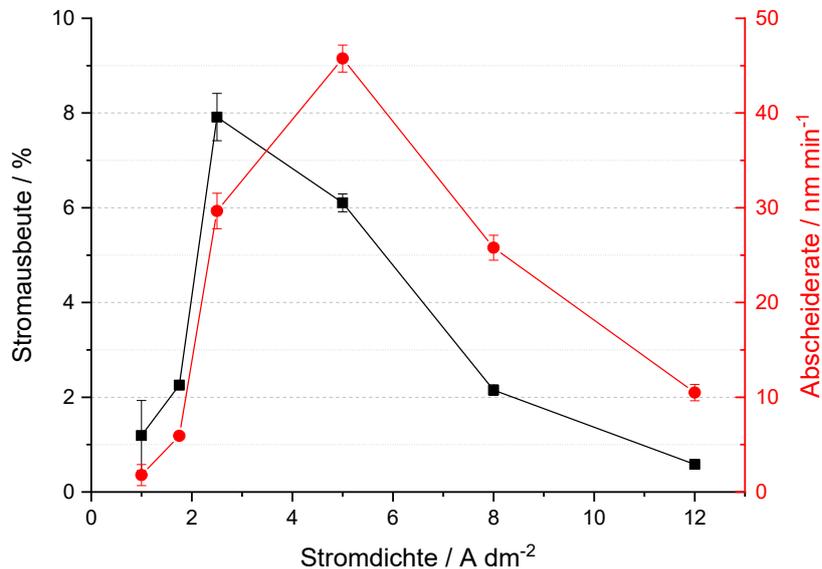


Abbildung 23: Stromausbeute und Abscheiderate als Funktion der Stromdichte für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Saccharin-Konzentration von 1,5 g l⁻¹.

Zur Charakterisierung des Reduktionsprozesses von Chrom wurde zyklische Voltammetrie angewendet. Die Messungen wurden im Chromelektrolyten mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin an Nickel durchgeführt, gemessen zwischen dem Ruhepotential und -2,0 V gegen SCE bei den gleichen hydrodynamischen Bedingungen wie bei den EQCM-Experimenten (Abbildung 24). Beim Scan in kathodische Richtung ist die Stromdichte aufgrund der Kristallisationsüberspannung, die bei der Keimbildung von Chrom auf Nickel auftritt, bis zu einem Potential von -1,4 V vergleichsweise gering (< 0,5 A dm⁻²). Unterhalb von -1,4 V nimmt die Stromdichte stark zu, da sowohl die Chromabscheidung als auch die Wasserstoffentwicklung einsetzen. Beim Scan in anodische Richtung finden die Reaktionen auf dem bereits abgeschiedenen aktiven Chrom statt. Die Kurve des Reverse-Scans weist zwei Änderungen der Steigung bei -1,4 und -1,1 V gegenüber SCE auf, was 2,0 und 0,2 A dm⁻² entspricht. Im Potentialbereich zwischen -1,4 und -1,1 V (Abschnitt A in Abbildung 24) tritt die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) gemäß Gleichung 4-3 auf. Die Reduktion von Chrom(II) zu metallischem Chrom nach Gleichung 4-4 findet vorwiegend bei Potentialen unterhalb von -1,4 V statt (Abschnitt B). Dies erklärt die geringen Werte für Stromausbeute und Abscheiderate bei Stromdichten kleiner 2 A dm⁻². In beiden Regionen überlagern sich die Reduktionsreaktionen von Chrom mit der Wasserstoffentwicklung nach Gleichung 4-5.

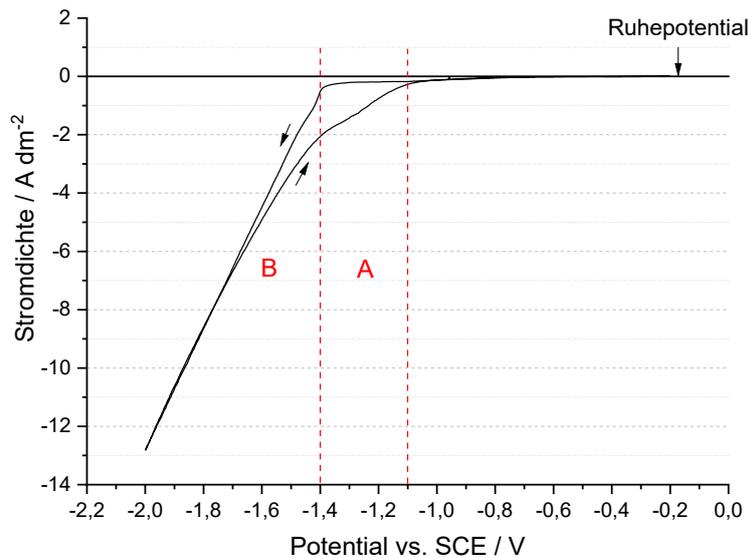


Abbildung 24: Zyklisches Voltammogramm an Nickel im Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Saccharin-Konzentration von $1,5 \text{ g l}^{-1}$ (Potentialvorschubgeschwindigkeit 5 mV/s). Im Bereich A findet die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) statt, im Bereich B setzt die Reduktion zu metallischem Chrom ein.

Für ein besseres Verständnis des Rückgangs von Stromausbeute und Abscheiderate bei hohen Stromdichten wurden pH-Änderungen in der Nähe der Oberfläche der Arbeitselektrode untersucht (Abbildung 25). Die Messung begann beim Ruhepotential für 5 min, gefolgt von 10 min konstantem kathodischem Strom und 10 min Ruhepotential danach. Beim Einschalten des Stroms ist ein steiler Anstieg des pH-Wertes zu beobachten, der auf den Verbrauch von Protonen aufgrund der Wasserstoffentwicklung zurückzuführen ist. Während des kathodischen Stroms bleibt der pH-Wert ungefähr konstant, abgesehen von einem Rauschen, das durch die Bildung von Wasserstoffblasen verursacht wird. Der oberflächennahe pH-Wert während der Abscheidung reicht von etwa 3,8 bei einer Stromdichte von 1 A dm^{-2} bis 6,8 bei 12 A dm^{-2} . Borsäure wirkt normalerweise bei einem pH-Wert von etwa 5 als Puffer. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit der Borsäure kann die Pufferkapazität nicht weiter erhöht werden. Nach Abschalten des Stromes sinkt der oberflächennahe pH-Wert ab und nähert sich durch Konzentrationsausgleich wieder dem pH-Wert der Lösung an.

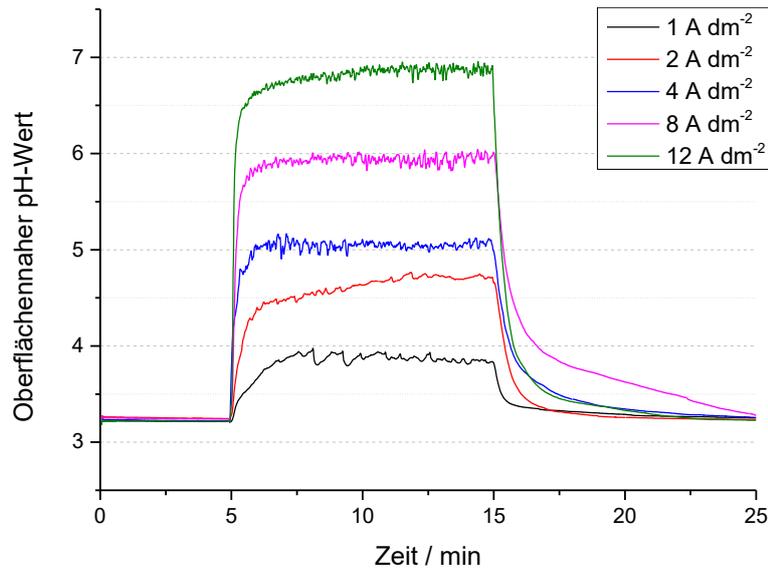
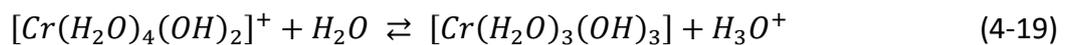
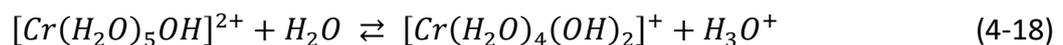
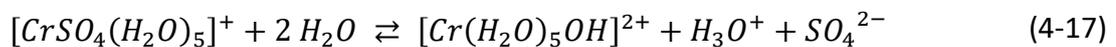
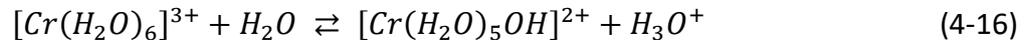
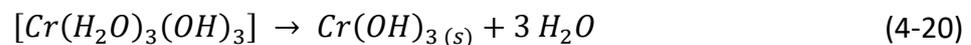


Abbildung 25: Oberflächennaher pH-Wert über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Saccharin-Konzentration von $1,5 \text{ g l}^{-1}$ unter Variation der Stromdichte. Das Ein- und Ausschalten des kathodischen Stromes erfolgte bei 5 bzw. 15 min.

Infolge des pH-Wert-Anstieges bilden sich Chrom(III)-hydroxide im kathodennahen Bereich, wobei die Reaktion schrittweise stattfindet (Gleichungen 4-16 bis 4-19).



Der Trihydroxokomplex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ist wässriger Lösung instabil, sodass spontan die feste Verbindung $\text{Cr}(\text{OH})_3 (s)$ entsteht [147] (Gleichung 4-20).



Anhand der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen wurde mit dem Simulationsprogramm *HySS* (*Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Version 4.0.31*) die Speziesverteilung berechnet (Abbildung 26). Die Bildungskonstanten der Chrom(III)-hydroxokomplexe wurden der Veröffentlichung von *Hiroishi et al.* [148] entnommen und für eine Temperatur von $55 \text{ }^\circ\text{C}$ interpoliert. Die Bildungskonstanten der Chrom(III)-sulfatokomplexe und das Löslichkeitsprodukt des festen Chrom(III)-hydroxids wurden von *Vinokurov et al.* [149] bzw. *Brown & Ekberg* [150] übernommen (Werte siehe

Anhang A3). Längerkettige Hydroxoverbindungen wurden nicht einbezogen, da die Kondensationsreaktionen (Gleichung 4-7) in diesem pH-Bereich nur sehr langsam stattfinden [93, 129] und die gemessenen Masse-Zeit-Kurven nicht auf eine Oeleation bei längeren Abscheidezeiten hindeuten.

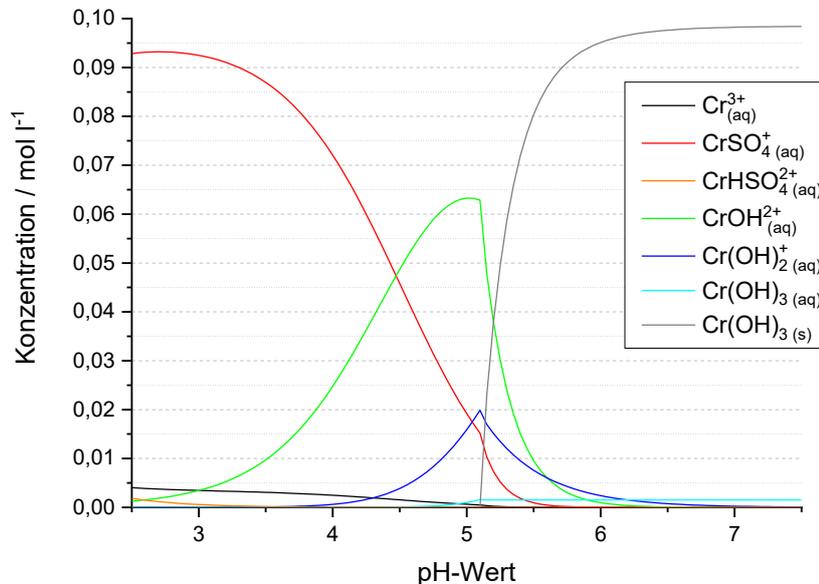


Abbildung 26: Konzentrationsverteilung der Chrom(III)-Spezies über dem pH-Wert für den Chrom(III)-Modellelektrolyten, berechnet mit dem Simulationsprogramm HySS. Zur vereinfachten Darstellung werden die Hydrat-Liganden in den Formeln durch das Kürzel (aq) repräsentiert.

Im Ausgangszustand der Lösung, also einem pH-Wert von 3,2, liegt neben dem Sulfatokomplex und Aquakomplex auch der Monohydroxokomplex von Chrom(III) vor. Die Konzentration des Mono- und Dihydroxokomplexes nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Der instabile Trihydroxokomplex liegt nur in sehr geringen Konzentrationen vor ($< 2 \text{ mmol l}^{-1}$). Ab einem pH-Wert von 5,1 beginnt sich $\text{Cr(OH)}_3(s)$ zu bilden. Bei neutralem pH-Wert sind 98 % des Chroms in dieser Verbindung gebunden und nicht mehr in Lösung vorhanden. Das Chrom(III) steht in dieser Form nicht für eine Reduktion zu Verfügung.

Nach den Ergebnissen der oberflächennahen pH-Messung (Abbildung 25) wird der kritische pH-Wert für die Entstehung von $\text{Cr(OH)}_3(s)$ bei einer Stromdichte von 4 A dm^{-2} erreicht. Höhere Stromdichten führen zu höheren pH-Werten und damit zu einer stark abnehmenden lokalen Konzentration an aktiven Chrom(III)-Spezies. In Folge der Transportlimitierung nimmt die Partialstromdichte für die Chromabscheidung ab, was zu geringeren Werten von Stromausbeute und Abscheiderate bei hohen Stromdichten führt. Diese Schlussfolgerungen sind in Einklang mit den EQCM-Messungen (Abbildung 23). Da eine Blockierung der Elektrode

aufgrund der Hydroxidbildung nicht beobachtet wurde, tritt $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ vermutlich als feinverteiltes Kolloid auf, das sich beim Angleichen des oberflächennahen pH-Wertes an den pH-Wert des Elektrolyten schnell wieder löst.

Bei der Diskussion der Speziesverteilung muss beachtet werden, dass dynamische Prozesse, wie das Rücklösen von festem Chrom(III)-hydroxid, die Bildung von Chrom(II)-Verbindungen oder die Adsorption von Chromverbindungen an der Metalloberfläche, nur unzureichend berücksichtigt werden konnten. Diese Prozesse haben Einfluss auf die Ausprägung eines stationären Zustandes im realen System und können eine Verschiebung der Löslichkeitsbereiche und des kritischen pH-Wertes bewirken. Die Berechnung erfolgte zudem unter Annahme eines Aktivitätskoeffizienten von 1 für alle Spezies, während im realen System kleinere Werte vorliegen, und ist daher nur näherungsweise gültig.

4.5. Hypothesen zur Wirkung von Saccharin auf den Abscheidemechanismus

Unter Berücksichtigung der zweistufigen Reduktion von Chrom(III) und der begleitenden Wasserstoffentwicklung (Gleichungen 4-3 bis 4-5) sind für Saccharin mindestens drei Mechanismen denkbar, die zu einer Erhöhung von Stromausbeute und Abscheiderate von Chrom führen:

- Saccharin adsorbiert an der Kathodenoberfläche und hemmt die Entwicklung von Wasserstoff. Dadurch wird die Teilstromdichte des Wasserstoffs verringert.
- Es bildet sich ein Komplex aus Chrom(III) und Saccharin, der die Reduktion zu Chrom(II) erleichtert. Ähnliche Mechanismen sind für organische Säuren bekannt.
- Chrom(II) und Saccharin bilden einen Komplex und das Chrom(II) wird in Lösung stabilisiert. Dieser fördert die Reduktion von Chrom(II) zu metallischem Chrom.

Die Wirkung von Saccharin auf die Wasserstoffentwicklung wurde in einem Modellelektrolyten ohne Zugabe von Chrom(III)-Salz untersucht. Die Lösung enthielt Borsäure, Natriumsulfat und SDS in den gleichen Konzentrationen wie in Tabelle 2 angegeben. Es wurden Stromdichte-Potential-Kurven im kathodischen Bereich vom Ruhepotential bis $-2,0\text{ V vs. SCE}$ unter gleichen hydrodynamischen Bedingungen wie bei den EQCM-Experimenten und für verschiedene Konzentrationen von Saccharin aufgenommen (Abbildung 10). Als Arbeitselektrode diente die verchromte Elektrode eines EQCM-Quarzes. Ohne in der Lösung vorhandenes Chrom(III) findet an der Chromoberfläche nur

Wasserstoffentwicklung statt. Die kathodische Stromdichte ist in Gegenwart von BSI etwas geringer, aber der Unterschied zur Lösung ohne Saccharin wird bei hoher kathodischer Polarisation vernachlässigbar. Somit konnte kein deutlicher Einfluss des Saccharins auf die Entwicklung von Wasserstoff bestätigt werden. Eine Änderung der Steigung bei einer Kurve von $3,0 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin zwischen $-1,3$ und $-1,4 \text{ V}$ kann auf eine kleine Menge an Chrom zurückgeführt werden, die während des Experiments gelöst wurde.

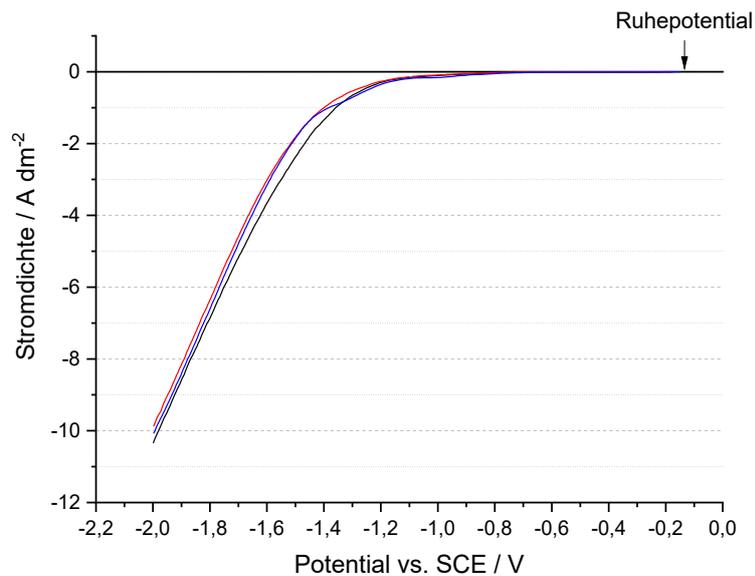


Abbildung 27: Stromdichte-Potential-Kurve an Chrom im Modellelektrolyten ohne Chrom(III) ohne Saccharin (schwarz), mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin (rot) und $3,0 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin (blau); Scangeschwindigkeit 10 mV s^{-1} .

In einem zweiten Schritt wurden Chrom(III)-Modellelektrolyte mit 0 und $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin durch UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 28). Die Lösungen wurden frisch zubereitet und eine Stunde lang bei 55 °C gerührt, um die Bildung stabiler Komplexe zu unterstützen. Für die Messungen wurden die Lösungen 1:2 mit destilliertem Wasser verdünnt.

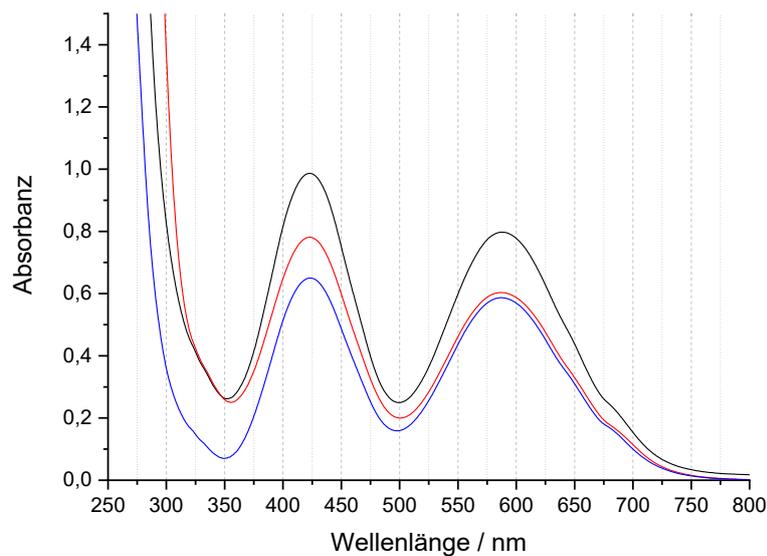


Abbildung 28: UV/VIS-Spektren von dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (schwarz), mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin (rot) und von einer Chrom(III)-sulfatlösung mit 0,1 mol l⁻¹ Chrom(III) (blau), jeweils 1:2 verdünnt mit destilliertem Wasser.

Aufgrund der hohen molaren Konzentration von Sulfat (1,5 mol l⁻¹) im Verhältnis zu Chrom(III) (0,1 mol l⁻¹) liegt das Chrom(III) in der Lösung größtenteils als Sulfatokomplex vor (siehe auch Speziesverteilung in Abbildung 26). Der Chrom(III)-Modellelektrolyt ohne Saccharin zeigt Maxima in der Absorption bei 423 und 588 nm (Abbildung 28). Diese sind charakteristisch für den Chrom(III)-Sulfatokomplex, wie ein Vergleich mit einer Chrom(III)-sulfatlösung mit 0,1 mol l⁻¹ Chrom(III) zeigt (Die Lösung wurde mit basischem Chrom(III)-sulfat in Analysenqualität angesetzt, der pH-Wert der Lösung wurde auf 3,2 eingestellt). Im Falle des Austausches von Liganden des Chrom(III)-Komplexes durch Saccharin sollte eine Verschiebung der Absorptionspeaks erkennbar sein, da die Struktur des Komplexes beeinflusst wird. Durch die Zugabe von Saccharin bleibt die Position der Maxima jedoch gleich, sodass die Bildung eines Komplexes zwischen Chrom(III) und Saccharin unwahrscheinlich erscheint. Eine Verschiebung der Peakpositionen wurde bei der Chrom(III)-Komplexbildung unter Anwesenheit von Formiat [131], Oxalat [106] und Glycin [80] nachgewiesen, allerdings bei höheren Konzentrationen der Komplexbildner (molares Verhältnis Cr(III) zu Komplexbildner 1:1).

Als verbleibender Mechanismus muss die Komplexbildung von Chrom(III) durch Saccharin in Betracht gezogen werden. Saccharin weist einen pKs-Wert von 1,6 auf [151]. Da der pH-Wert im Elektrolyten einschließlich des elektrodennahen Bereiches größer als 3,2 ist, liegt das Saccharin in seiner deprotonierten Form in Lösung vor und hat die Möglichkeit, mit

zweiwertigen Kationen N-koordinierte Komplexe zu bilden. Die Existenz solcher Komplexe mit Chrom(II), wie $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{Sacc})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ oder $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{Sacc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, wurde bereits bestätigt [128]. Bei der optimalen Elektrolytzusammensetzung ist die Saccharin-Konzentration ($0,008 \text{ mol l}^{-1}$) viel niedriger als der Gesamtgehalt an Chrom ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$). Allerdings liegt nur eine sehr geringe Menge des Chroms als Chrom(II) vor, welches als Zwischenprodukt bei der Reduktion von Chrom(III) zu metallischem Chrom innerhalb der Diffusionsschicht entsteht. Dieses bivalente Chrom kann potenziell mit Saccharin Komplexe bilden. Weiterhin ist die Bildung von Chrom(II)-Saccharin-Hydroxokomplexen im Zuge der Abscheidung denkbar, analog zu den in Kapitel 4.1 beschriebenen Chrom(II)-Carbonsäure-Hydroxokomplexen, als Folge des pH-Wert-Anstieges an der Kathodenoberfläche.

Um diese These zu überprüfen und den Reaktionsmechanismus von Chrom(III) bei Anwesenheit von Saccharin besser zu verstehen, wurden im nächsten Kapitel die Teilstromdichten der Chromabscheidung näher untersucht.

4.6. Bestimmung der Teilstromdichten während der Chromabscheidung

Folgende Kathodenreaktionen müssen während der Abscheidung aus wässrigen, Chrom(III)-basierten Elektrolyten berücksichtigt werden (vereinfachte Darstellung ohne Komplexbildner):

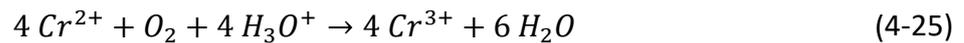
- Die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) (Gleichung 4-21),
- Die Reduktion von Chrom(II) zu metallischem Chrom (Gleichung 4-22) und
- Die Entwicklung von Wasserstoff (Gleichung 4-23).



Die während der Abscheidung umgesetzte Ladungsmenge teilt sich auf diese drei Reaktionen auf. Jeder Teilreaktion kann damit eine Partialstromdichte zugeordnet werden. Die gesamte kathodische Stromdichte lässt sich folglich als eine Summe dieser Partialstromdichten auffassen (Gleichung 4-24).

$$j = j_{\text{Cr(II)}} + j_{\text{Cr(0)}} + j_{\text{H}_2} \quad (4-24)$$

Die Reduktion von Chrom(II) zu metallischem Chrom ist langsamer als der erste Reduktionsschritt und stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Chromabscheidung dar. Dadurch entsteht unmittelbar vor der Kathodenoberfläche ein Überschuss an Chrom(II) [152]. Ein Teil des Chrom(II) diffundiert von der Elektrode in den Elektrolyten und wird durch den gelösten Luftsauerstoff oder den an der MMO-Anode erzeugten Sauerstoff wieder zu Chrom(III) oxidiert (Gleichung 4-25).



Somit lässt sich die Partialstromdichte $j_{Cr(II)}$ nicht direkt bestimmen, sondern nur aus der Differenz von $j_{Cr(0)}$ und j_{H_2} zu der Gesamtstromdichte j .

Die Partialstromdichte $j_{Cr(0)}$ wird, basierend auf der *Faraday*-Gleichung, aus der in Kapitel 4.4 gravimetrisch bestimmten Masse des abgeschiedenen Chroms berechnet (Gleichung 4-26). Im Unterschied zu den Berechnungen in Kapitel 4.3 und 4.4 wird hier eine Elektronenzahl von 2 eingesetzt.

$$j_{Cr(0)} = \frac{\Delta m}{A} \cdot \frac{n_e \cdot F}{\Delta t \cdot M} \quad (4-26)$$

Die Partialstromdichte der Wasserstoffentwicklung j_{H_2} wird wiederum aus der volumetrisch bestimmten Stoffmenge des Wasserstoffes ermittelt (Gleichung 4-27).

$$j_{H_2} = \Delta n_{H_2} \cdot \frac{n_e \cdot F}{A \cdot \Delta t} \quad (4-27)$$

Die Auftragung der Partialstromdichten über der Gesamtstromdichte (Abbildung 29) zeigt, in welchem Verhältnis Ladung für die drei Teilreaktionen umgesetzt wird. Hier zeigt sich die deutliche Dominanz der Wasserstoffentwicklung im Verhältnis zur Chromreduktion. Die Partialstromdichte j_{H_2} zeigt einen linearen Verlauf und ist nahezu proportional zur Gesamtdichte. Zwischen Elektrolyten mit und ohne Zugabe von Saccharin ist kein deutlicher Unterschied im Verlauf von j_{H_2} zu erkennen. Die Partialstromdichten $j_{Cr(III)}$ und $j_{Cr(0)}$ zeigen ein nichtlineares Verhalten. Allerdings ist eine Interpretation aufgrund der kleinen Werte von $j_{Cr(III)}$ und $j_{Cr(0)}$ nur schwer möglich.

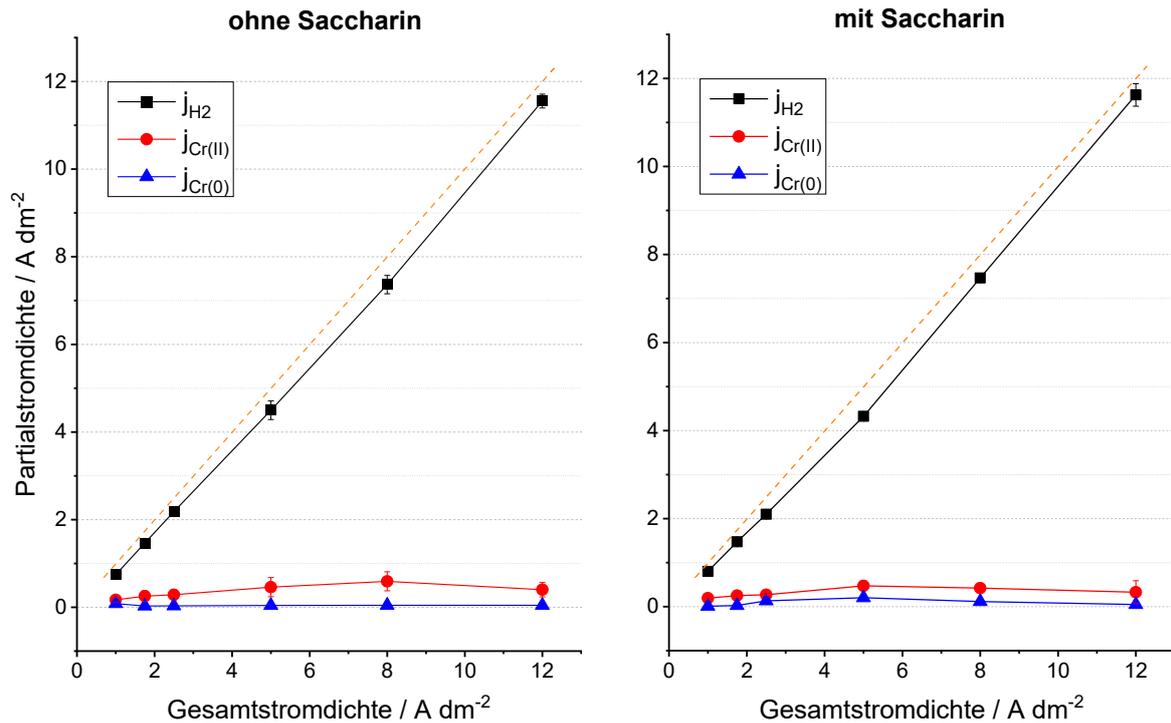


Abbildung 29: Partialstromdichten der Teilreaktionen während der Chromabscheidung über der Gesamtstromdichte für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (links) und mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin (rechts). Die gestrichelte Linie gibt die Gesamtstromdichte wieder.

Für die Interpretation von $j_{\text{Cr(II)}}$ und $j_{\text{Cr(0)}}$, insbesondere im Bereich kleiner Stromdichten, ist die prozentuale Darstellung besser geeignet (Abbildung 30). Hierzu wurden die Werte der Partialstromdichten auf den Wert der jeweiligen Gesamtstromdichte normiert, sodass veranschaulicht wird, zu welchen Anteilen der Gesamtstrom in den Teilreaktionen umgesetzt wird.

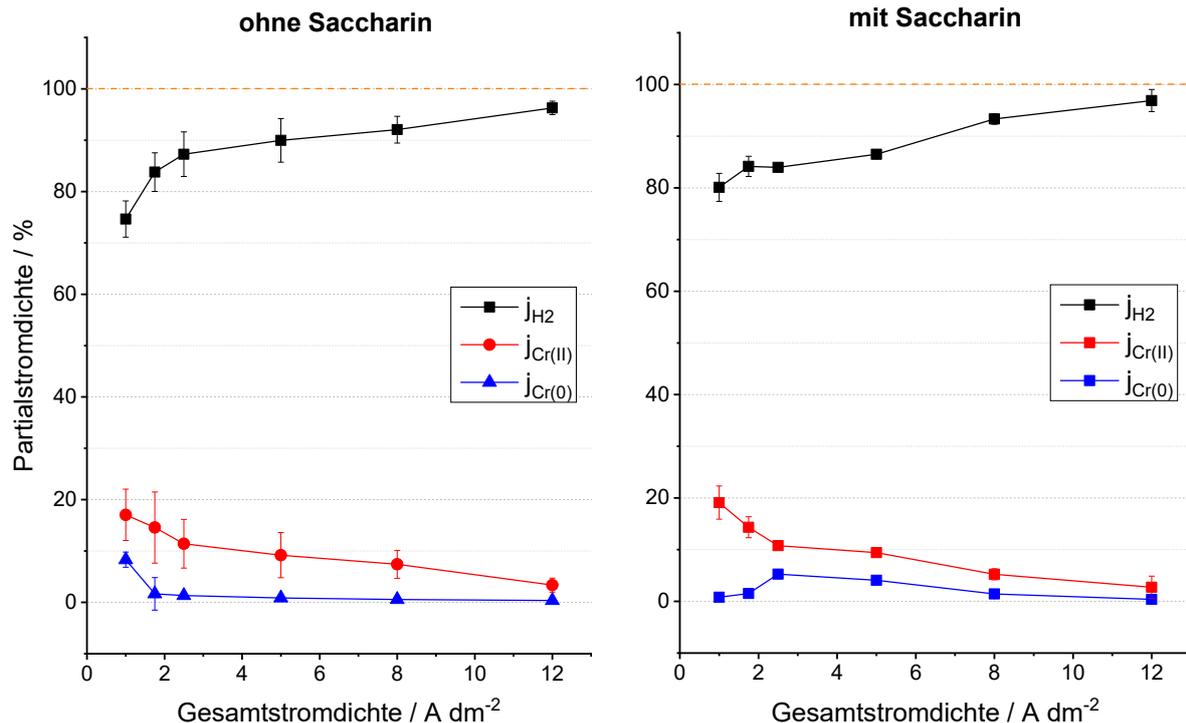


Abbildung 30: Partialstromdichten der Teilreaktionen während der Chromabscheidung über der Gesamtstromdichte für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (links) und mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin (rechts), aufgetragen als prozentuale Anteile an der Gesamtstromdichte.

Bei einer Gesamtstromdichte von 1 A dm⁻² ist der Anteil von j_{H_2} sehr gering und nimmt mit zunehmender Stromdichte zu. Im Gegensatz zur Darstellung in Abbildung 29 sind in Abbildung 30 deutliche Unterschiede zwischen den Elektrolyten ohne und mit Saccharin im niedrigen Stromdichte-Bereich zu erkennen. Bei 1 A dm⁻² ist der Anteil von j_{H_2} im Saccharin-haltigen Elektrolyten etwas höher (80 % im Vergleich zu 75 %). Während von 1 bis 5 A dm⁻² im Elektrolyten ohne Saccharin die Wasserstoffentwicklung stark zunimmt, stagnieren die Werte beim Saccharin-haltigen Elektrolyt bei Werten zwischen 85 und 90 %. Erst ab 8 A dm⁻² gleicht sich der Trend in beiden Elektrolyten an und bei 12 A dm⁻² wird ein Anteil von 96 bzw. 97 % erreicht.

Die Unterschiede zwischen den Elektrolyten im Verlauf von j_{H_2} über der Gesamtstromdichte korrelieren mit dem Verlauf von $j_{Cr(0)}$. So ist bei dem Elektrolyten ohne Saccharin der Anteil von $j_{Cr(0)}$ bei 1 A dm⁻² vergleichsweise hoch (ca. 7 %) und fällt bereits bei 1,75 A dm⁻² auf 1 % ab. Bei 1,75 A dm⁻² konnte allerdings nur eine pulvrige Abscheidung erreicht werden, was sich in der großen Messwert-Unsicherheit und auch im Kurvenverlauf von abgeschiedener Masse und Dämpfung des Quarzes niederschlägt (siehe Anhang A4). Die Reduktion von Chrom(II) zu metallischen Chromschichten findet ohne Saccharin also nur bei sehr geringen Stromdichten statt. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Autoren wie *Parry et al.* [53], die von einer

Chromabscheidung auch ohne Zugabe von organischen Additiven berichten. Im Falle des Elektrolyten mit Saccharin ist, wie bereits in Kapitel 4.4 diskutiert, bei 1 A dm^{-2} der Anteil von $j_{Cr(0)}$ kleiner als 1 % und es zeigt sich ein Maximum bei $2,5 \text{ A dm}^{-2}$. Folglich verschiebt sich der Bereich des Maximums von $j_{Cr(0)}$ durch die Zugabe von Saccharin hin zu höheren Stromdichten. Der Abfall von $j_{Cr(0)}$ im hohen Stromdichtebereich ist auf die Bildung von Chromhydroxiden vor der Elektrodenoberfläche zurückzuführen (Kapitel 4.4). Die Werte bei Stromdichten ab 8 A dm^{-2} sind daher vom Anstieg des pH-Wertes im oberflächennahen Bereich bestimmt und weitgehend unabhängig von der Anwesenheit des Saccharins.

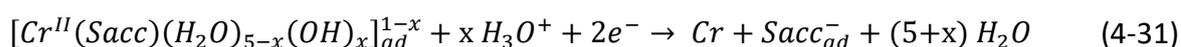
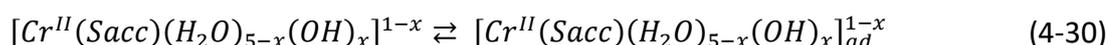
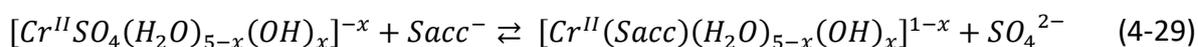
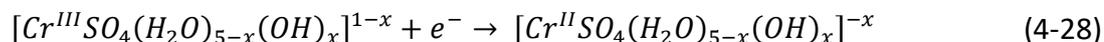
Der Anteil von $j_{Cr(II)}$ weist sein höchsten Wert bei 1 A dm^{-2} auf (17 bzw. 19 %) und nimmt zu höheren Stromdichten hin stetig ab. Dieser Trend ist auf den diffusionskontrollierten Transport der Chrom(III)-Ionen aus der Lösung zurückzuführen [83]. Im hohen Stromdichtebereich kommt die Bildung von Chrom(III)-hydroxiden infolge des pH-Anstieges an der Kathode hinzu (Kapitel 4.4), welche einen Abfall von $j_{Cr(II)}$ bewirkt. Im Vergleich zwischen den Elektrolyten ohne und mit Saccharin bestehen, im Gegensatz zu j_{H_2} und $j_{Cr(0)}$, nur geringfügige Unterschiede im Verlauf von $j_{Cr(II)}$. Saccharin hat also keine signifikante Wirkung auf die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II), begünstigt aber die Reduktion von Chrom(II) zu metallischem Chrom im mittleren Stromdichtebereich und verringert im gleichem Maße die Wasserstoffentwicklung. Bei $2,5 \text{ A dm}^{-2}$ werden im Elektrolyten mit Saccharin 25 % von Chrom(II) zu Chrom reduziert, im Elektrolyten ohne Saccharin nur 6 %.

Die Ergebnisse von *Danilov & Protsenko* [81, 152] zur Bestimmung der Partialstromdichten in Chrom(III)-Elektrolyten mit Harnstoff zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Auch hier ist ein Maximum von $j_{Cr(0)}$ zu erkennen, wobei Reduktion zu metallischem Chrom beim Erreichen der Diffusionslimitierung von $j_{Cr(II)}$ einsetzt. Bei den Messungen von *Song & Chin* [83] mit Formiat und Acetat als Komplexbildner treten Maxima von $j_{Cr(II)}$ und $j_{Cr(0)}$ auf. Hier offenbart der Vergleich mit einem Elektrolyten ohne organische Zusätze einen deutlichen Einfluss der Komplexbilder auf alle Teilreaktionen. So finden ohne organische Säuren nur die Wasserstoffentwicklung und die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) unter Diffusionskontrolle statt. Die Zugabe von Formiat und Acetat bewirkt die Reduktion zu metallischem Chrom, hemmt jedoch zugleich $j_{Cr(II)}$ bei niedrigen kathodischen Potentialen. *Holl* [153] untersuchte einen kommerziellen Chrom(III)-Elektrolyten für dekorative Anwendungen und beobachtete einen wiederum anderen Trend. Sowohl $j_{Cr(II)}$ als auch $j_{Cr(0)}$ sind bei geringen Stromdichten am höchsten (35 % und 6 % bei 1 A dm^{-2}) und nehmen mit steigender

Stromdichte stetig ab. Der Vergleich zwischen den Studien macht deutlich, dass der Mechanismus der Chromabscheidung stark von der Elektrolytzusammensetzung und der Wirkungsweise der organischen Additive abhängt.

4.7. Schlussfolgerungen für den Abscheidemechanismus

Anhand der Betrachtungen der Teilstromdichten und der in Kapitel 4.5 diskutierten Ergebnisse, die ebenfalls eine Wechselwirkung des Saccharins mit Chrom(II) nahelegen, kann die Theorie zur Rolle des Saccharins während der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten verfeinert werden. Chrom(III) wird zunächst aus dem Sulfato-Komplex zu Chrom(II) reduziert (Gleichung 4-28, allgemeine Form mit Hydroxoliganden, $0 \leq x \leq 3$). Da die nachfolgenden Reduktionsschritte deutlich langsamer stattfinden, reichert sich Chrom(II) vor der Kathode an. Dieses Chrom(II) bildet mit dem deprotonierten Saccharin einen Chrom(II)-Saccharin- bzw. Chrom(II)-Saccharin-Hydroxokomplex (Gleichung 4-29). Die Koordinierung erfolgt als N-Donorligand über den Stickstoff des Saccharins [128]. Die Bildung von Hydroxoverbindungen nimmt mit steigendem pH-Wert im elektrodennahen Bereich zu (siehe Abbildung 26 in Kapitel 4.4).



Die delokalisierten π -Elektronen des Saccharins gehen eine schwache Bindung mit den unbesetzten elektronischen Zuständen im Leitungsband des Metalls ein und bewirken eine Adsorption des Moleküls auf der Metalloberfläche [154]. Die unbesetzten Zustände resultieren aus den nicht oder nur teilweise besetzten d-Orbitalen der Übergangsmetalle. Dies ist der typische Wirkmechanismus von Saccharin als Glanzzusatz, z. B. in Nickelelektrolyten [23]. Durch die Adsorption des im Komplex gebundenen Saccharins findet eine stärkere Wechselwirkung des Chrom(II)-Komplexes mit der Metalloberfläche statt als bei einfachen Aqua- oder Sulfatokomplexen von Chrom(II) (Gleichung 4-30 und Abbildung 31). Somit wird der Elektronentransfer zwischen Kathode und Chrom(II) erleichtert und die Reduktion zu

metallischem Chrom im mittleren Stromdichtebereich begünstigt (Gleichung 4-31). Da durch den Adsorptionsvorgang ein Teil der Elektrodenfläche blockiert wird, nimmt die Wasserstoffentwicklung zugunsten der Chrom(II)-Reduktion leicht ab. Dieser Effekt der induzierten Adsorption wurde in ähnlicher Weise bereits für andere Komplexe von Metallionen mit aromatischen Verbindung beobachtet, unter anderem bei Kupfer(I) und Benzotriazol [155]. Dabei muss ein Schwellwert der Überspannung überschritten werden, welcher bei Stromdichten kleiner 2 A dm^{-2} nicht erreicht wird (Abbildung 24 in Kapitel 4.4), sodass die Chromabscheidung in diesem Bereich nur in sehr geringem Maße stattfindet.

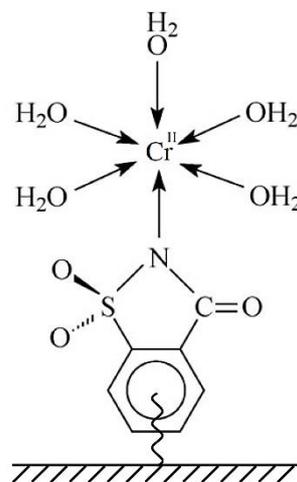


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Adsorption des Chrom(II)-Saccharin-Komplexes (ohne Hydroxoliganden, $x = 0$) an der Elektrodenoberfläche. Nach [128].

Ist zu wenig Saccharin in Lösung, findet der Prozess nicht im ausreichenden Maße für eine Steigerung der Abscheiderate statt. Liegt zu viel Saccharin vor, steht die Adsorption der Saccharin-Moleküle an der Elektrodenoberfläche (Gleichung 4-32) in zu starker Konkurrenz zur Reduktion von Chrom(II). Auf diese Weise ergibt sich ein Optimum der Saccharinkonzentration (Abbildung 20 in Kapitel 4.3). Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3 zu weiteren Additiven deuten darauf hin, dass andere Substanzen eine ähnliche Wirkung auf die Chromabscheidung haben können. Ein Rückschluss von der Molekülstruktur auf den Wirkmechanismus ist allerdings nur eingeschränkt möglich.

4.8. Umsatz von Saccharin an der Kathode

Im Zuge der Wechselwirkung des Saccharins mit der Metalloberfläche (Kapitel 4.7) und der parallel stattfindenden Wasserstoffentwicklung kommt es zur Hydrierung des Saccharins. Dabei reagiert Saccharin mit dem an der Metalloberfläche adsorbierten atomaren Wasserstoff, der

als Zwischenprodukt der Reduktion von Oxonium-Ionen zu molekularem Wasserstoff auftritt (Gleichungen 4-33 und 4-34).



Zur Untersuchung der Hydrierprodukte wurden Dauerversuche zur Chromabscheidung aus dem Modellelektrolyten mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin bei einer Stromdichte von 5 A dm^{-2} auf Messingblech durchgeführt. Bei dieser Stromdichte wurde die höchste Abscheiderate gemessen (Kapitel 4.4). Als Substrat diente Messingblech. Um den Umsatz des Saccharins zu beschleunigen, wurde ein hohes Verhältnis von Kathodenfläche (60 cm^2) zu Elektrolytvolumen (500 ml) gewählt. Nach einem Ladungsumsatz von jeweils 5 Ah bzw. 10 Ah l^{-1} wurden 10 ml Elektrolyt entnommen und ein neues Kathodenblech eingesetzt. Bei 20 Ah l^{-1} wurde der Chrom(III)-Gehalt mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Die Chrom(III)-Konzentration ist von $0,10$ auf $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ abgefallen, sodass eine Nachdosierung mit 22 ml Kaliumchrom(III)-sulfatlösung ($1,5 \text{ mol l}^{-1}$) durchgeführt wurde.

Die entnommenen Elektrolytproben wurden durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. high performance liquid chromatography, HPLC) charakterisiert. Bei diesem Verfahren wird die Probe zusammen mit einem Laufmittel (Eluent) über eine Trennsäule mit einer stationären Phase geführt. Je nach Polarität findet eine unterschiedlich starke Wechselwirkung der gelösten Substanzen mit der stationären Phase statt, die zu einer Auftrennung führen. Jede Substanz weist dabei eine spezifische Retentionszeit auf. Die Detektion im Anschluss an die Trennung erfolgte mit einem UV/VIS-Spektrometer durch Messung der Absorption bei einer Wellenlänge von 196 nm . Die weiteren Mess- und Geräteparameter sind in Anhang A1 hinterlegt. Für die Messungen wurden die Elektrolytproben im Verhältnis $1:150$ mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Zuordnung der Peaks und die Quantifizierung erfolgten anhand von Standardlösungen mit einer Konzentration von jeweils 10 mg l^{-1} (siehe Anhang A5).

Die Chromatogramme (Abbildung 32) zeigen einen markanten Absorptionspeak bei einer Retentionszeit von $1,8 \text{ min}$. Dieser stellt ein Summensignal der anorganischen Ionen (Cr^{3+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-}) im Elektrolyten dar, welche bei HPLC nicht getrennt werden. Die Peaks bei $2,4 \text{ min}$, $9,3 \text{ min}$ und $17,8 \text{ min}$ und alle nachfolgenden Signale kommen bei allen Proben im gleichen Maße vor. Der Vergleich mit einer Messung von destilliertem Wasser offenbart, dass diese

Signale auf Wechselwirkungen des Eluenten mit der stationären Phase zurückzuführen sind. Für die Auswertung von Saccharin und dessen Hydrierprodukten ist der Bereich zwischen 9,5 und 17,5 min von Bedeutung. Bei der frischen Probe ($0,5 \text{ Ah l}^{-1}$) tritt in diesem Bereich nur der Peak des Saccharins bei 10,6 min deutlich hervor. Nach einem Ladungsumsatz von 20 Ah l^{-1} nehmen Intensität und Fläche des Saccharin-Peaks ab und es treten die Signale von ortho-Benzylalkoholsulfonamid (BASA) bei 12,7 min, Benzylsultam bei 14,7 min und ortho-Toluensulfonamid (o-TSA) bei 16,4 min auf. Nach 50 Ah l^{-1} nehmen Intensität und Peakfläche für Saccharin weiter ab und für BASA, Benzylsultam und o-TSA weiter zu. In Folge der Kathodenreaktionen findet also ein Abbau des Saccharins statt, wobei die drei genannten Substanzen entstehen und sich im Elektrolyten anreichern.

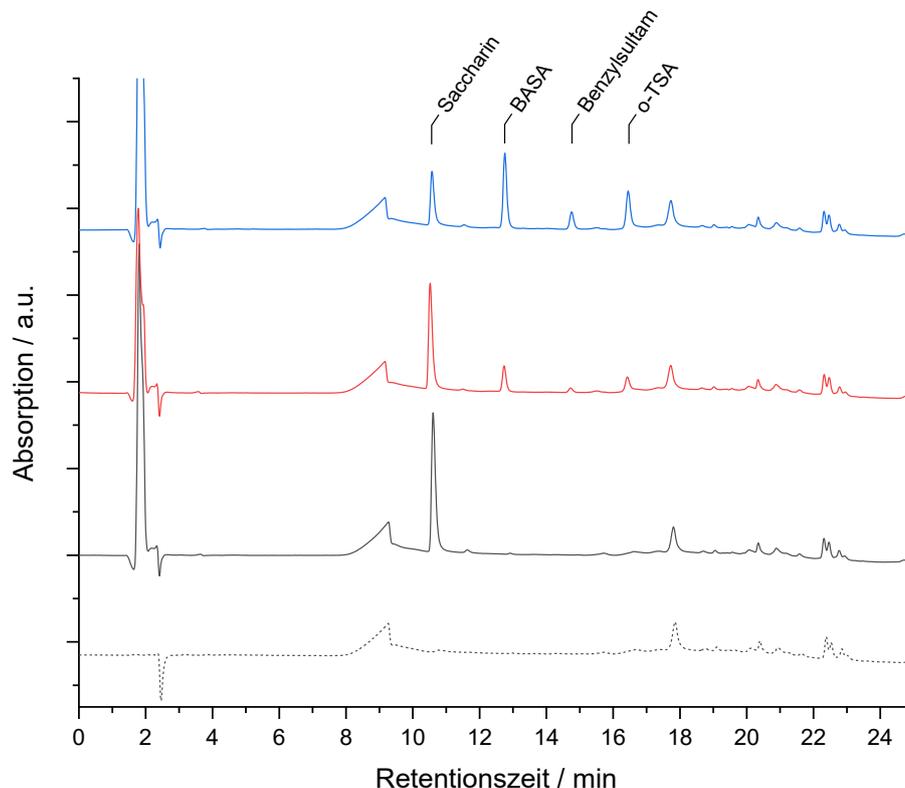


Abbildung 32: Chromatogramme des Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Ausgangskonzentration von $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin nach einem Ladungsumsatz von $0,5 \text{ Ah l}^{-1}$ (schwarz), 20 Ah l^{-1} (rot) und 50 Ah l^{-1} (blau), gemessen mit HPLC-UV/VIS. Die gestrichelte Kurve zeigt ein Chromatogramm für destilliertes Wasser. Die Positionen der Signale von Saccharin, ortho-Benzylalkoholsulfonamid (BASA), Benzylsultam und ortho-Toluensulfonamid (o-TSA) sind markiert.

Die Konzentrationen von Saccharin, BASA, Benzylsultam und o-TSA wurden durch Auswertung der Fläche bestimmt und über den Ladungsumsatz aufgetragen (Abbildung 33). Alle Werte zeigen dabei einen näherungsweise linearen Verlauf. Die Konzentration von Saccharin fällt von $8,1 \text{ mmol l}^{-1}$ ($1,5 \text{ g l}^{-1}$) bei $0,5 \text{ Ah l}^{-1}$ auf $2,8 \text{ mmol l}^{-1}$ ($0,5 \text{ g l}^{-1}$) nach 50 Ah l^{-1} ab. Die Umsatzrate, welche mit linearer Regression bestimmt wurde, beträgt $0,11 \text{ mmol (Ah)}^{-1}$ (Tabelle 7).

Gleichzeitig nehmen die Konzentrationen von BASA, Benzylsultam und o-TSA zu. Das molare Konzentrationsverhältnis dieser drei Hydrierprodukte beträgt etwa 6:2:3 und bleibt über gesamten Zeitraum des Versuches nahezu unverändert. Die Summe der molaren Konzentrationen von Saccharin, BASA, Benzylsultam und o-TSA bleibt, unter Beachtung einer Messwert-Unsicherheit von $\pm 0,25 \text{ mmol l}^{-1}$, konstant und entspricht der Ausgangskonzentration von Saccharin. Unsicherheiten bei den Werten der Konzentration entstehen durch Schwankungen in der Elektrolytkonzentration während des Abscheideversuches, bei Probenentnahme und -präparation und bei der Auswertung der Peakflächen.

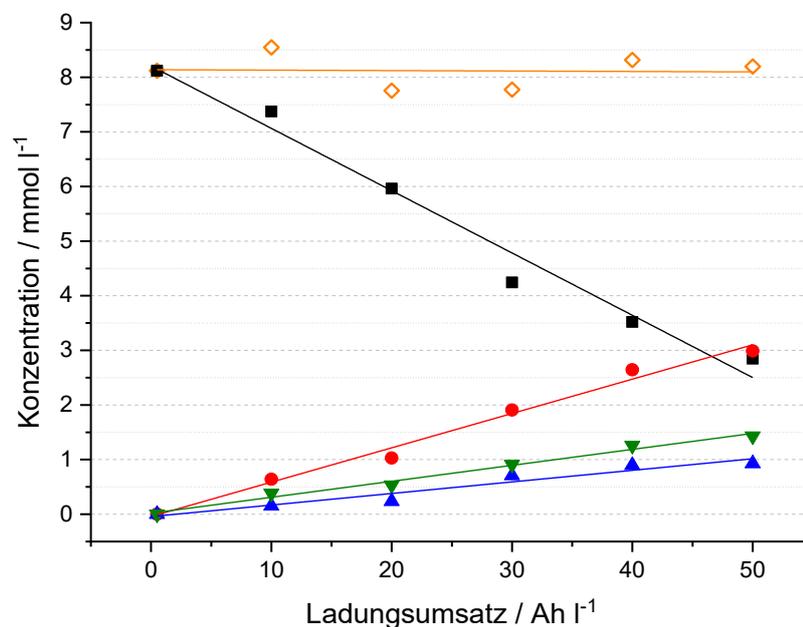


Abbildung 33: Verlauf der Konzentration von Saccharin (schwarz), ortho-Benzylalkoholsulfonamid (BASA, rot), Benzylsultam (blau), ortho-Toluensulfonamid (o-TSA, grün) und der Summenkonzentration (orange) über den Ladungsumsatz für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2), gemessen mit HPLC-UV/VIS. Die Regressionsgeraden wurden eingefügt, um lineare Abhängigkeiten der Konzentrationswerte aufzuzeigen.

Tabelle 7: Ergebnisse der linearen Regression für die Auftragung der Konzentrationen von Saccharin, seiner Hydrierprodukte und der Summenkonzentration über den Ladungsumsatz (Abbildung 33). Die negativen Konzentrationswerte bei 0 Ah spiegeln Ungenauigkeiten bei der Regression wieder.

Verbindung	Rate / mmol (Ah) ⁻¹	Wert bei 0 Ah / mmol l ⁻¹	R ²
Saccharin	-0,11 ± 0,01	8,20 ± 0,26	0,97
BASA	0,063 ± 0,004	-0,04 ± 0,11	0,98
Benzylsultam	0,021 ± 0,003	-0,04 ± 0,08	0,92
o-TSA	0,029 ± 0,002	0,02 ± 0,05	0,98
Summenkonzentration	0 ± 0,008	8,14 ± 0,25	-

Anhand der gezeigten Ergebnisse und im Vergleich mit den Ergebnissen von *Schmidt* [156] zum Umsatz von Saccharin bei der Nickelabscheidung wurde ein mögliches Reaktionsschema erstellt (Abbildung 34). Ein Teil des Saccharins reagiert unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen zu BASA, wobei der Fünfring des Saccharins aufgebrochen wird und eine Hydroxymethylgruppe und eine Sulfonamidgruppe in ortho-Stellung zurückbleiben. Ein weiterer Teil des Saccharins wird, ebenfalls unter Aufnahme vier Wasserstoffatomen, zu Benzylsultam umgesetzt. Die Carbonylgruppe des Saccharins wird dabei unter Abspaltung von Wasser zu einer Methylengruppe umgewandelt. In einem nachfolgenden Reaktionsschritt nimmt BASA zwei weitere Wasserstoffatome auf und spaltet ein Wassermolekül ab, sodass die Hydroxymethylgruppe zu einer Methylgruppe umgewandelt und o-TSA gebildet wird. Das Konzentrationsverhältnis der Reaktionsprodukte zeigt, dass von der Gesamtmenge an Saccharin etwa 80 mol-% zu BASA und 20 mol-% zu Benzylsultam umgesetzt werden. Von BASA reagiert wiederum ein Drittel weiter zu o-TSA, während zwei Drittel in Lösung verbleiben.

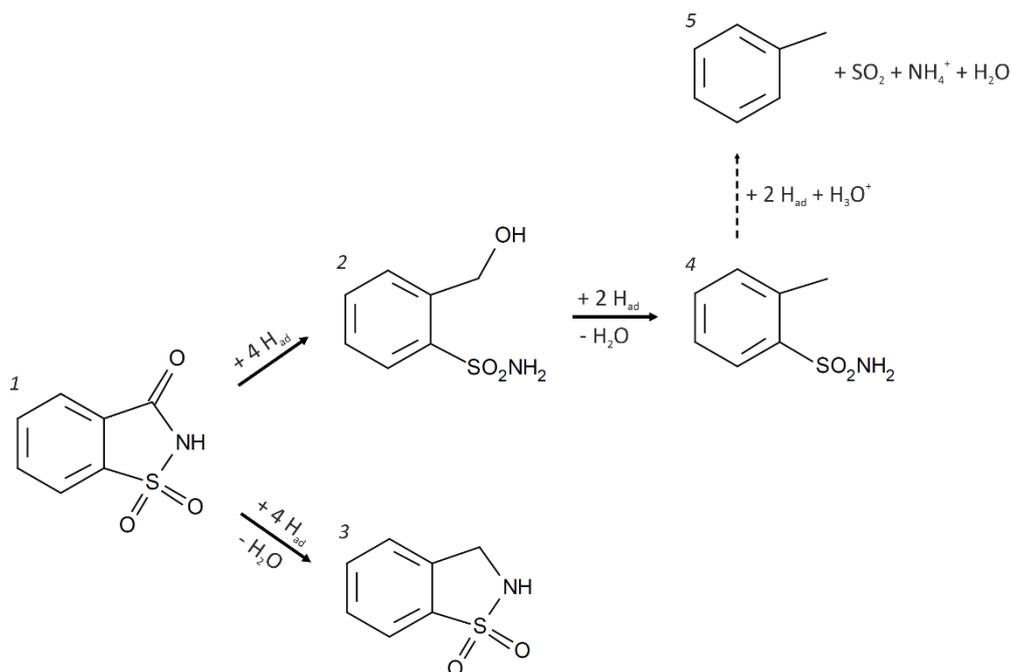


Abbildung 34: Reaktionsschema für den Umsatz von Saccharin (1) während der Chromabscheidung zu ortho-Benzylalkoholsulfonamid (BASA, 2), Benzylsultam (3) und ortho-Toluensulfonamid (o-TSA, 4). Der vermutete Hydrierschritt von o-TSA zu Toluol (5), Schwefeldioxid und Ammonium ist ebenfalls dargestellt.

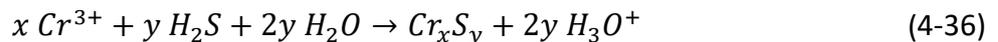
Schmidt [156] konnte bei der Nickelabscheidung weitere Hydrierprodukte des Saccharins identifizieren, darunter Benzamid als direktes Reaktionsprodukt des Saccharins und Benzensulfonamid und Benzylalkohol als weitere Reaktionsprodukte des BASA. Diese Verbindungen konnten in den hier gezeigten Abscheideversuchen für Chrom nicht nachgewiesen werden (siehe Anhang A5). Da die Summenkonzentration von Saccharin und seiner Reaktionsprodukte während der Abscheidung konstant bleibt, ist die Bildung weiterer Hydrierprodukte nur in geringen, nicht messbaren Konzentrationen möglich. Anhand des Reaktionsschemas konnte eine Partialstromdichte für den Umsatz des Saccharins berechnet werden. Diese beträgt $0,07 \text{ A dm}^{-2}$ bzw. $1,4 \%$ der Gesamtstromdichte und liegt damit um eine Größenordnung niedriger als die in Kapitel 4.6 diskutierten Partialstromdichten der anderen Teilreaktionen ($j_{H_2} = 4,3 \text{ A dm}^{-2}$, $j_{Cr(III)} = 0,5 \text{ A dm}^{-2}$, $j_{Cr(0)} = 0,2 \text{ A dm}^{-2}$).

Im Zuge der Charakterisierung der abgeschiedenen Chromschichten mit physikalischen Methoden (Kapitel 5.3) wurde der Einbau von Schwefel in die Schichten nachgewiesen. Der gemessene Schwefelgehalt beträgt ca. $1,3 \text{ m}\%$ (EDX) bzw. $1,8 \text{ m}\%$ (GD-OES) und ist damit deutlich höher als der Schwefelgehalt in Nickel-, Cobalt- oder Eisenschichten, die aus Saccharin-haltigen Elektrolyten abgeschieden wurden ($0,1$ bis $0,4 \text{ m}\%$) [38, 157]. Eine detaillierte Diskussion der Schichtzusammensetzung folgt in Kapitel 5.3. Als Ursache für den Schwefeleinbau kommt ein weiterer Hydrierschritt von o-TSA in Frage, bei dem die

Sulfonamidgruppe abgespalten wird und Toluol, Schwefeldioxid und Ammonium entstehen [156] (Abbildung 34). Diese Produkte können bei der hier angewandten HPLC-Methode nicht erfasst werden. Nach *Tabakovic et al.* [157], die den Schwefeleinbau bei der Cobalt-Eisen-Abscheidung untersuchten, wird Schwefeldioxid weiter zu Schwefelwasserstoff reduziert (Gleichung 4-35).



Dieser bildet schließlich mit den Chrom(III)-Ionen Sulfide (Gleichung 4-36).



Damit die oben erwähnte Bilanz der Konzentrationen von Saccharin, BASA, Benzylsulfam und o-TSA nicht verletzt wird, muss die Konzentration des umgesetzten o-TSA im Bereich der Messunsicherheit liegen. Diese beträgt $\pm 0,25 \text{ mmol l}^{-1}$ in Bezug auf die Summenkonzentration (Tabelle 7). Somit kann in erster Näherung eine maximal mögliche Konzentration an umgesetztem o-TSA von $0,5 \text{ mmol l}^{-1}$ nach 50 Ah l^{-1} angenommen werden. Dies entspricht einer Umsatzrate von $0,01 \text{ mmol (Ah)}^{-1}$. Die Abscheiderate von Chrom beträgt $0,76 \text{ mmol (Ah)}^{-1}$. Umgerechnet auf die Konzentration in der Schicht ergibt sich ein Schwefelgehalt von bis zu 0,8 m-%, der über diesen Reaktionsweg erklärt werden könnte. Da die mit EDX und GD-OES ermittelten Schwefelkonzentrationen in den Chromschichten deutlich höher ausfallen, müssen weitere Mechanismen in Betracht gezogen werden.

Neben einer schrittweisen Reaktion zu Sulfid ist auch ein direkter Einbau von Saccharin in die Chromschicht denkbar, bei dem die adsorbierten Moleküle während der Metallabscheidung eingeschlossen werden. Dieser findet innerhalb der ersten Amperestunden am stärksten statt, da zu diesem Zeitpunkt die Saccharinkonzentration am höchsten ist, und nimmt danach stetig ab. Ein direkter Einbau würde auch die vergleichsweise hohe Konzentration an Kohlenstoff in den Schichten erklären (ca. 0,7 m-%). Da eine exakte Bestimmung des Schwefelgehaltes in der Chromschicht als Funktion des Ladungsumsatzes nur schwer zu realisieren ist, lässt sich keiner der beiden Mechanismen mit Sicherheit bestätigen. Es ist jedoch anzunehmen, dass beide einen Beitrag zum Schwefeleinbau während der Chromabscheidung liefern.

5. Colorimetrie von Chromschichten

5.1. Allgemeine Betrachtungen zur Farbmessung

Farbmessungen stellen den Versuch einer objektiven Bewertung des Farbeindrucks dar, der von einem menschlichen Beobachter beim Betrachten einer Oberfläche wahrgenommen wird. Dabei wird Licht im Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums (ca. 380 bis 780 nm) an der Oberfläche reflektiert, trifft auf die Netzhaut des Auges und löst eine Reihe von Nervenimpulsen aus. Der Farbeindruck entsteht schließlich durch die Verarbeitung der Signale im Gehirn [158]. Entscheidend für die Wahrnehmung von Farben sind demnach folgende Komponenten:

- Eine Strahlungsquelle, welche Licht mit der relativen spektralen Energieverteilung $S(\lambda)$ aussendet (Strahlungsfunktion).
- Eine Oberfläche mit dem spektralen Reflexionsgrad $R(\lambda)$ (Reflexionsfunktion).
- Die Empfindlichkeit des menschlichen Sehsinns für die Verarbeitung des Lichtes.

Grundlage der Quantifizierung der Farbwahrnehmung bildet eine Studie der *Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)* von 1931 [159]. Deren Ergebnis ist die Definition eines farbmtrischen Normalbeobachters mit den Spektralwertfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$. Die drei Funktionen stehen dabei für die Empfindlichkeit der drei Arten von Farbrezeptoren auf der Netzhaut. Aus $S(\lambda)$ und $R(\lambda)$ werden unter Einbeziehung der Normspektralwertfunktionen die Normfarbwerte X , Y und Z berechnet [160] (Gleichungen 5-1 bis 5-4). K repräsentiert einen Normalisierungsfaktor mit der Einheit nm^{-1} , sodass X , Y , und Z dimensionslose Größen darstellen.

$$X = K \cdot \int S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (5-1)$$

$$Y = K \cdot \int S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (5-2)$$

$$Z = K \cdot \int S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (5-3)$$

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (5-4)$$

Unter Verwendung dieses Farbmaßsystems kann das menschliche Farbempfinden sehr gut nachvollzogen werden. Es ist allerdings für Vergleiche weniger geeignet, da im Normfarbraum,

der durch X , Y und Z aufgespannt wird, die Verteilung von Farbton und Sättigung nichtlinearen Beziehungen unterliegt. Anhand der geometrischen Abstände im Normfarbraum ist kein direkter Rückschluss auf die tatsächlichen Farbabstände möglich [161]. Daher wurde für industrielle Zwecke das $L^*a^*b^*$ -Farbmaßsystem entwickelt, welches einen gleichabständigen Farbraum aufweist und eine direkte Korrelation zwischen geometrischem Abstand und Farbeindruck ermöglicht. Die Normfarbwerte X , Y und Z werden dafür in die Farbwerte L^* , a^* und b^* transformiert [162, 163] (Gleichungen 5-5 bis 5-7).

$$L^* = 116 \cdot \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 16 \quad (5-5)$$

$$a^* = 500 \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right) \quad (5-6)$$

$$b^* = 200 \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right) \quad (5-7)$$

Mit $X/X_n > 0,01$, $Y/Y_n > 0,01$ und $Z/Z_n > 0,01$. X_n , Y_n und Z_n entsprechen den Normfarbwerten eines vollkommen mattweißen Körpers, der als Referenz dient. Im diesem System ist L^* der Helligkeitswert mit einem Wertebereich von 0 (schwarz) bis 100 (weiß). a^* und b^* stehen für die Farbachsen, wobei ein positiver a^* -Wert der roten, ein negativer a^* -Wert der grünen, ein positiver b^* -Wert der gelben und ein negativer b^* -Wert der blauen Farbachse entsprechen. Bei $a^* = b^* = 0$ liegt Farblosigkeit vor, und die Sättigung steigt linear mit zunehmendem Betrag von a^* bzw. b^* . Der $L^*a^*b^*$ -Farbraum kann als Kugel dargestellt werden (Abbildung 35) oder als zweidimensionale Darstellung der a^*b^* -Ebene mit separater Auftragung von L^* (Abbildung 39).

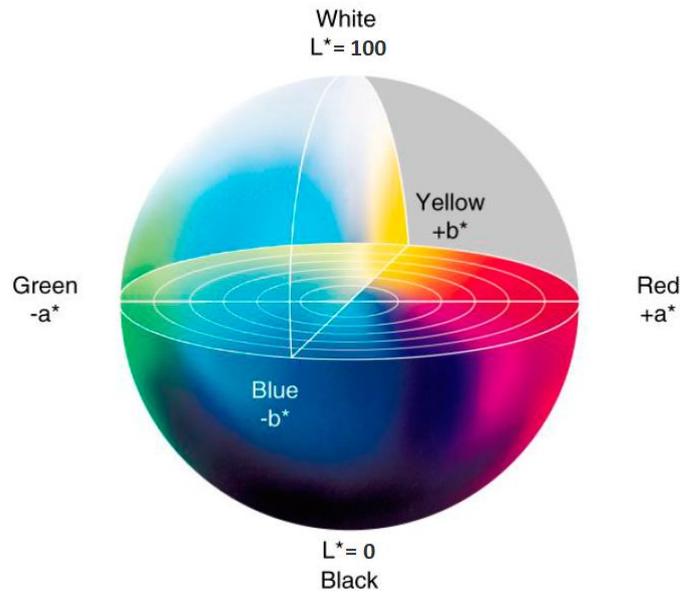


Abbildung 35: Der $L^*a^*b^*$ -Farbraum in dreidimensionaler Darstellung. Nach [164].

Die Messung der Reflexionskurven zur Bestimmung der Farbwerte findet unter diffuser Beleuchtung statt, um einen gleichmäßigen Lichteinfall auf der untersuchten Oberfläche zu erreichen. Zudem wird eine größere Unabhängigkeit von Oberflächendefekten und Textureinflüssen erreicht [165]. Zur Erzeugung einer diffusen Beleuchtung wird ein Spektralphotometer mit einer *Ulbricht-Kugel* verwendet (Abbildung 36), welche auf der Innenseite mit einem weißen Material (Bariumsulfat oder PTFE) beschichtet ist und eine homogene Streuung des Lichtes bewirkt. Der Lichteinfall in die Kugel erfolgt seitlich. Auf der Unterseite weist die Kugel eine Öffnung auf, die auf der Probenoberfläche aufgesetzt wird. Der Spektro sensor zur Detektion der reflektierten Strahlung befindet sich an der Oberseite der Kugel unter einem Winkel von 8° zum Lot [164].

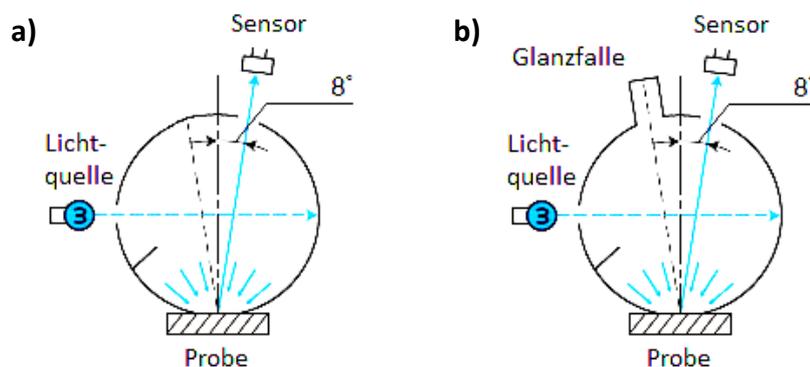


Abbildung 36: Messgeometrie von Spektralphotometern für Farbmessungen in a) SCI-Konfiguration und b) SCE-Konfiguration. Nach [164].

Bei der einfachen Konfiguration des Spektralphotometers (Abbildung 36a) erfasst der Sensor sowohl den Anteil der gerichteten Reflexion unter einem Winkel von 8° als auch den Anteil

des diffus reflektierten Lichtes. Diese Konfiguration wird als *Specular Component Included* (SCI) bezeichnet. Als gerichtete oder auch direkte Reflexion gilt in diesem Zusammenhang die Reflexion unter identischem Einfallswinkel in Bezug auf die makroskopische Oberfläche, während bei der diffusen Reflexion das einfallende Licht aufgrund von Strukturen auf der Oberfläche in unterschiedliche Raumrichtungen gestreut wird (Abbildung 37). Bei einer weiteren Konfiguration, *Specular Component Excluded* (SCE), wird dem Messaufbau eine Glanzfalle hinzugefügt, die unter einem Winkel von 8° zum Lot direkt gegenüber dem Sensor an der Außenseite der *Ulbricht*-Kugel angebracht ist (Abbildung 36b). Die Glanzfalle absorbiert den Anteil des Lichtes, welcher in SCI-Modus als gerichtete Reflexion detektiert wird, sodass der Sensor nur noch den diffus reflektierten Anteil misst [164]. Die SCE-Konfiguration wird vorwiegend bei Proben mit einem matten Erscheinungsbild eingesetzt. Bei matten Oberflächen dominiert der Anteil der diffusen Reflexion, und das direkt reflektierte Licht wird für Farbvergleiche als eher störend empfunden. Bei glänzenden Proben mit einer Oberflächenrauheit unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ($< 400 \text{ nm}$), wie in dieser Arbeit betrachtet, überwiegt dagegen die gerichtete Reflexion, sodass die Anwendung der SCI-Konfiguration sinnvoll ist.

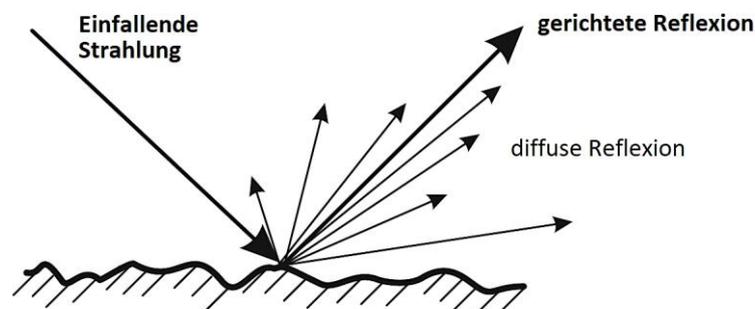


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Reflexion an einer rauen Oberfläche mit gerichtetem und diffusem Anteil der reflektierten Strahlung. Bei glänzenden Oberflächen überwiegt der gerichtet reflektierte Anteil. Nach [166].

Für die Farbmessungen wurde ein Spektralphotometer *CM-700d* von *KONICA MINOLTA* in SCI-Konfiguration mit einem Messfleck-Durchmesser von 6 mm verwendet. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Blitzlampe, welche Strahlung der Normlichtart D65 aussendet. Diese Lichtart soll durchschnittliches Tageslicht im Bereich der mittleren Breiten repräsentieren [167]. Für jede Probe wurde ein Mittelwert aus 12 Messungen gebildet.

Die Dicke der Chromschichten wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt, wobei für jede Probe der Mittelwert aus neun Messungen berechnet wurde. Im Anschluss

fanden Untersuchungen zur Aufklärung von Morphologie und Zusammensetzung der Chromschichten statt. Dazu wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) angewendet. Die Parameter zu diesen Charakterisierungsverfahren sind in Anhang A1 aufgeführt.

5.2. Bewertung des Farbeindrucks dekorativer Chromschichten

Aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Konzentration von $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin wurden Chromschichten mit einer Schichtdicke von 20, 140 und 380 nm bei einer Stromdichte von 5 A dm^{-2} hergestellt und Farbmessungen durchgeführt. Die Konzentration an Saccharin und die Stromdichte entsprechen somit den Werten für eine maximale Abscheiderate (siehe Kapitel 4.3 und 4.4). Zum Vergleich wurden auch Farbmessungen an einer Chromschicht vorgenommen, die aus einem Elektrolyten auf Chrom(VI)-Basis abgeschieden wurde (Tabelle 4, Schichtdicke 140 nm). Die spektralen Reflexionskurven sind in Abbildung 38 dargestellt.

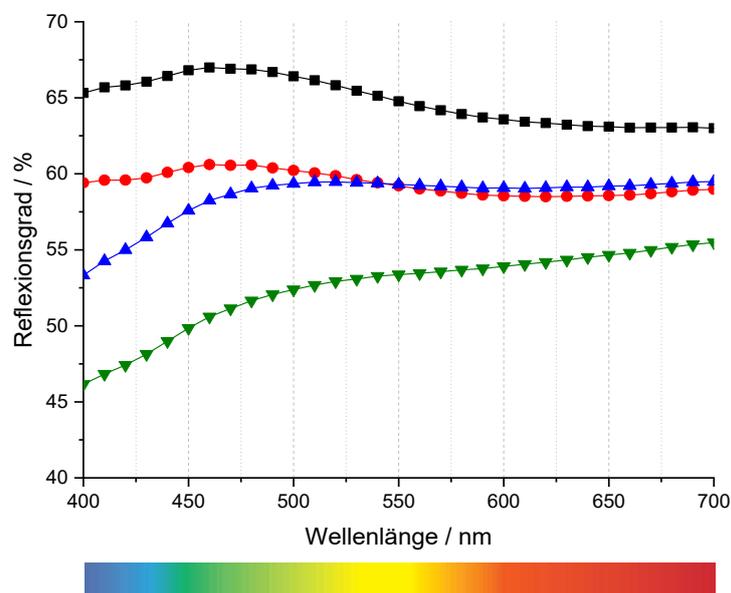


Abbildung 38: Spektrale Reflexionskurven für Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von 20 nm (rot), 140 nm (blau) und 380 nm (grün) und für eine Probe aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Tabelle 4, schwarz). Unterhalb der Wellenlängen-Achse ist das zugehörige Farbspektrum hinterlegt.

Die Kurve der 20 nm-Probe zeigt ein Reflexionsmaximum bei einer Wellenlänge von etwa 470 nm und ein Minimum bei 620 nm. Somit ist das Reflexionsvermögen im blau-grünen Bereich höher als im gelb-roten Bereich, was zu einem bläulichen Aussehen der Oberfläche

führt. Diese Kurvenform ist der Form der Reflexionskurve der Probe sehr ähnlich, die aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten abgeschieden wurde. Die Schicht aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten zeigt jedoch einen höheren Gesamtreflexionsgrad, was bedeutet, dass die Helligkeit höher ist. Wenn die Dicke der Chromschicht aus dreiwertiger Lösung zunimmt, verschwindet das Maximum und die Reflexion im blauen Bereich nimmt ab. Bei der Probe mit einer Dicke von 380 nm ist der Reflexionsgrad im gelb-roten Bereich höher als im blau-grünen Bereich, wodurch ein gelbliches Aussehen entsteht. Zusätzlich wird der Gesamtreflexionsgrad verringert.

Aus den zugehörigen Farbwerten (Abbildung 39) geht die Richtung der Farbänderung noch deutlicher hervor. Sowohl der b^* -Wert der 20 nm-Probe (-0,7) als auch die Probe aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (-1,5) liegen im blauen Bereich der Skala, während der bläuliche Farbton bei letzterer noch stärker ausgeprägt ist. Mit zunehmender Dicke verschiebt sich b^* in den positiven, d.h. gelblichen Bereich (+1,6 bei 140 nm Schichtdicke und +3,3 bei 380 nm Schichtdicke). Große Abweichungen des b^* -Wertes im Vergleich zu den anderen Farbwerten weisen darauf hin, dass dieser Parameter sehr empfindlich auf Inhomogenitäten in den Oberflächeneigenschaften reagiert. Den höchsten L^* -Wert erreicht die Probe aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (84,3) und den niedrigsten die 380 nm dicke Chromschicht aus Chrom(III) (78,3), was die Intensitätsverschiebung in den Reflexionskurven widerspiegelt. Die Helligkeit der anderen Proben liegt zwischen diesen Werten und beträgt für beide etwa 81,4. a^* hat für alle Proben ähnliche Werte im Bereich von -0,5 und -1,0. Es gibt keinen eindeutigen Trend für diesen Parameter.

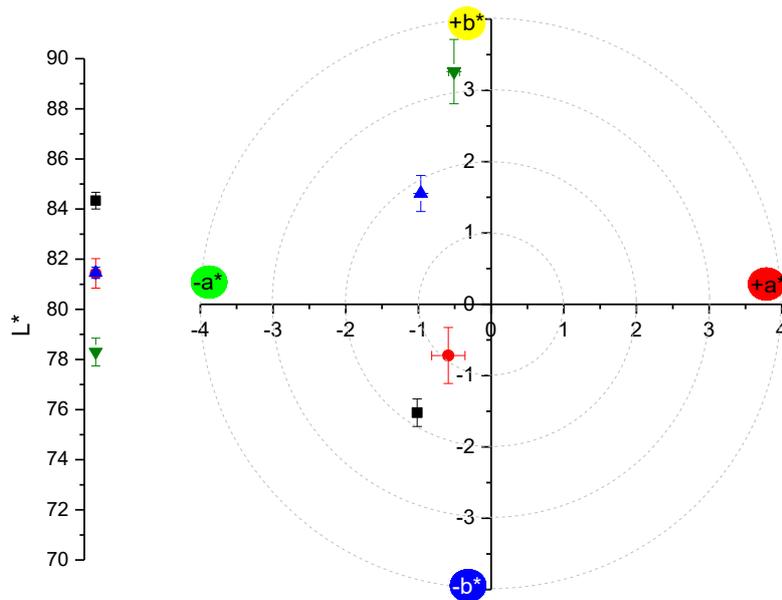


Abbildung 39: Aus den Reflexionskurven in Abbildung 38 berechnete Farbwerte im $L^*a^*b^*$ -Farbraum. Die Marker entsprechen den Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von 20 nm (rot), 140 nm (blau) und 380 nm (grün) und der Probe aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Tabelle 4, schwarz).

Zur besseren Interpretation der Farbwertverschiebung wurden L^* , a^* und b^* in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen (Abbildung 40). Für jeden Farbwert wurde eine lineare Regression vorgenommen (Tabelle 8). Zur Erhöhung der statistischen Sicherheit wurden weitere Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke untersucht, die aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten abgeschieden wurden. Wie aus den obigen Ergebnissen bereits hervorgeht, nimmt L^* mit zunehmender Chromschichtdicke ab, während b^* zunimmt. Die lineare Beziehung ist für b^* am deutlichsten, da die Streuung der Datenpunkte vergleichsweise gering ist und Korrelationskoeffizient vergleichsweise hoch ($R^2 = 0,88$). $b^* = 0$ wird bei einer Schichtdicke von etwa 70 nm erreicht. Die Chromoberfläche hat eine bläuliche Farbe bei einer Schichtdicke unter 70 nm und einen gelblichen Farbton bei einer Schichtdicke über 70 nm. Für a^* ist keine Abhängigkeit von der Schichtdicke zu erkennen ($R^2 = 0,02$).

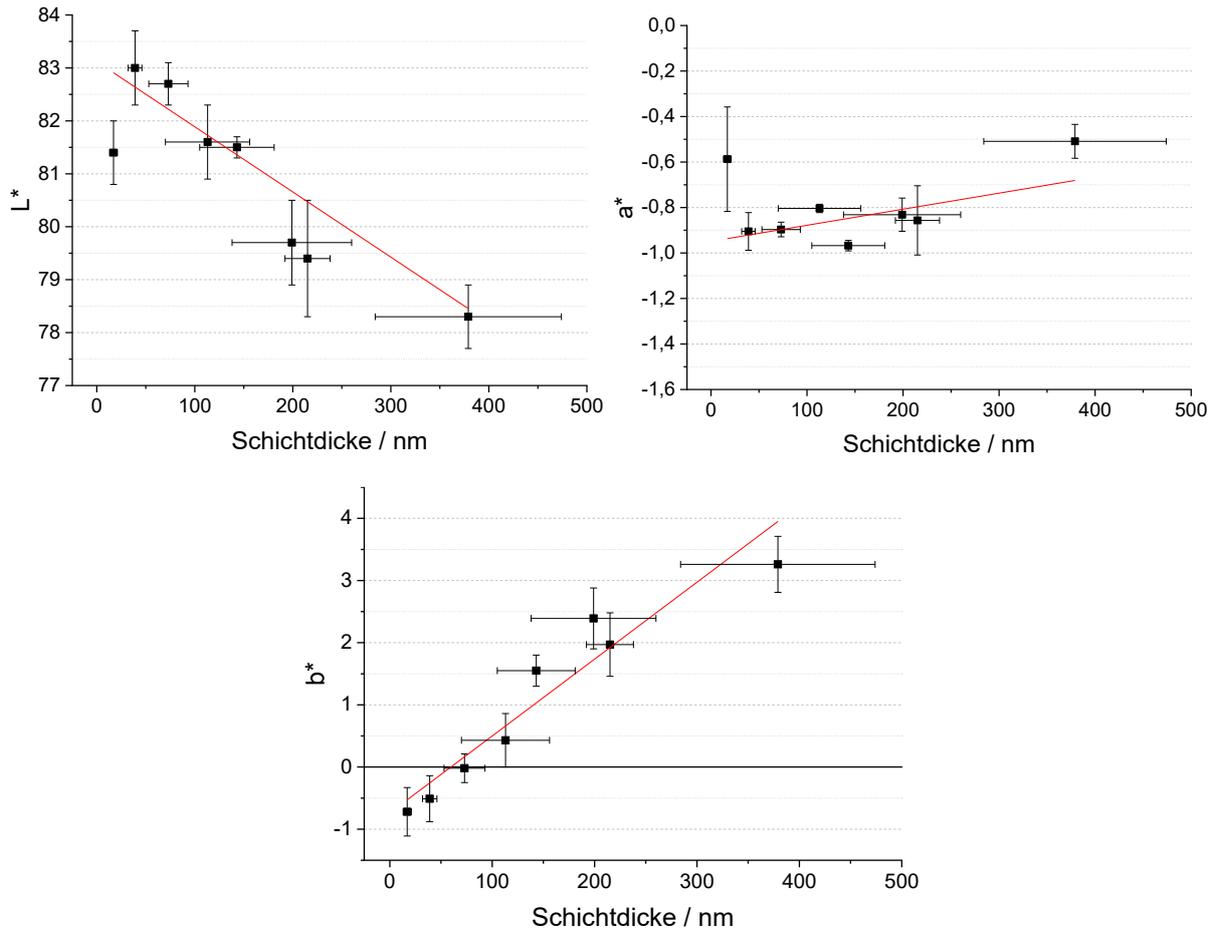


Abbildung 40: Auftragung von L^* , a^* und b^* über die Schichtdicke für Chromschichten, die aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) abgeschieden wurden, mit den zugehörigen Regressionsgeraden.

Tabelle 8: Ergebnisse der linearen Regression für die Auftragung von L^* , a^* und b^* über der Schichtdicke (Abbildung 40).

Auftragung	Lineare Regression $y = a \cdot x + b$		
	a / nm^{-1}	b	R^2
L^* gegen Schichtdicke	$-0,012 \pm 0,003$	$83,1 \pm 0,4$	0,75
a^* gegen Schichtdicke	$0,0007 \pm 0,0006$	$-0,95 \pm 0,09$	0,02
b^* gegen Schichtdicke	$0,012 \pm 0,002$	$-0,74 \pm 0,27$	0,88

5.3. Beziehung zwischen Farbe und Morphologie der Chromschichten

Die Farbverschiebung durch die zunehmende Schichtdicke kann mit einer Änderung der Oberflächenmorphologie des galvanisch abgeschiedenen Chroms korreliert werden. Es wurden REM-Aufnahmen der Proben, die aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten mit einer durchschnittlichen Dicke von 20, 140 und 380 nm abgeschieden wurden, angefertigt (Abbildung 41). Die Oberfläche der Chromschicht mit einer Schichtdicke von 20 nm weist eine feinkörnige Struktur mit einer Korngröße von etwa 40 nm auf. Die Oberflächenstruktur kommt

der Morphologie der Probe aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten nahe (Abbildung 42). Die REM-Aufnahme dieser Probe zeigt Korngrößen zwischen 20 und 40 nm. Aufgrund der ähnlichen Morphologie ist auch das optische Erscheinungsbild ähnlich und die b^* -Farbwerte liegen beide im blauen Bereich. Bei höheren Schichtdicken nimmt die Korngröße der Proben aus dem Chrom(III)-Elektrolyten zu, auf etwa 100 nm für die Probe mit einer Schichtdicke von 140 nm und zwischen 180 und 320 nm für die Probe mit einer Schichtdicke 380 nm.

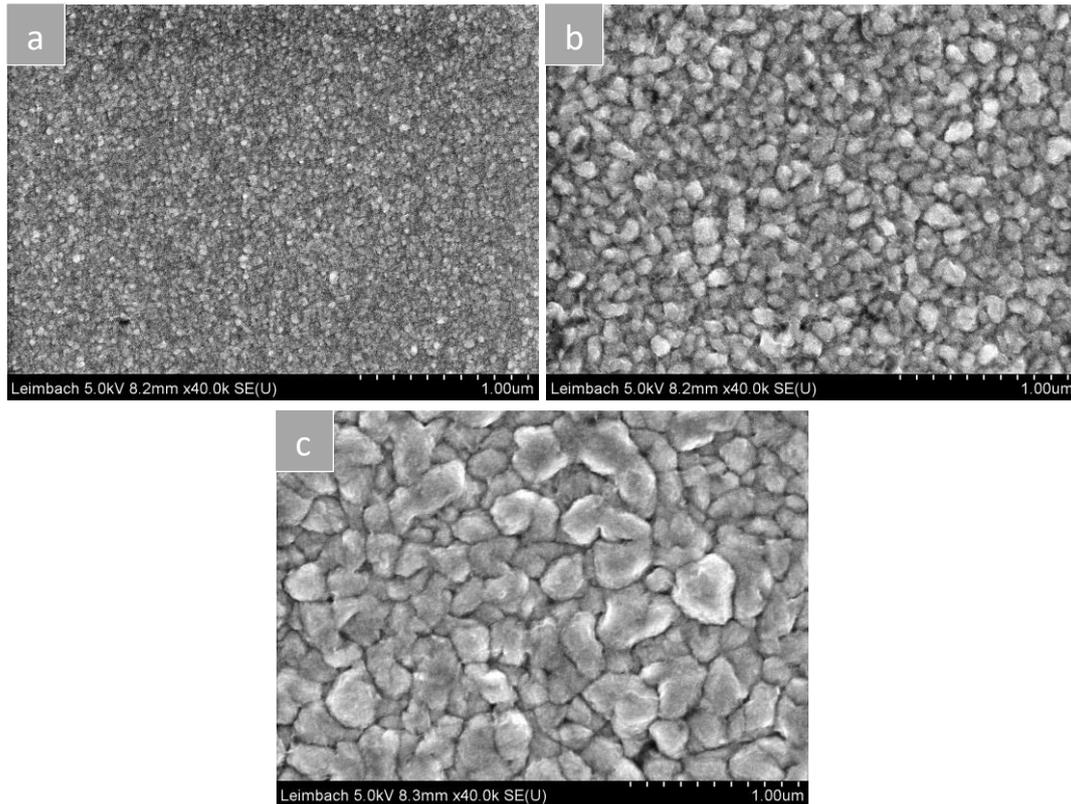


Abbildung 41: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von a) 20 nm, b) 140 nm und c) 380 nm.

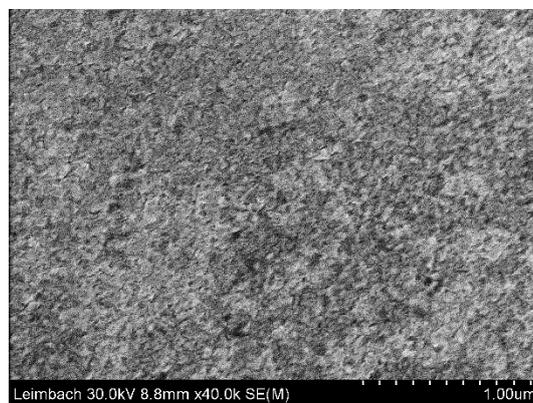


Abbildung 42: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Chromschicht abgeschieden aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Tabelle 4).

Die hier beobachtete Form des Kristallwachstums in Chrom(III)-basierten Elektrolyten unterscheidet sich vom Wachstumsmechanismus in Chrom(VI)-Elektrolyten. Im Falle von Elektrolyten auf Basis von Chrom(VI) hat die Schicht eine sehr feine Kornstruktur mit Strukturgrößen im unteren Nanometerbereich [168, 169], da die Keimbildungsrate hoch ist und das laterale Wachstum von Chromkeimen unterdrückt wird. Daher ist die Oberfläche auch bei hohen Schichtdicken noch fein strukturiert (Abbildung 43 links). Zudem liegt klassischerweise eine kristallographische Vorzugsorientierung ($\langle 111 \rangle$ -Textur) senkrecht zur Oberfläche, also in Wachstumsrichtung der Schicht, vor [170]. Für das auf Chrom(III)-basierende System ist die Anzahl der Keime zu Beginn ebenfalls hoch, aber mit fortschreitender Abscheidungszeit übersteigt das Keimwachstum die Keimbildung. Dies führt zu einem globularen Wachstum und damit zu einer Vergrößerung der Kornstruktur mit zunehmender Schichtdicke (Abbildung 43 rechts). In Folge dessen verändert sich auch das optische Erscheinungsbild der Oberfläche.

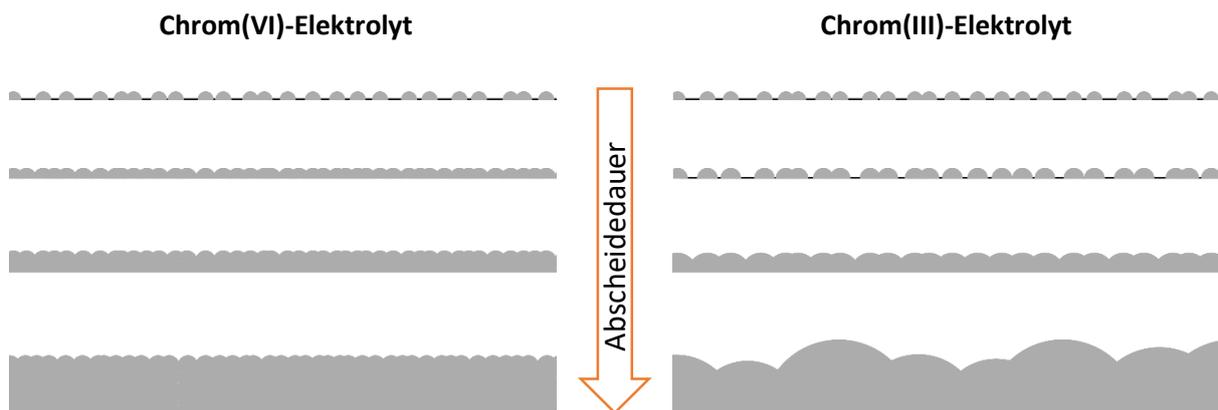


Abbildung 43: Schematische Darstellung des Wachstums der Chromschicht während der galvanischen Abscheidung aus einem Chrom(VI)-Elektrolyten (links) und einem Chrom(III)-Elektrolyten (rechts).

Die zunehmende Korngröße hat einen starken Einfluss auf die Rauheit der aus dem Chrom(III)-Elektrolyten abgeschiedenen Schicht. Wie aus den AFM-Aufnahmen der drei zuvor diskutierten Proben ersichtlich ist, nimmt die Rauheit mit zunehmender Abscheidungszeit zu (Abbildung 44). Die Zunahme tritt durch die dreidimensionale Auftragung der Höhenwerte noch deutlicher hervor (Abbildung 45). Während bei einer Schichtdicke von 20 nm noch maximale Profilhöhen bzw. -tiefen von ± 15 nm erreicht werden, steigen diese bei einer Schichtdicke von 380 nm auf ± 60 nm an. Die aus den Profildaten errechneten Rauheitskennwerte Ra , Rq und $Rmax$ spiegeln diesen Trend wieder (Tabelle 9). Außerdem wird die Oberflächenstruktur aufgrund des globularen Wachstums von Chrom zunehmend

heterogener. Mit zunehmender Schichtdicke wachsen einige Körner auf Kosten anderer, sodass sehr große und kleine Körner nebeneinander vorliegen.

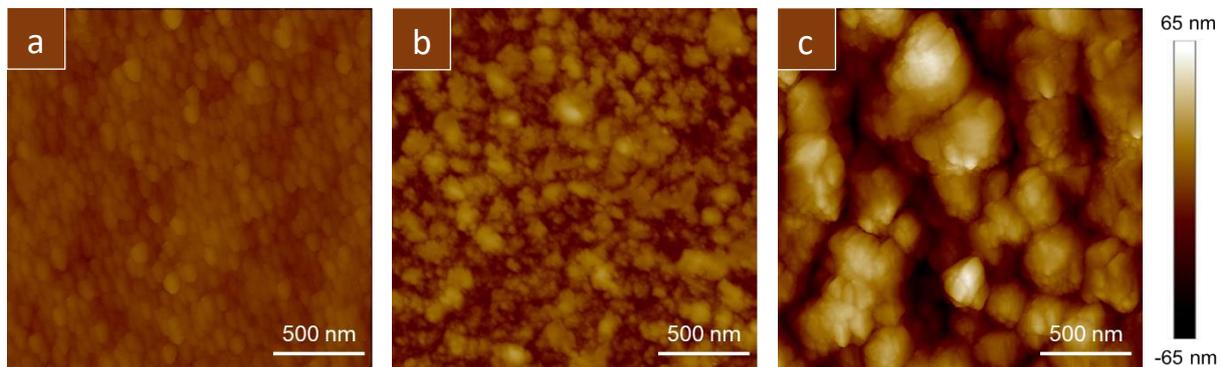


Abbildung 44: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von a) 20 nm, b) 140 nm und c) 380 nm.

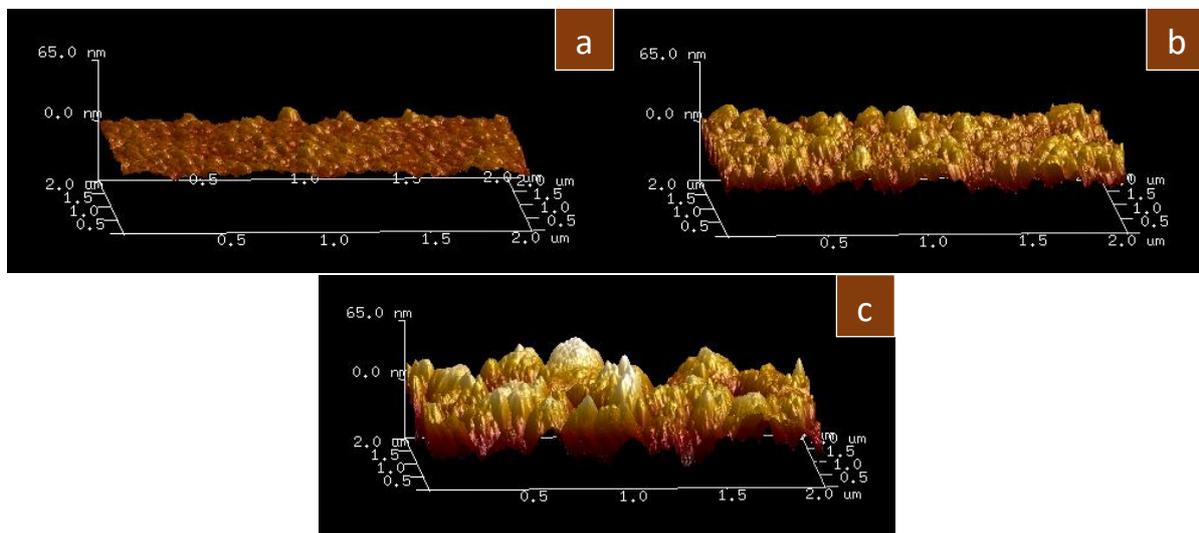


Abbildung 45: AFM-3D-Höhenprofile der Oberfläche von Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von a) 20 nm, b) 140 nm und c) 380 nm.

Tabelle 9: Rauheitswerte der Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten, berechnet aus den Profildaten der AFM-Messungen (Mittelwerte aus 3 Einzelmessungen).

Chromschichtdicke / nm	R_a / nm	R_q / nm	R_{max} / nm
20	$3,0 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	$29,0 \pm 3,0$
140	$7,3 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,3$	$64,1 \pm 8,2$
380	$17,7 \pm 0,6$	$21,8 \pm 0,8$	134 ± 8

Die EDX-Messungen (Tabelle 10) zeigen Schwefel (1,3 m-%) und Kohlenstoff (0,7 m-%) in der Schicht, die aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten abgeschieden wurde. Diese Elemente stammen aus dem organischen Zusatz Saccharin und seinen Hydrierprodukten (Kapitel 4.8). Im Gegensatz dazu entsteht bei der Abscheidung aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten eine nahezu

reine Chromschicht (99,4 m-%) ohne Schwefel und mit einem geringeren Gehalt an Kohlenstoff (0,4 m-%). Die Konzentrationswerte von Sauerstoff, insbesondere bei der Chrom(VI)-Probe, sind stark fehlerbehaftet, da im Spektrum eine Überlagerung der K-Strahlung von Sauerstoff und der L-Strahlung von Chrom auftritt (siehe Anhang A6) und erlauben ist nur eine qualitative Betrachtung. Ein Teil des Sauerstoffes kann auf die Bildung einer dünnen Oxidschicht in Kontakt mit dem Luftsauerstoff zurückgeführt werden, die in beiden Fällen auftritt. Da der Sauerstoffgehalt für die Schicht aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten jedoch deutlich höher ist (1,8 m-%), muss bei dieser Probe zusätzlich eine prozessbedingte Einlagerung des Sauerstoffes berücksichtigt werden. Hierfür kommt der Einbau von Chrom(III)-hydroxiden in Betracht, die während der Abscheidung aufgrund des pH-Wert-Anstieges im oberflächennahen Bereich entstehen (Kapitel 4.4). Ein solcher Hydroxideinbau konnte von *Surviliené et al.* [171] in Chrom-Nickel-Legierungen nachgewiesen werden.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2, Schichtdicke 380 nm) und dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Tabelle 4), gemessen mit EDX.

Element	Konzentration / m-%	
	Chrom(III)-Elektrolyt	Chrom(VI)-Elektrolyt
Chrom	96,2 ± 2,0	99,4 ± 2,4
Schwefel	1,3 ± 0,1	-
Kohlenstoff	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Sauerstoff	1,8 ± 0,3	0,2 ± 0,2

Der Gehalt an Fremdelementen wurde auch mittels GD-OES untersucht. Diese Methode liefert ein Tiefenprofil der Elemente und ermöglicht Aussagen über deren Verteilung senkrecht zur Probenoberfläche (Abbildung 46). Um eine verlässliche Quantifizierung zu ermöglichen ist eine Kalibrierung anhand von Standardproben mit der entsprechenden Matrix notwendig. Da für die betrachteten Elemente (z. B. Schwefel in Chrom, Kohlenstoff in Chrom) keine Standards in den entsprechenden Konzentrationsbereichen existieren, ist eine Bestimmung der Elementkonzentrationen nur im Vergleich mit anderen Messverfahren möglich. Für Schwefel zeigt sich hier eine recht gute Übereinstimmung mit den EDX-Ergebnissen. Die gemessene Konzentration beträgt ca. 1,6 m-% und verläuft gleichmäßig über die gesamte Schichtdicke. Bei Kohlenstoff zeigt die Messung eine Konzentration von 7,5 m-% an der Chromoberfläche, die mit zunehmender Sputtertiefe auf etwa 2 m-% abfällt. Hier findet in Folge des

Sputterprozesses eine Überlagerung des Messsignals von an der Oberfläche adsorbiertem und in der Schicht eingebautem Kohlenstoff statt. Ein qualitativ ähnlicher Verlauf ist für Sauerstoff zu erkennen, allerdings mit noch höheren Werten (10,8 bis ca. 3 m-%). Da auch der Sauerstoffgehalt in der Glanznickel-Schicht mit 1,8 m-% sehr hoch ausfällt, ist die Aussagekraft dieser Werte begrenzt. Ähnlich kritisch sind die Konzentrationen der Fremdmetalle Eisen, Zink und Nickel zu interpretieren, für die zwischen Werte zwischen 0,6 und 1,2 m-% gemessen wurden.

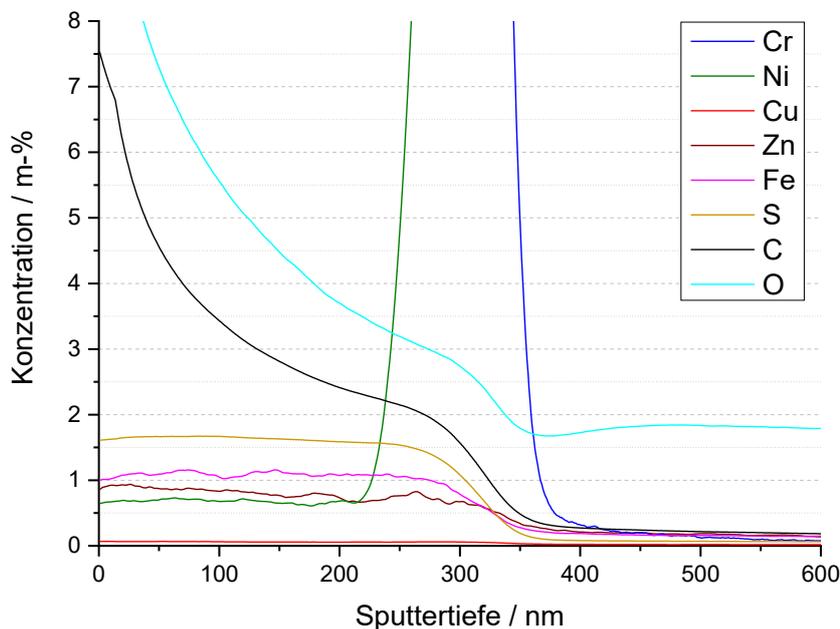


Abbildung 46: Tiefenprofil der Elementkonzentration für eine Chromschicht (Schichtdicke 310 nm), die bei 5 A dm^{-2} aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) auf Glanznickel (Tabelle 5) abgeschieden wurde, gemessen mit GD-OES. Das vollständige Profil ist in Anhang A6 hinterlegt.

Obwohl die Konzentration an Fremdelementen in den Schichten vergleichsweise gering ist ($< 4 \text{ m-%}$), beeinflusst sie das optische Erscheinungsbild. So lassen sich die Unterschiede in den Farbwerten zwischen der Probe aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten und der Probe aus dem Chrom(III)-Elektrolyten mit einer Schichtdicke von 20 nm erklären. Obwohl die Korngröße bei beiden Proben in einem ähnlichen Bereich liegt (ca. 20 bis 40 nm, Abbildung 41a und Abbildung 42), zeigt die Schicht aus Chrom(VI) eine höhere Helligkeit (Abbildung 38), da diese einen geringeren Gehalt an Fremdelementen aufweist. Wie die Vergleiche mit den Proben höherer Schichtdicken (Abbildung 41a und b) gezeigt haben, ist der Einfluss der Schichtzusammensetzung jedoch deutlich überlagert durch den Einfluss der Oberflächenmorphologie.

5.4. Berechnung von spektralen Reflexionskurven

Die Verschiebung des Farbtones von bläulich zu gelblich in Folge einer Zunahme der Rauheit (Kapitel 5.3) kann durch die Theorie der Lichtstreuung an rauen Oberflächen erklärt werden [172]. Diese beschreibt die Reflexion elektromagnetischer Strahlung, im speziellen Licht im Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums, an einer Oberfläche in Abhängigkeit von deren Rauheit. Die Zusammenhänge gelten für die Oberfläche von Metallen bzw. Materialien mit hoher magnetischer Permeabilität und Permittivität ($\mu_r \cdot \epsilon_r \gg 1$).

Durch die Höhenunterschiede im Oberflächenprofil wird ein Teil des Lichtes innerhalb der Profiltäler diffus gestreut und schließlich absorbiert. Dies führt zur Abnahme der Intensität der gerichtet reflektierten Strahlung. Diese Schwächung der Intensität kann durch den Rauheitsparameter $g(\lambda)$ beschrieben werden (Gleichung 5-8).

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-g(\lambda)) \quad (5-8)$$

$I(\lambda)$ entspricht der Intensität des gerichtet reflektierten Lichtes und $I_0(\lambda)$ der Intensität des einfallenden Lichtes. Für $g(\lambda)$ existieren in der Literatur unterschiedliche mathematische Ausdrücke. *Rembold* [166] schlug eine Gleichung für $g(\lambda)$ vor, die sich aus den Modellen von *Kirchhoff* ableiten lässt (Gleichung 5-9).

$$g(\lambda) = \frac{4\pi \cdot \cos \delta}{\lambda} \cdot Rq \quad (5-9)$$

Der quadratische Mittenrauwert Rq , welcher der Standardabweichung der Profilhöhe entspricht, geht dabei linear ein. δ entspricht dem Einfallswinkel des Lichtes, der gleich dem Ausfallswinkel der gerichtet reflektierten Strahlung ist. *Goossens et al.* [173] nutzten für ihre Betrachtungen der Reflexion eine Gleichung nach *Beckmann* (Gleichung 5-10).

$$g(\lambda) = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot \cos \delta}{\lambda} \cdot Rq \right)^2 \quad (5-10)$$

Rq geht bei dieser Gleichung quadratisch ein. Unabhängig davon, welche Gleichung betrachtet wird, ist mit zunehmender Rauheit eine Schwächung der Reflexion zu erwarten. Die Abnahme des Reflexionsgrades ist dabei im blau-grünen Bereich des Spektrums höher als im gelb-roten Bereich, was in guter Übereinstimmung mit den oben diskutierten Ergebnissen steht. Ähnliche Schlussfolgerungen zur rauigkeitsabhängigen Reflexion wurden für galvanisch abgeschiedenes Nickel [174], Kupfer [175] und Silber [176] gezogen. Es wurde eine Abnahme der Helligkeit beobachtet, wenn die mittlere Rauheit einen Schwellenwert überschritt. Bei

diesen Versuchen wurde die Intensität des reflektierten Lichts jedoch unter gerichteter Beleuchtung gemessen, was einen direkten Vergleich mit den Farbmessungen unter diffuser Beleuchtung erschwert.

Der materialabhängige Einfluss auf den Reflexionsgrad wird durch die *Fresnel*-Gleichungen wiedergegeben. Da die Farbmessungen unter einem Winkel nahe zum Lot durchgeführt wurden, kann näherungsweise die vereinfachte *Fresnel*-Gleichung für den senkrechten Einfall angewendet werden [177] (Gleichungen 5-11 und 5-12).

$$R(\lambda) = \left| \frac{1 - \mathbf{n}(\lambda)}{1 + \mathbf{n}(\lambda)} \right|^2 = \frac{(n(\lambda) - 1)^2 + k(\lambda)^2}{(n(\lambda) + 1)^2 + k(\lambda)^2} \quad (5-11)$$

$$\mathbf{n}(\lambda) = n(\lambda) + i \cdot k(\lambda) \quad (5-12)$$

$\mathbf{n}(\lambda)$ ist der komplexe Brechungsindex, $n(\lambda)$ die Brechzahl (Realteil von $\mathbf{n}(\lambda)$) und $k(\lambda)$ der Extinktionskoeffizient (Imaginärteil von $\mathbf{n}(\lambda)$). Der spektrale Reflexionsgrad $R(\lambda)$ ist als Verhältnis der Intensitäten von reflektiertem und einfallendem Licht definiert (Gleichung 5-13).

$$R(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (5-13)$$

Die Kombination von Gleichung 5-11, die für eine ideal glatte Oberfläche gilt, und Gleichung 5-8 ergibt ein Modell der Reflexion an einer Metalloberfläche in Abhängigkeit von deren Rauheit (Gleichung 5-14).

$$R(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2 + k(\lambda)^2}{(n(\lambda) + 1)^2 + k(\lambda)^2} \cdot \exp(-g(\lambda)) \quad (5-14)$$

Die Werte für $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ von Chrom sind der Literatur entnommen [178], unter der Annahme einer polykristallinen Schicht ohne Vorzugsorientierung. Der spektrale Reflexionsgrad wurden für verschiedene Werte von Rq berechnet und mittels kubischen Splines interpoliert. Die Berechnung erfolgte mit einem Winkel δ von 8° , der auch bei den Farbmessungen in Kapitel 5.2 verwendet wurde. Für beide Gleichungen von $g(\lambda)$ wurden Reflexionskurven berechnet und getrennt dargestellt (Abbildung 47). Die Kurven bei $Rq = 0$ zeigen ein Reflexionsmaximum bei einer Wellenlänge von 445 nm. Wie erwartet, nimmt der Reflexionsgrad bei Erhöhung der Rauheit generell ab, allerdings stärker im blau-grünen Bereich als im gelb-roten Bereich. Für Gleichung 5-9 ist der Effekt der Rauheit stärker ausgeprägt als für Gleichung 5-10. Bei $Rq > 10$ nm für Gleichung 5-9 und $Rq > 21$ nm für

Gleichung 5-10 übersteigt der Reflexionsgrad bei 700 nm den Reflexionsgrad bei 445 nm, sodass ein Farbwechsel von bläulich nach gelblich vorhergesagt werden kann. Somit wird der Zusammenhang zwischen Rauheit und Farbe qualitativ bestätigt.

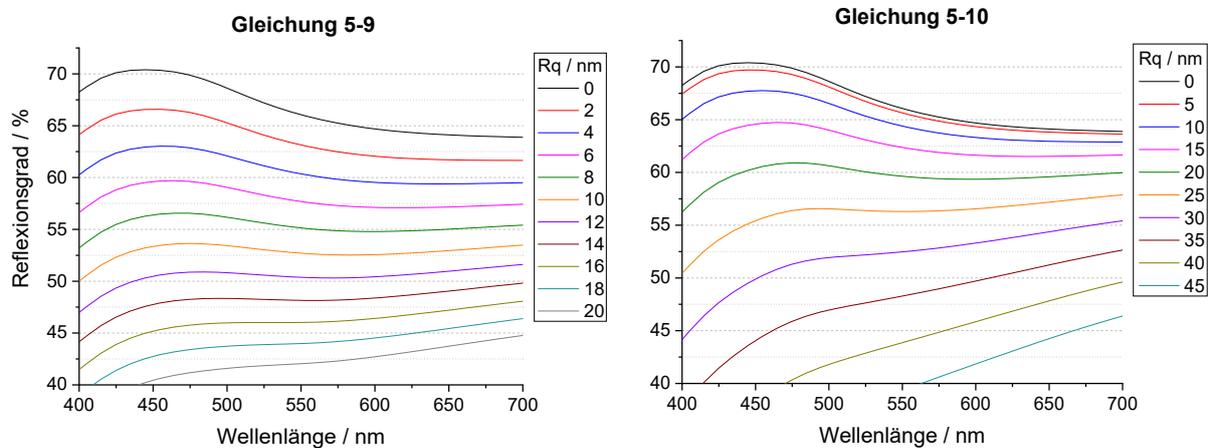


Abbildung 47: Berechnete Reflexionskurven von Chromoberflächen in Abhängigkeit von R_q unter Verwendung der Modelle basierend auf Gleichung 5-9 (links) und Gleichung 5-10 (rechts).

Im Vergleich mit den gemessenen Reflexionskurven der aus dem Chrom(III)-Elektrolyten abgeschiedenen Proben (Abbildung 48) stimmt die Kurve der 20 nm Schicht gut mit dem Modell unter Einbeziehung von Gleichung 5-9 überein, wobei ein R_q im Bereich von 4,5 bis 6 nm für die Berechnung zu Grunde gelegt wurde. Das gemessene R_q ist mit 3,8 nm etwas geringer. Für die Probe mit einer Schichtdicke von 380 nm zeigt dagegen das Modell auf Basis von Gleichung 5-10 die größte Übereinstimmung, mit einem R_q zwischen 28 und 31 nm. Auch hier liegt der modellierte Rauheitswert etwa 30 % über dem gemessenen (21,8 nm). Die systematische Abweichung von gemessener und modellierter Rauheit deutet auf Defizite der Modelle hin. Eine Ursache könnte der Restanteil an diffuser Reflexion darstellen, der während der Messung im SCI-Modus erfasst, in den Modellrechnungen allerdings nicht berücksichtigt wird. Da der diffuse reflektierte Anteil jedoch einen zusätzlichen Beitrag zum gemessenen Reflexionsgrad liefert, wäre in diesem Fall eine Unterschätzung anstatt einer Überschätzung der Rauheit durch die Modelle zu erwarten.

Einen weiteren Faktor stellen die Fremdelemente (Schwefel, Kohlenstoff, Sauerstoff) in der Schicht dar (Kapitel 5.3). Diese bewirken eine stärkere Absorption des Lichtes, also eine stärkere Schwächung der reflektierten Intensität, als bei einer reinen Chromschicht. Damit ergibt die Anpassung an die Modelle, die von reinem Chrom ausgehen, an den gemessenen Kurven eine scheinbar höhere Rauheit als in der Realität. Auch die dünne Oxidschicht, die sich beim Kontakt mit Luftsauerstoff bildet, hat einen Einfluss auf das Reflexionsverhalten der

Oberfläche, der in den Modellen nur bedingt wiedergegeben werden kann. Es ist zu erwarten, dass die Oxidschicht ebenfalls eine stärkere Absorption und somit eine Überschätzung des Rauheitswertes bewirkt. Dieser Einfluss könnte durch ein Mehrschicht-Modell berücksichtigt werden, wodurch sich allerdings auch die Komplexität der Berechnungen stark erhöht.

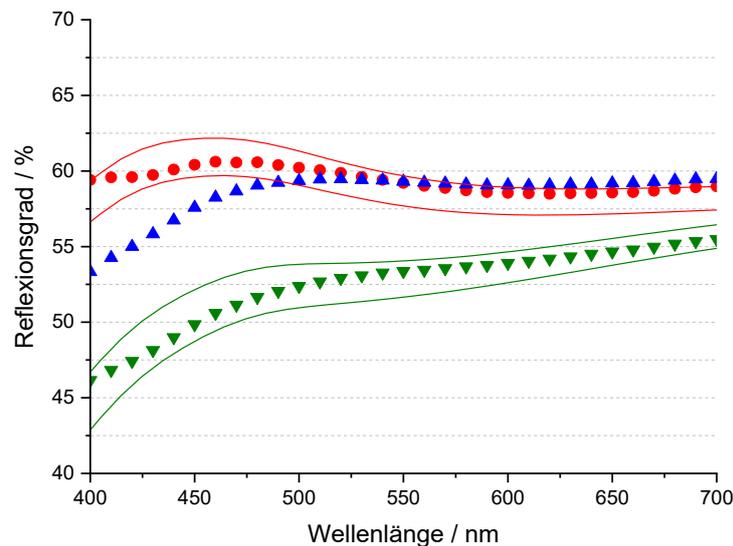


Abbildung 48: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Reflexionskurven für Chromoberflächen. Die Punktgraphen zeigen die Messwerte der galvanisch abgeschiedenen Schichten aus Chrom(III) mit einer Dicke von 20 nm (rot), 140 nm (blau) und 380 nm (grün). Die roten Liniengraphen sind mit dem Modell nach Gleichung 5-9 ($Rq = 4,5$ und 6 nm) und die grünen Liniengraphen mit dem Modell nach Gleichung 5-10 ($Rq = 28$ und 31 nm) berechnet.

Unter Berücksichtigung der genannten Abweichungen kann davon ausgegangen werden, dass das Modell unter Einbeziehung von Gleichung 5-9 für Proben mit niedriger Chromschichtdicke, d. h. niedrige Werte von Rq , geeignet ist, während das auf Gleichung 5-10 basierende Modell im Bereich höherer Schichtdicken bessere Ergebnisse liefert. Dies ist nicht nur auf die Zunahme der Rauheit zurückzuführen, sondern auch auf eine Änderung der Korngrößenverteilung aufgrund des heterogenen Kornwachstums. Dabei ändern sich auch Charakteristika der Oberfläche, die bislang nicht einbezogen wurden, z. B. Krümmung und Steilheit (Kurtosis) des Oberflächenprofils. Die Reflexionskurve der 140 nm Probe passt indes zu keiner der berechneten Kurven. Wahrscheinlich fällt das Reflexionsverhalten dieser Probe in einen Übergangsbereich beider Modelle. Weitere Abweichungen zwischen Messung und Modell im Verlauf der Kurven, insbesondere im blauen Bereich zwischen 400 und 500 nm, sind auf Unsicherheiten bei den Werten für $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ zurückzuführen. Die in der Literatur angegebenen Daten variieren in diesem Wellenlängenbereich erheblich [179-181], da sie stark von der Oberflächenpräparation, der Mikrostruktur und der Kristallorientierung abhängen.

6. Chromabscheidung mit gepulstem Strom

6.1. Zielstellung und Konzepte für die Pulsabscheidung von Chrom

Bei der elektrochemischen Abscheidung mit gepulstem Strom wird zwischen der unipolaren und der bipolaren Pulsabscheidung unterschieden (Abbildung 49).

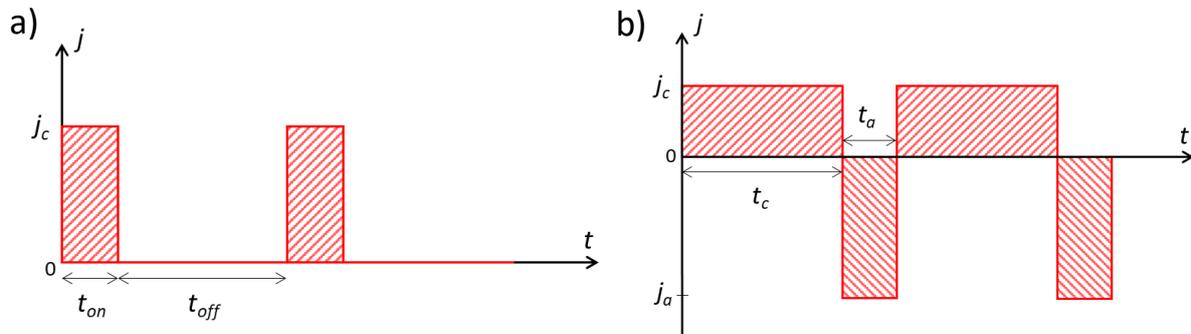


Abbildung 49: Qualitative Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Stromdichte bei einer a) unipolaren Pulsabscheidung und b) bipolaren Pulsabscheidung.

Die unipolare Pulsabscheidung (Abbildung 49a) entspricht einer zeitlich periodischen Abfolge von Phasen, in denen ein kathodischer Strom j_c fließt und die Metallabscheidung an der Substratoberfläche stattfindet (Einschaltzeit, engl. on-time, t_{on}) und stromlosen Phasen (Ausschaltzeit, engl. off-time, t_{off}). Weitere charakteristische Größen sind die Periodendauer T , die Frequenz f und der Lastzyklus Θ , der den Anteil der stromführenden Zeit an der Gesamtzeit darstellt. Der Zusammenhang zwischen den Pulsparametern ist durch die Gleichungen 6-1 und 6-2 gegeben.

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (6-1)$$

$$\Theta = \frac{t_{on}}{T} = t_{on} \cdot f \quad (6-2)$$

Während der Ausschaltzeit findet eine Unterbrechung der Metallabscheidung statt, die mit dem darauffolgenden Strompuls fortgesetzt wird. Dadurch wird die Keimbildung bei jedem Strompuls neu angeregt. Zudem findet während der Ausschaltzeit unmittelbar vor der Elektrode ein Konzentrationsausgleich statt, sodass eine Verarmung an Metallionen vermieden werden kann. Somit können unter anderem Schichtstruktur, Stromausbeute und Makrostreufähigkeit beeinflusst werden [182].

Faust et al. [183] nutzten unipolare Pulsabscheidungen, um rissfreie Schichten aus einem Chrom(VI)-Elektrolyten herzustellen. Durch Ausgleichsprozesse an der Elektrodenoberfläche

während der Ausschaltzeit wird der Einbau von Chromhydriden in die Schichten vermieden, die im Zuge der Wasserstoffentwicklung entstehen und starke Zugspannungen bewirken können. Dieses Prinzip wurde später von *Saiddington & Hoey* [184] weiterentwickelt und von *Ahmadi et al.* [185, 186] auf Chrom(III)-Elektrolyte übertragen. Die geringsten inneren Spannungen wurden je nach Elektrolytssystem bei Ein- und Ausschaltzeiten im Bereich von Sekunden bis Minuten erreicht ($f \ll 1$ Hz). Bei Chrom(VI)-Elektrolyten wird darüber hinaus der Mechanismus der Schichtbildung verändert, sodass die Keimbildung unterdrückt wird und ein eher globulares Wachstum der Keime stattfindet. Ursache sind die Auflösung des Kathodenfilms und die teilweise Passivierung der Chromoberfläche während der Ausschaltzeiten. Dies führt zur Zunahme von Korngröße und Rauheit im Vergleich zur Gleichstrom-Abscheidung und damit zu einer Abnahme des Glanzgrades [187].

Unipolare Pulsabscheidungen bei höheren Frequenzen ($f \geq 50$ Hz) beeinflussen bei Chrom(VI)-Elektrolyten die Bildung kristallographischer Phasen und Texturen [188], zeigen jedoch keine oder nur geringfügige Verbesserungen von Stromausbeute und Schichtmorphologie [189]. Bei Chrom(III)-Elektrolyten ist eine deutliche Erhöhung der Stromausbeute und eine Verringerung der Korngröße möglich, verbunden mit einer Zunahme der mechanischen und chemischen Beständigkeit [190]. Es ist allerdings nur schwer möglich, generelle Aussagen zum Einfluss der Pulsparameter zu treffen, da die Elektrolytzusammensetzung und die Wahl der Komplexbildner einen deutlichen Einfluss auf die Ausprägung des Gefüges haben. So berichten *Tu et al.* [191] von einer 4-fach höheren Abscheiderate (250 nm min^{-1}) im Vergleich zu Gleichstrom-Abscheidungen durch Einsatz von Pulsstrom mit einer Frequenz von 3,3 kHz und einem Lastzyklus von 33 %. *Song & Chin* [192] und *Mohan et al.* [193] erzielten eine höhere Härte und höhere Korrosionsbeständigkeit der Chromschichten bei Frequenzen von 10 Hz bis 1 kHz. Für einen Elektrolyten mit Formiat und Harnstoff als Komplexbildner wurde ein Optimum bei 50 Hz und einem Lastzyklus von 40 % erreicht. *Danilov et al.* [194] und *Giovanardi & Bozza* [195] konnten zeigen, dass bereits Frequenzen zwischen 0,5 und 1 Hz einen positiven Effekt auf Stromausbeute, Morphologie und Härte haben.

Bipolare Pulsabscheidungen (Abbildung 49b) enthalten neben Phasen mit kathodischem Stromfluss (j_c , t_c) auch Phasen mit einem anodischen Stromfluss (j_a , t_a), sogenannten Umkehrpuls. In diesen Phasen finden Oxidationsreaktionen an der Elektrodenoberfläche statt, z. B. die Auflösung des zuvor abgeschiedenen Materials. Der periodische Wechsel von Metallabscheidung und -auflösung hat kann die Keimbildung anregen und das Keimwachstum

hemmen, sodass die Schichtstruktur verfeinert wird. Zudem können Stromausbeute und Makrostreufähigkeit erhöht werden.

Mortier et al. [196] konnten durch bipolares Pulsen in einem Chrom(VI)-Elektrolyten rissfreie Chromschichten mit hoher Korrosionsbeständigkeit abscheiden. Durch die Oxidation von adsorbiertem Wasserstoff während der anodischen Phasen wurden Bildung und Einbau von Chromhydriden in die Schicht vermindert [197]. In ähnlicher Weise konnten auch *Imaz et al.* [198] Chromschichten mit deutlich erhöhter Korrosionsstabilität in chloridhaltigen Medien herstellen. *Leisner et al.* [170, 199] führten umfangreiche Versuche zur bipolaren Pulsabscheidung von Chrom aus Chrom(VI)-Elektrolyten durch und beobachteten eine Erhöhung der Stromausbeute (auf bis zu 38 %) und eine Änderung der kristallographischen Vorzugsorientierung im Vergleich zur Gleichstrom-Abscheidung. Das Verhältnis von anodischer zu kathodischer Ladung lag dabei unter 1 %. Für Chrom(III)-Elektrolyte ist die bipolare Pulsabscheidung eher ungeeignet, da bei der Auflösung der Chromschicht sechswertige Chromverbindungen entstehen, die den Reduktionsprozess stören und mit den Badbestandteilen reagieren können. Zudem sind die Mischmetalloxid-Anoden nicht für die Umkehr der Stromrichtung geeignet, sodass technisch anspruchsvollere Membrananoden eingesetzt werden müssen (Kapitel 2.3.2). Dennoch wurden Verfahren entwickelt, um, analog zu den Arbeiten von *Mortier et al.*, die Rissbildung bei der Abscheidung von Chromschichten mit hoher Schichtdicke zu vermeiden, darunter von *Lozano-Morales et al.* [200] und *Schröder et al.* [201].

6.2. Vergleich der Schichten aus Chrom(III)-Elektrolyten in Bezug auf die Farbe

Neben dem Chrom(III)-basierten Modellelektrolyten (Tabelle 2), dessen Charakteristika in Kapitel 4 und 5 diskutiert werden, wurden auch Beschichtungsversuche mit dem kommerziellen Chrom(III)-Elektrolyten *SAPHIR 2000* (Tabelle 3) durchgeführt. Dieser Elektrolyt wird bereits im industriellen Maßstab mit Badvolumina von mehreren tausend Litern eingesetzt [9, 202]. Aus beiden Elektrolyten wurden Chromschichten mit Schichtdicken zwischen 20 und 550 nm abgeschieden. Anschließend wurden die Farbwerte dieser Proben bestimmt, die Ergebnisse über die Schichtdicke aufgetragen (Abbildung 50) und lineare Regressionen durchgeführt, um Korrelationen zwischen den Parametern offenzulegen

(Tabelle 11). Das Messprinzip zur Bestimmung der Farbwerte wird in Kapitel 5.1 eingehend erläutert.

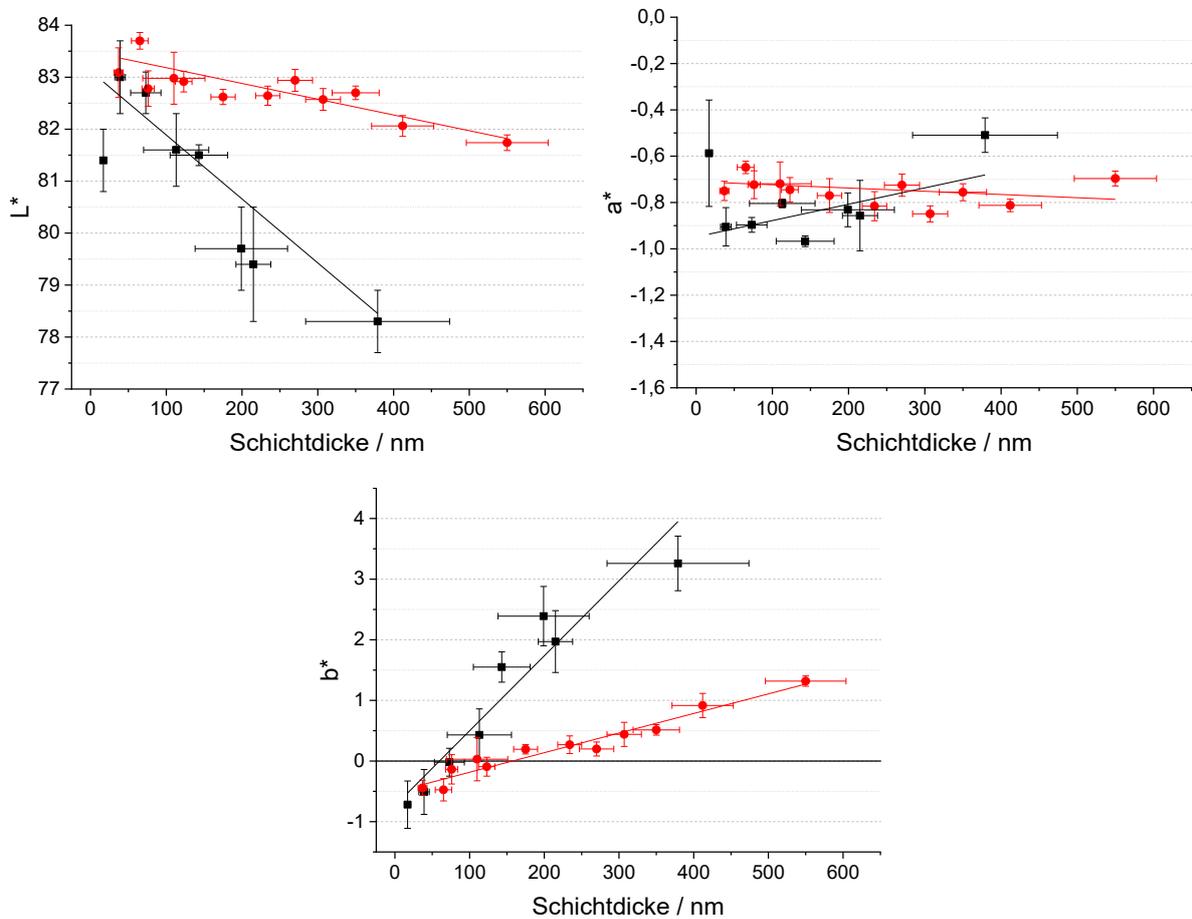


Abbildung 50: Auftragung von L^* , a^* und b^* über die Schichtdicke für Chromschichten, die aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2, schwarz) und SAPHIR 2000 (Tabelle 3, rot) abgeschieden wurden. Die Regressionsgeraden wurden eingefügt, um lineare Abhängigkeiten zwischen den Farbwerten und der Schichtdicke aufzuzeigen.

Tabelle 11: Ergebnisse der linearen Regression für die Auftragung von L^* , a^* und b^* über der Schichtdicke (Abbildung 50) für Chromschichten, die aus SAPHIR 2000 abgeschieden wurden.

Auftragung	Lineare Regression $y = a \cdot x + b$		
	a / nm^{-1}	b	R^2
L^* gegen Schichtdicke	$-0,0030 \pm 0,0005$	$83,5 \pm 0,2$	0,73
a^* gegen Schichtdicke	$-0,00014 \pm 0,00011$	$-0,71 \pm 0,04$	0,05
b^* gegen Schichtdicke	$0,0032 \pm 0,0002$	$-0,51 \pm 0,07$	0,96

L^* nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, während b^* zunimmt. Dies entspricht einer Abnahme der Helligkeit und einer Verschiebung des Farbtönen vom bläulichen in den gelblichen Bereich. Allerdings zeigen L^* und b^* bei SAPHIR 2000 eine deutlich schwächere Abhängigkeit von der Schichtdicke als bei dem Modellelektrolyten. Der L^* -Wert bleibt bei SAPHIR 2000 auch

im hohen Schichtdickenbereich über 80, während bei dem Modellelektrolyten bereits bei einer Schichtdicke größer 200 nm der Helligkeitswert unter 80 fällt. Der Umschlagpunkt von einem negativen (blauen) zu einem positiven (gelben) b^* -Wert ist für *SAPHIR 2000* bei ca. 150 nm erreicht, für den Modellelektrolyten bereits bei einer Schichtdicke von etwa 70 nm. a^* zeigt in keinem der Elektrolyte eine Korrelation zur Schichtdicke ($R^2 \leq 0,05$). Die geringere Streuung der Messwerte bei den Proben aus *SAPHIR 2000* ist darauf zurückzuführen, dass die Abscheidungen in dem 45 Liter-Bad der Handgalvanikanlage (Abbildung 6) durchgeführt wurden, bei dem Modellelektrolyten dagegen in einem 2 Liter-Becherglas (Abbildung 5). Dadurch ist die Schichtdickenverteilung auf den Blechen, die in *SAPHIR 2000* beschichtet wurden, gleichmäßiger.

Alle Schichten zeigen die für Abscheidungen aus Chrom(III)-Elektrolyten typische Oberflächenstruktur, die aus dem globularen Keimwachstum resultiert (Abbildung 51). Die Verschiebung von L^* und b^* ist auf eine Änderung der Morphologie der Chromoberfläche im Zuge des Schichtwachstums zurückzuführen, wobei Korngröße und Rauheit mit der Schichtdicke zunehmen (siehe Kapitel 5.3). Anhand der Gegenüberstellung von Proben mit ähnlicher Kornstruktur wird deutlich, dass die Morphologieänderung bei den untersuchten Elektrolyten in unterschiedlichem Maße stattfindet. Bei kleinen Schichtdicken von 20 bzw. 40 nm ist auch die Korngröße annähernd gleich. Die Zunahme der Korngröße mit fortschreitender Schichtdicke ist jedoch bei dem Modellelektrolyten deutlich stärker als bei *SAPHIR 2000*. Eine Korngröße von ca. 100 nm wird bei dem Modellelektrolyten bereits nach 140 nm und bei *SAPHIR 2000* erst nach 230 nm erreicht. Eine ähnliche Tendenz zeigen die Proben mit einer Korngröße von 200 bis 300 nm. Hier betragen die Schichtdicken 380 bzw. 550 nm.

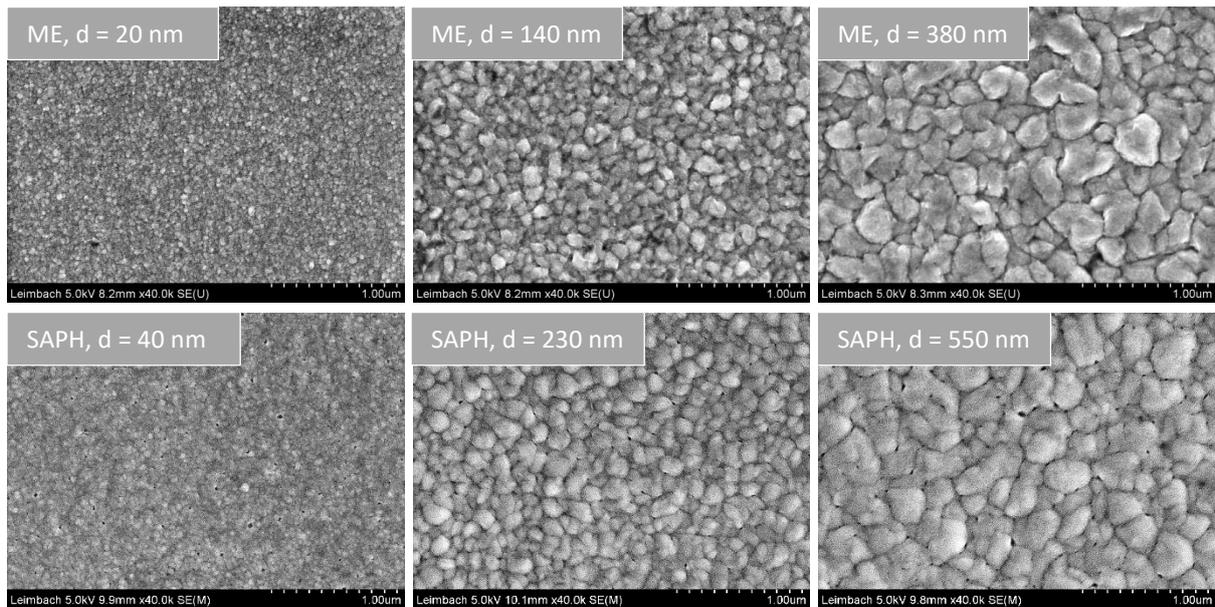


Abbildung 51: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) und SAPHIR 2000 (Tabelle 3) mit der Schichtdicke d . In einer Spalte sind jeweils zwei Proben mit ähnlicher Korngröße gegenübergestellt.

Die Korngröße korreliert weitestgehend mit den Farbwerten, kann die Unterschiede zwischen Elektrolyten allerdings nicht vollständig erklären. Weitere Ursachen sind unter anderem in den Charakteristika der Oberflächenprofile zu finden, wie z. B. der Flankensteilheit. So sind die Korngrenzen bei dem Modellelektrolyten etwas scharfkantiger, was Einfluss auf das Reflexionsverhalten der Chromoberfläche hat (siehe Kapitel 5.4). Der Gehalt an Fremdelementen in den Schichten unterscheidet sich nur geringfügig (Tabelle 12) und kann daher als Ursache für die Farbunterschiede zwischen dem Modellelektrolyten und SAPHIR 2000 vernachlässigt werden.

Tabelle 12: Zusammensetzung der Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) und SAPHIR 2000 (Tabelle 3), gemessen mit EDX.

Element	Konzentration / m-%	
	Modellelektrolyt	SAPHIR 2000
Chrom	96,2 ± 2,0	96,4 ± 2,4
Schwefel	1,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1
Kohlenstoff	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Sauerstoff	1,8 ± 0,3	1,0 ± 0,3

Da der Modellelektrolyt und SAPHIR 2000 die gleichen Konzentrationen an Chrom(III), Leitsalz und Puffersubstanz aufweisen, lassen sich die Unterschiede in der Ausprägung der Schichtmorphologie auf Art und Menge der organischen Zusätze zurückführen. Da die genaue

Zusammensetzung von *SAPHIR 2000* vertraulich ist, kann die Wirkungsweise der Zusätze hier nicht abschließend geklärt werden. Es ist anzunehmen, dass eine stärkere Wechselwirkung der Additive mit der Metalloberfläche stattfindet als bei dem Modellelektrolyten mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin. Dadurch wird die Oberflächendiffusion gehemmt und das Keimwachstum stärker inhibiert. Die Korngröße ist somit bei *SAPHIR 2000* im direkten Vergleich geringer.

Stromausbeute und Abscheiderate wurden analog zu den Versuchen in Kapitel 4.4 durch in-situ Mikrogravimetrie bestimmt. Die Auftragung über der Stromdichte (Abbildung 52) offenbart einen qualitativ ähnlichen Verlauf für beide Elektrolyte, mit einem Maximum der Stromausbeute zwischen 2 und $2,5 \text{ A dm}^{-2}$ und einem Maximum der Abscheiderate bei 5 A dm^{-2} . In den Bereichen hoher und niedriger Stromdichte stellen sich vergleichbare Werte ein, während zwischen 2 und 8 A dm^{-2} die Stromausbeute und die Abscheiderate von *SAPHIR 2000* deutlich geringer sind. Bei *SAPHIR 2000* wurden Maximalwerte von 5% Stromausbeute und 31 nm min^{-1} Abscheiderate erreicht. Die Maximalwerte für den Modellelektrolyten betragen 8% und 46 nm min^{-1} . Die organischen Zusätze unterstützen also in beiden Elektrolyten die Reduktion zu metallischem Chrom, allerdings in unterschiedlich hohem Maße. Möglicherweise sind die Werte bei *SAPHIR 2000* im direkten Vergleich geringer, weil die Wechselwirkung der Additive mit der Oberfläche stärker ist als beim Modellelektrolyten, sodass die adsorbierten der Additiv-Moleküle die Elektrodenoberfläche teilweise für die Chromabscheidung blockieren. Somit nimmt die Stromausbeute der Abscheidung von metallischem Chrom zugunsten der Wasserstoffentwicklung ab. Diese Hypothese ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie zum Abscheidemechanismus von Chrom(III) (Kapitel 4.7). Hinzu kommen Einflüsse aufgrund von Unterschieden in der Reinheit der verwendeten Chemikalien.

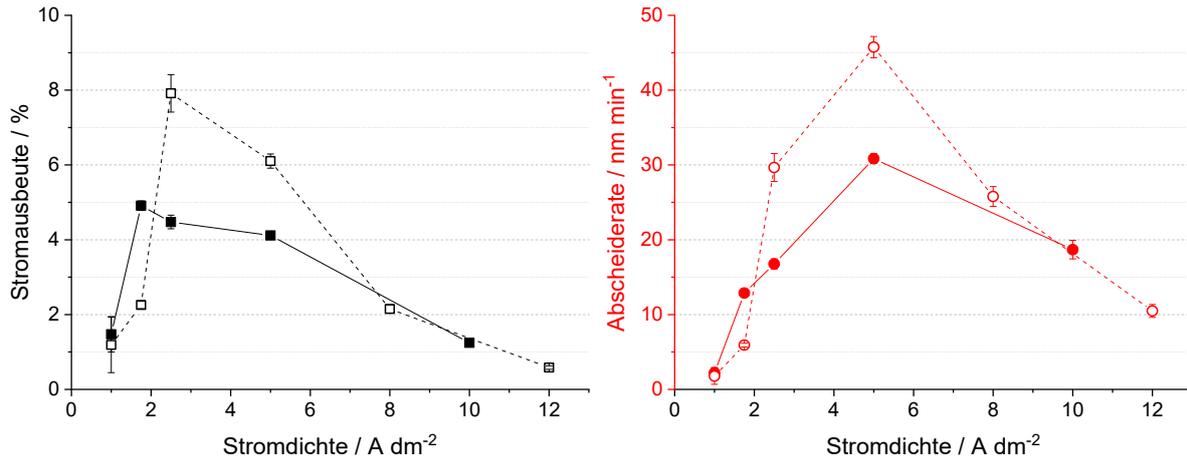


Abbildung 52: Stromausbeute und Abscheiderate als Funktion der Stromdichte für den Chrom(III)-Modellelektrolyten mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin (Tabelle 2, gestrichelte Linien) und für SAPHIR 2000 (Tabelle 3, durchgezogene Linien), gemessen mit der EQCM.

Die folgenden Versuche zur Abscheidung mit gepulstem Strom wurden trotz der geringeren Abscheiderate mit *SAPHIR 2000* durchgeführt. Bei diesen Beschichtungsversuchen stand die Einstellung des optischen Erscheinungsbildes im Vordergrund, wobei bei Schichtdicken größer 200 nm ein Farbeindruck erreicht werden soll, der den Farbwerten von Schichten aus Chrom(VI)-Elektrolyten ($L^* \approx 84$, $b^* < 0$) möglichst nahekommt. Für dieses Ziel bietet der Elektrolyt *SAPHIR 2000* hinsichtlich der geringeren Verschiebung der Farbwerte während des Schichtwachstums die besseren Voraussetzungen.

6.3. Modellbildung zum Schichtwachstum

Erste Pulsabscheidungsversuche wurden bei einer Frequenz von 1 Hz mit einer Ein- und Ausschaltzeit von jeweils 0,5 s durchgeführt (Potentiostat *BioLogic SP-150* mit *VMP3B-20* Booster). Dies entspricht einem Lastzyklus von 50 %. Als Pulsstromdichte wurde die Stromdichte gewählt, bei der unter Gleichstrom die höchste Abscheiderate erreicht wurde, also 5 A dm⁻². Die Gesamtzeit der Abscheidung betrug 14 min. Es wurde eine Chromschicht mit einer mittleren Schichtdicke von 290 nm abgeschieden. Die Oberflächenmorphologie der Abscheidung (Abbildung 53) unterscheidet sich stark von den unter Gleichstrom abgeschiedenen Chromschichten (Abbildung 51). Anstelle einer kugelförmigen Struktur haben die Körner eine dreieckige oder polygonale Form mit Größen zwischen 50 und 150 nm. Allerdings sind die Korngrenzen im Vergleich zur Gleichstromabscheidung schwerer zu erkennen. Außerdem ist die Porendichte bei den gepulsten Proben (ca. $4,5 \cdot 10^9$ cm⁻²) viel höher als bei den Proben der Gleichstromabscheidung (ca. $2 \cdot 10^9$ cm⁻²). Eine solch hohe Porosität verschlechtert sowohl die Korrosionsbeständigkeit als auch das optische Erscheinungsbild der

Chromschicht. Im Vergleich zu den Farbwerten einer mit Gleichstrom abgeschiedenen Schicht mit gleicher Dicke (Abbildung 50) ist L^* von ca. 82,5 auf 79,9 verringert und b^* von +0,5 auf +1,6 erhöht. Es entsteht also ein dunklerer und gelblicherer Farbton.

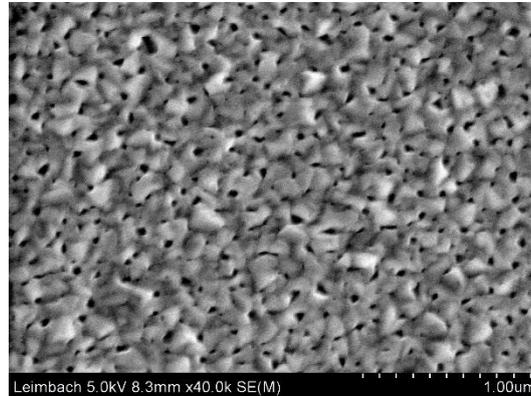


Abbildung 53: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Chromschicht abgeschiedenen aus *SAPHIR 2000* (Tabelle 3) bei gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von 1 Hz und einem Lastzyklus von 50 %.

Der Grund für die Bildung der oben beschriebenen Strukturen liegt in der Bildung und dem Wachstum von Metallkeimen bei der galvanischen Abscheidung. Abbildung 54 zeigt schematisch das Wachstum einer Chromschicht, die aus einem dreiwertigen Chromelektrolyten auf einem glatten Metallsubstrat galvanisch abgeschieden wird. Im Anfangsstadium bildet sich eine hohe Anzahl von Chromkeimen an der Elektrodenoberfläche (Abbildung 54a). Mit zunehmender Beschichtungszeit nimmt die Keimbildungsrate ab, während das Wachstum der Keime fortschreitet und zu einem kugelförmigen Wachstum führt (Abbildung 54b). Aufgrund der geringen Abscheiderate von Chrom werden schätzungsweise etwa 10 bis 20 Sekunden benötigt, um eine kompakte Schicht zu bilden (Abbildung 54c). Bei der Pulsabscheidung mit Frequenzen von 1 Hz und höher wird das Wachstum in einem frühen Stadium gestoppt, lange bevor sich eine kompakte Schicht gebildet hat, was zu einer polygonalen Morphologie und hohen Porosität führt (Abbildung 53). Bei sehr hohen Frequenzen können zudem kapazitive Ströme, die als Folge der Lade- und Entladeprozesse der elektrochemischen Doppelschicht auftreten, die Stromwellenform verzerren. Daher scheint die Abscheidung einer kompakten Chromschicht während eines Strompulses vorteilhaft für die Oberflächeneigenschaften der Beschichtung zu sein. Folglich ist eine Einschaltzeit t_{on} von mehreren Sekunden erforderlich.

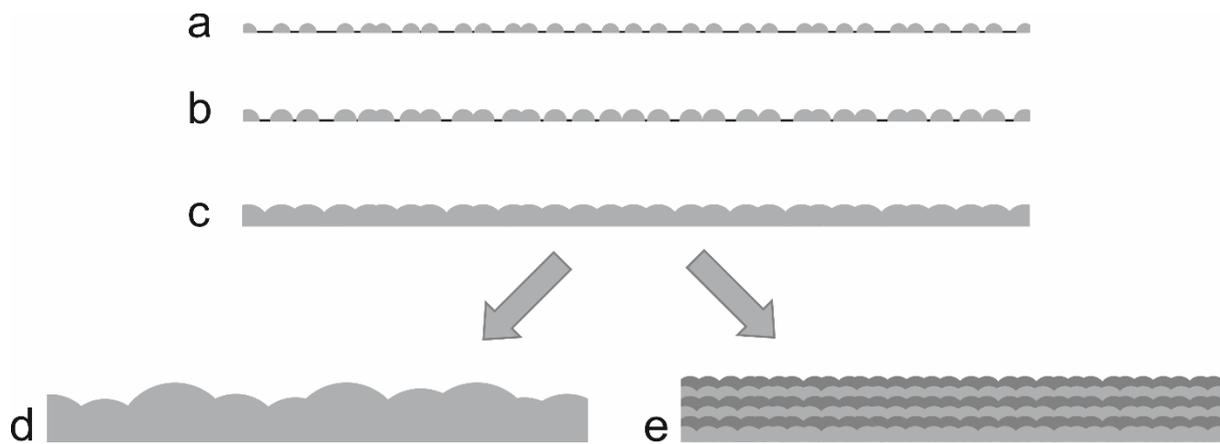


Abbildung 54: Schematische Darstellung des Wachstums der Chromschicht während der galvanischen Abscheidung aus einem Chrom(III)-Elektrolyten: a) bis c) zeigen die frühen Stadien der Schichtbildung, d) das weitere Wachstum bei konstantem Strom und e) das schichtweise Wachstum bei niederfrequentem gepulstem Strom.

im Zuge der Reduktion von Chrom(III) an der Oberfläche der Metallkeime bilden sich Konzentrationsgradienten und damit hemisphärische Diffusionsprofile um die Keime aus. Je nach Zeitpunkt der Bildung eines Keimes ist das Diffusionsprofil unterschiedlich stark ausgeprägt. Wenn das Metallwachstum nach Bildung einer kompakten Schicht stetig fortschreitet, überlagern sich die Diffusionsprofile. Aufgrund der lokal unterschiedlichen Konzentrationen kommt es zur Bildung zusätzlicher Gradienten und zum Stofftransport zwischen den Wachstumsstellen. Dadurch wachsen einige Keime auf Kosten anderer (Abbildung 54d). Dies führt zu einer Zunahme von Korngröße und Rauheit und damit zu einer Farbverschiebung (siehe Kapitel 5).

Eine solche Form des Schichtwachstums tritt typischerweise bei der Gleichstrom-Abscheidung auf. Wird der Strom unterbrochen, gleichen sich die Konzentrationsgradienten in den Ausschaltzeiten aus. Die Keimbildung wird neu initiiert, sobald der Strom wieder eingeschaltet wird und der Prozess der Bildung und des Wachstums beginnt von vorne. Das anzuwendende Stromregime entspricht einer Pulsabscheidung mit Frequenzen weit unter 1 Hz. Unter der Annahme, dass der Keimbildungsmechanismus bei jedem Strompuls reproduzierbar ist, würde ein schichtartiger Aufbau entstehen (Abbildung 54e), wobei die Teilschichten nach Abschluss des Beschichtungsprozesses nicht mehr voneinander abzugrenzen sind. Da jede Teilschicht ähnliche Oberflächeneigenschaften aufweisen würde, sollten die Morphologie der finalen Oberfläche und einer einzelnen Teilschicht vergleichbar sein. Oder anders ausgedrückt, das optische Erscheinungsbild der Gesamtschicht sollte dem Erscheinungsbild einer einzelnen Teilschicht entsprechen.

6.4. Wirkung von gepulstem Strom auf Farbe und Morphologie

Zur Erprobung des Konzepts der niederfrequenten Pulsabscheidung wurden Versuche mit einer Einschaltzeit von 15 s und einer Ausschaltzeit von 22,5 s durchgeführt, was einem Frequenz von 0,027 Hz und einen Lastzyklus von 40 % entspricht. Die Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} wurde beibehalten. Die Gesamtbeschichtungszeit, d. h. die Anzahl der Pulsperioden, wurde variiert und anschließend wurden die Farbwerte und die Dicke gemessen. Bei der Ergebnisdiskussion kann die Abscheidungszeit auch als Anzahl der Pulsperioden wiedergegeben werden. Diese Formulierung ist geeigneter, um die Zahl der abgeschiedenen Teilschichten zu verdeutlichen, die während des Pulsens entstehen. Die Dicke steigt linear mit der Anzahl der Pulsperioden (Abbildung 55), was mit dem vorgeschlagenen Modell des Schichtwachstums übereinstimmt. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten kann eine Abscheiderate von 7 bis 8 nm pro Pulsperiode angenommen werden. Dieser Wert entspricht etwa 12 nm min^{-1} in Bezug auf die Gesamtzeit und 30 nm min^{-1} in Bezug auf die Dauer der kathodischen Abscheidung während der Einschaltzeit. Die kathodische Abscheiderate bei der niederfrequenten Pulsabscheidung stimmt somit mit dem Wert der Abscheiderate unter Gleichstrom überein, welcher für *SAPHIR 2000* durch Mikrogravimetrie ermittelt wurde (31 nm min^{-1} , Abbildung 52).

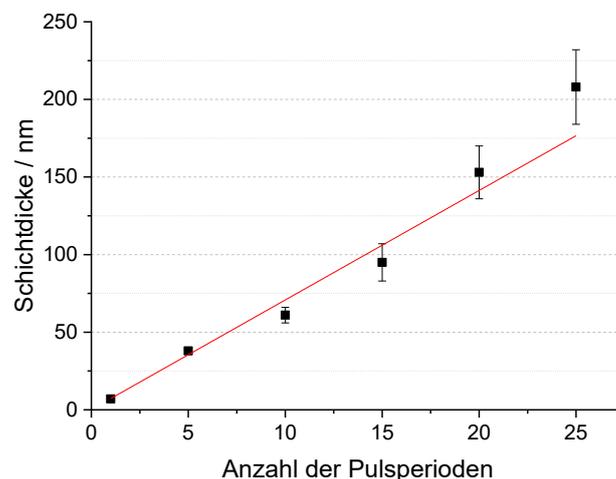


Abbildung 55: Auftragung der Schichtdicke über die Anzahl der Pulsperioden für Chromschichten, die aus *SAPHIR 2000* (Tabelle 3) mit gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von 0,027 Hz und einem Lastzyklus von 40 % abgeschieden wurden.

Analog zu den Versuchen in Kapitel 6.2 wurden L^* und b^* gegen die Schichtdicke aufgetragen (Abbildung 56). Die Standardabweichung der Farbwerte ist vergleichbar mit denen der mit Gleichstrom beschichteten Proben. REM-Bilder wurden bei unterschiedlichen Stufen des

Schichtwachstums aufgenommen (Abbildung 57). Zunächst sind die Ergebnisse für die unbeschichtete Glanznickel-Oberfläche, also einer Chromschichtdicke von Null, aufgetragen. Da Nickel eine gelbliche Farbe hat, liegt der b^* -Wert im hohen positiven Bereich (+6,7), während L^* im gleichen Bereich wie unter Gleichstrom abgeschiedenes Chrom liegt (83,0). Die Morphologie von Glanznickel ist sehr feinkörnig, hat aber eine andere Textur als Chrom (Abbildung 57a).

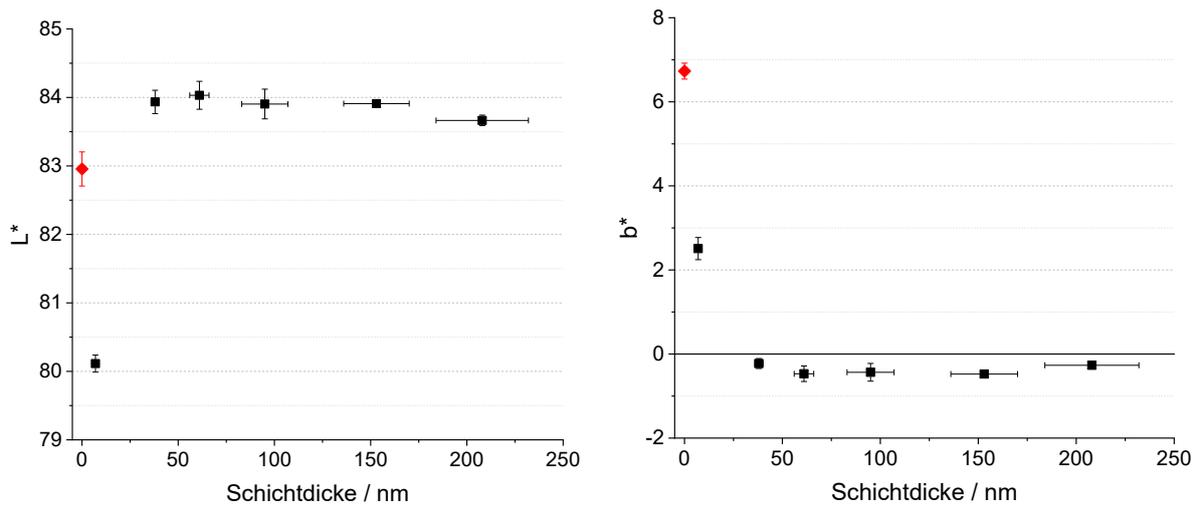


Abbildung 56: Auftragung von L^* und b^* über die Schichtdicke für Chromschichten, die aus *SAPHIR 2000* (Tabelle 3) mit gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von $0,027 \text{ Hz}$ und einem Lastzyklus von 40% abgeschieden wurden. Die roten Datenpunkte repräsentieren die Farbwerte des Glanznickels.

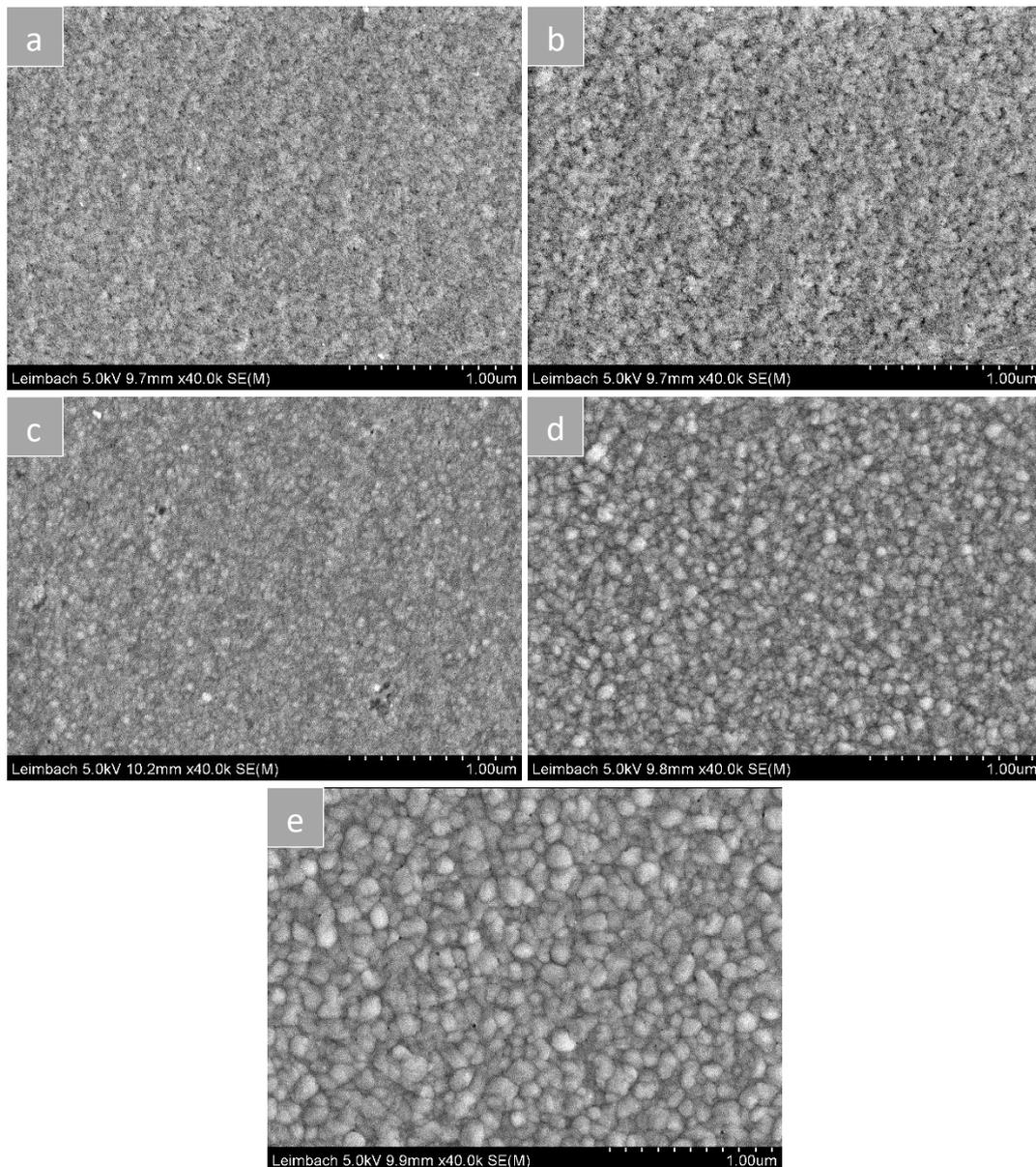


Abbildung 57: REM-Aufnahmen der Oberfläche von einer Nickelschicht und Chromschichten, die aus SAPHIR 2000 (Tabelle 3) mit gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von $0,027 \text{ Hz}$ und einem Lastzyklus von 40% abgeschieden wurden: a) Glanznickel ohne Chrom, b) Chromschicht nach einer Pulsperiode (Schichtdicke 5 bis 10 nm), c) nach 5 Pulsperioden (40 nm), d) nach 15 Pulsperioden (95 nm) und e) nach 25 Pulsperioden (210 nm).

Innerhalb einer Pulsperiode wurden etwa 5 bis 10 nm Chrom abgeschieden, wodurch sich b^* zu niedrigeren Werten verschiebt (+2,5), während L^* abnimmt (80,1). Da die Chromschicht sehr dünn ist, tragen sowohl das Glanznickel als auch das Chrom zum optischen Gesamterscheinungsbild bei. Weiterhin muss in Betracht gezogen werden, dass die Chromschicht nicht vollständig geschlossen ist, so dass ein Teil des Nickels noch offen liegt. Die Morphologie ist der von Glanznickel sehr ähnlich (Abbildung 57b), da die Struktur des Nickels durch das Chrom nachgebildet wird und sich die typische Chrommorphologie noch nicht gebildet hat. Nach fünf Pulsen, was einer Dicke von 40 nm entspricht, verschiebt sich b^*

zu negativen Werten. Es entsteht also ein bläulicher Farbton. L^* erhöht sich mit 83,9 auf einen Helligkeitswert, der sogar höher ist als der L^* -Wert der unter Gleichstrom abgeschiedenen Proben. Es hat sich eine Morphologie gebildet, die der der Gleichstrom-Probe mit gleicher Dicke ähnelt (Abbildung 57c und Abbildung 51). Die Korngröße beträgt etwa 40 nm. Die Porosität ist ebenfalls so gering wie bei den unter Gleichstrom abgeschiedenen Schichten. Wird die Anzahl der Pulse und damit die Chromschichtdicke weiter erhöht, bleiben L^* und b^* nahezu stabil bei $L^* = 84,0$ und $b^* = -0,5$, während die Korngröße etwas zunimmt (Abbildung 57d). Die charakteristische, globular ausgeprägte Oberflächenstruktur ist gut zu erkennen.

Nach 25 Pulsperioden, was einer Dicke von 210 nm entspricht, steigt die Korngröße auf Werte zwischen 70 und 100 nm an (Abbildung 57e). Die Oberflächenmorphologie ist also immer noch nicht völlig unabhängig von der Gesamtschichtdicke. Die Farbwerte verschieben sich leicht auf $L^* = 83,6$ und $b^* = -0,3$. Allerdings liegt b^* immer noch im negativen Bereich. Eine unter Gleichstrom abgeschiedene Probe mit ähnlicher Schichtdicke (Abbildung 50) zeigt Farbwerte von $L^* = 82,5$ und $b^* = +0,3$. Das optische Erscheinungsbild wurde durch die Verschiebung des Farbtons von gelblich nach bläulich und die Erhöhung der Helligkeit dem Farbeindruck von Chromschichten aus Chrom(VI)-Elektrolyten angenähert.

Im Vergleich zu einer Gleichstrom-Abscheidung ist bei der niederfrequenten Pulsabscheidung die Prozesszeit um den Faktor 2,5 länger. Um eine Chromschicht mit einer Schichtdicke von ca. 220 nm abzuscheiden, werden bei Gleichstrom 6 min und 15 s benötigt, bei gepulstem Strom dagegen 25 Pulsperioden, also 15 min und 37,5 s (Abbildung 58a und b). Eine Möglichkeit, die Gesamtbeschichtungszeit zu reduzieren, ist die Kombination von Gleichstrom- und Pulsabscheidung (Abbildung 58c). Es werden zunächst 180 nm Chrom bei 5 A dm^{-2} Gleichstrom für 5 min abgeschieden, was 80 % der endgültigen Schichtdicke entspricht. Anschließend folgen fünf Pulsperioden (3 min und 7,5 s) der niederfrequenten Pulsabscheidung mit den oben genannten Parametern. Auf diese Weise wurden fünf dünne Teilschichten mit einer feinkörnigen Struktur auf eine dicke Grundschicht abgeschieden. Die gesamte Beschichtungszeit beträgt ca. 8 min.

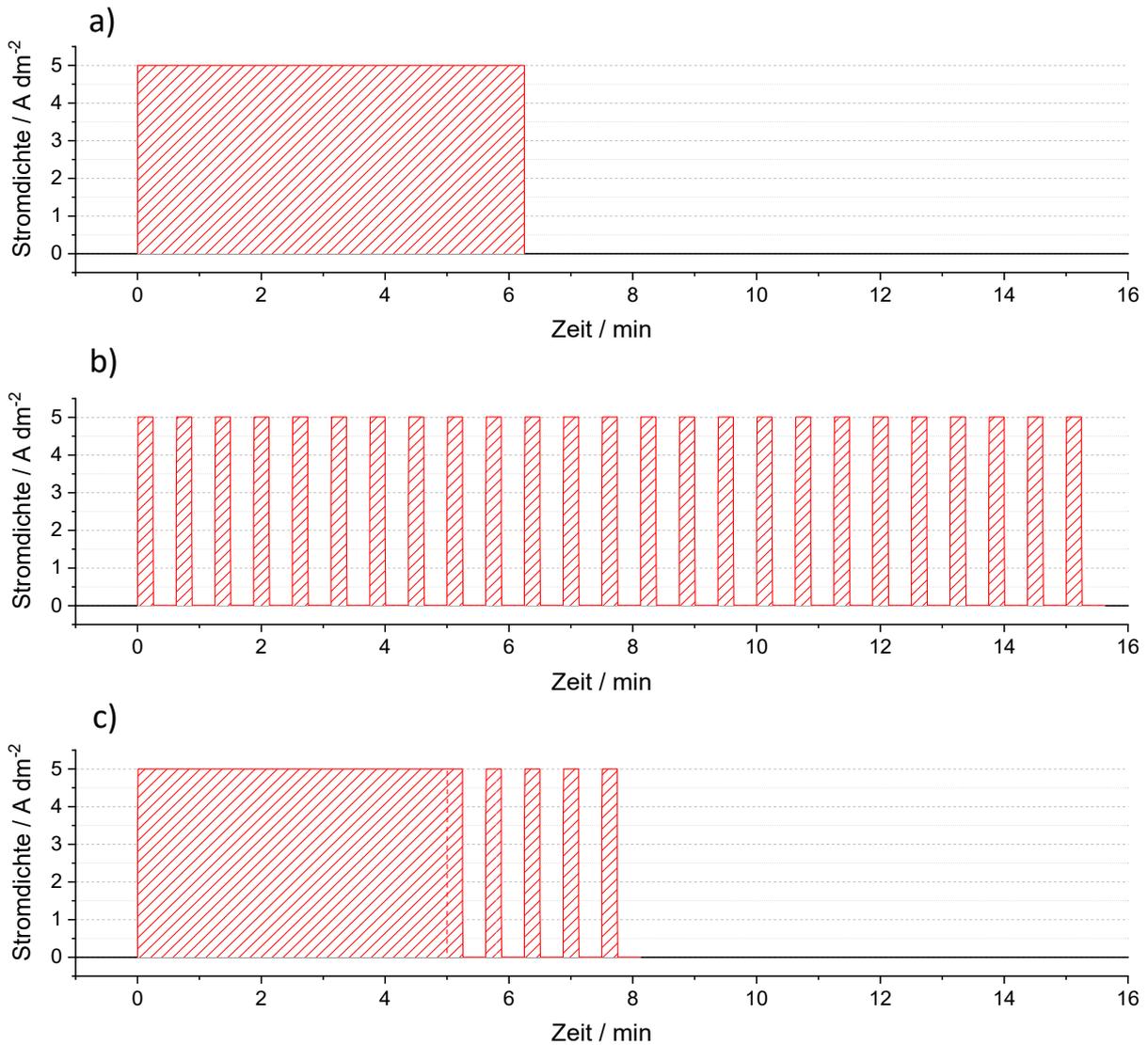


Abbildung 58: Stromregime für die galvanische Abscheidung von ca. 220 nm Chrom bei a) Gleichstrom, b) gepulstem Strom mit einer Frequenz von 0,027 Hz und einem Lastzyklus von 40 % und c) einer Kombination aus Gleich- und Pulsstrom.

Mit diesem Verfahren wurde ein Probekörper aus Messing beschichtet (Abbildung 59a). Dabei wurden auf der Mantelfläche Farbwerte von $L^* = 83,7 \pm 0,1$ und $b^* = -0,5 \pm 0,1$ erreicht. Die Morphologie der Chromschicht (Abbildung 59b) ist der Oberflächenstruktur der Probe, die mit reinem Pulsstrom nach 25 Pulsperioden abgeschieden wurde, sehr ähnlich (Abbildung 57e). Korngröße (70 bis 100 nm) und Porosität sind vergleichbar. Auch die Schichtdicke liegt bei beiden Proben nahe beieinander. Durch Anwendung des kombinierten Stromregimes wurden (220 ± 10) nm Chrom abgeschieden, bei reiner Pulsabscheidung betrug die Schichtdicke (210 ± 20) nm. Somit wurden mit der Kombination von Gleichstrom- und Pulsabscheidung und mit der reinen Pulsabscheidung vergleichbare Ergebnisse erzielt.

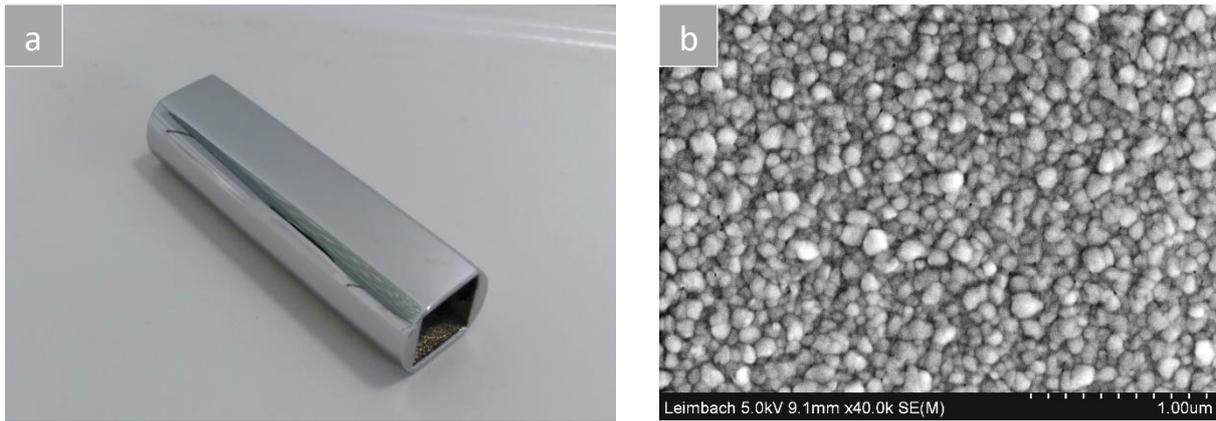


Abbildung 59: a) Fotografie eines galvanisch verchromten Probekörpers und b) REM-Aufnahme der Chromschicht, abgeschieden aus *SAPHIR 2000* (Tabelle 3) in einem kombinierten Prozess aus Gleichstrom mit einer Stromdichte von 5 A dm^{-2} und gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von $0,027 \text{ Hz}$ und einem Lastzyklus von 40% . Der Stromverlauf ist in Abbildung 58c dargestellt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit soll zu einem besseren Verständnis der elektrochemischen Abscheidung dekorativer Chromschichten aus Chrom(III)-basierten Elektrolyten beitragen, damit der Abscheideprozess weiter optimiert und an die industriellen Anforderungen angepasst werden kann. Mit Bezug auf bereits industriell eingesetzte Verfahren und Erkenntnisse aus der Literatur wurde eine möglichst einfache Zusammensetzung der Elektrolyte gewählt, bestehend aus Chrom(III)-Salz, Leitsalz, Puffer, Netzmittel und einem weiteren organischen Additiv. Die Konzentration an organischen Zusätzen sollte so gering wie möglich gehalten werden, um den Einbau von Fremdstoffen in die Schicht zu minimieren. Zur Charakterisierung des Abscheideprozesses wurden Methoden angewendet, welche in-situ Untersuchungen der Reduktionsvorgänge ermöglichen. Dazu zählt die elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM) zur Ermittlung der Massenzunahme während der Abscheidung und somit zur Bestimmung von Stromausbeute und Abscheiderate (Kapitel 4.2.1). Unter Einsatz einer pH-Elektrode mit flachem Kopf und einem Metallnetz konnte der oberflächennahe pH-Wert gemessen werden (Kapitel 4.2.2). Schließlich wurde mit einer Gasbürette das Volumen des während der Abscheidung entstehenden Wasserstoffes bestimmt (Kapitel 4.2.3).

Anhand eines Modellelektrolyten konnte gezeigt werden, dass während der Abscheidung im Wesentlichen drei Reaktionen an der Kathode stattfinden: Die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II), die Reduktion von Chrom(II) zu metallischem Chrom und die Wasserstoffentwicklung. Die Wasserstoffentwicklung ist dabei dominierend (zwischen 75 und 98 % der Gesamtstromdichte). Die Zugabe von Saccharin bewirkt eine Erhöhung der Metallstromausbeute, wobei ein Optimum von 8 % bei $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin ermittelt wurde (Kapitel 4.3). Geringere und höhere Konzentrationen bewirken eine Abnahme der Stromausbeute. Neben Saccharin wurden weitere organische Zusätze untersucht (ALS, MOC-BSA, o-TSA), die zum Teil ebenfalls eine Erhöhung der Stromausbeute bewirkten. Eine Fortsetzung dieser Experimente im Rahmen systemisch angelegter Versuchsreihen ist sinnvoll, um den Einfluss organischer Zusätze weiter zu untersuchen und die Elektrolytzusammensetzung zu optimieren. Aufgrund der stabilen Abscheiderate, der Qualität der Schichten und des geringen Marktpreises erscheint Saccharin jedoch bereits jetzt als geeigneter Zusatz für Chrom(III)-Elektrolyte, insbesondere für einen industriellen Einsatz.

Der Chrom(III)-Modellelektrolyt mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin zeigt eine starke Abhängigkeit der Stromausbeute und Abscheiderate von der Stromdichte (Kapitel 4.4). Unterhalb von 2 A dm^{-2} wird das Potential für die Abscheidung von metallischem Chrom noch nicht erreicht, sodass hauptsächlich die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) und die Wasserstoffentwicklung stattfinden. Oberhalb von 5 A dm^{-2} wurde ein starker Anstieg des oberflächennahen pH-Wertes beobachtet, wodurch Chrom(III)-hydroxide entstehen und ein Teil des Chrom(III) nicht mehr für die Reduktion zur Verfügung steht. Dadurch ergibt sich ein schmales Arbeitsfenster für die Chromabscheidung, welches bei einer industriellen Auslegung des Prozesses berücksichtigt werden muss. Die höchste Stromausbeute (8 %) wurde bei $2,5 \text{ A dm}^{-2}$ und die höchste Abscheiderate (46 nm min^{-1}) bei 5 A dm^{-2} gemessen. Eine Verbreiterung des Arbeitsbereiches hin zu höheren Stromdichten und damit auch höheren Abscheideraten kann zukünftig durch den Einsatz effektiverer Puffersysteme im entsprechenden pH-Wert-Bereich (3 bis 3,5) erreicht werden, beispielsweise durch eine Kombination von Aluminiumsalzen und Borsäure.

Für die Wirkungsweise von Saccharin wurden drei Hypothesen in Betracht gezogen und überprüft (Kapitel 4.5). Der Vergleich der Partialstromdichten mit und ohne Zusatz von Saccharin (Kapitel 4.6) zeigt eine Förderung der Teilreaktion von Chrom(II) zu metallischem Chrom im Stromdichtebereich von 2 bis 8 A dm^{-2} . Anhand dieser Erkenntnisse wurde ein Mechanismus der induzierten Adsorption vorgeschlagen, bei dem die Bildung und anschließende Adsorption eines Chrom(II)-Saccharin-Komplexes an der Metalloberfläche stattfindet (Kapitel 4.7). Im Zuge des Adsorptionsvorganges findet auch ein Umsatz des Saccharins durch Hydrierung statt. Die Hydrierprodukte des Saccharins wurden mit HPLC bestimmt und es wurden Mechanismen für den Einbau von Schwefel und Kohlenstoff in die Chromschichten vorgeschlagen (Kapitel 4.8). Weiterführende Erkenntnisse zum Fremdstoffeinbau können über eine exakte Bestimmung der Konzentration und des Bindungszustandes von Schwefel und Kohlenstoff gewonnen werden, z. B. durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder nasschemische Analysenverfahren. Dabei sind systematische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Saccharinkonzentration, dem Ladungsumsatz und der Elementverteilung im Tiefenprofil sinnvoll.

Die Bewertung des Farbeindrucks der Chromschichten, die aus dem Modellelektrolyten mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin abgeschieden wurden, erfolgte durch Messung der spektralen Reflexionskurven (Kapitel 5.2). Aus den spektralen Reflexionskurven wurden die

$L^*a^*b^*$ -Farbwerte berechnet und mit Schichten aus einem Chrom(VI)-Elektrolyten verglichen. Die Schichten aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten wiesen einen bläulichen Farbton auf, der für dieses Elektrolytsystem als typisch angesehen werden kann. Die Farbwerte der Schichten aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten zeigen eine Abhängigkeit von der Schichtdicke, wobei mit zunehmender Schichtdicke eine Verschiebung vom bläulichen in den gelblichen Bereich (b^* -Wert) und eine Abnahme der Helligkeit (L^* -Wert) zu beobachten sind.

Die Charakterisierung der Schichtmorphologie durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) offenbart eine Zunahme von Korngröße und Rauheit, die mit der Verschiebung der Farbwerte korreliert (Kapitel 5.3). Das Schichtwachstum ist vom globularem Wachstum einzelner Keime geprägt, während bei Chrom(VI)-Elektrolyten die Keimbildung dominiert. Unterschiede in der Zusammensetzung von Schichten aus Chrom(VI)- und Chrom(III)-Elektrolyten zeigen einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Farbgebung. Der Zusammenhang zwischen Rauheit und Reflexionsverhalten konnte durch Berechnungen auf Basis des Modells der Lichtstreuung an rauen Oberflächen verifiziert werden (Kapitel 5.4). Verfeinerungen des Modells sind durch die Einbeziehung weiterer Oberflächenparameter, der Berücksichtigung von Oxidschichten und die Messung der komplexen Brechungsindizes realer Proben möglich. Die Hypothesen zu den Mechanismen von Keimbildung und Keimwachstum in Chromelektrolyten könnten durch Auswertung der Stromtransienten in Potentialsprungexperimenten überprüft werden, wobei der Teilstrom der Chromabscheidung durch Mikrogravimetrie ermittelt werden könnte. Da sich allerdings während der Abscheidung mehrere Elektrodenprozesse überlagern, unter anderem die Wasserstoffentwicklung und die Bildung von Hydroxiden, kann das klassische Keimbildungsmodell nach *Scharifker & Hills* [203] nicht angewendet werden.

Aufbauend auf den Erkenntnissen zu den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurden Strategien zur Einstellung des Farbtones von Chromschichten aus Chrom(III)-Elektrolyten entwickelt. Ziel ist eine Annäherung an das optische Erscheinungsbild von Schichten aus Chrom(VI)-basierten Prozessen bei Schichtdicken größer 200 nm. Ein kommerzieller Chrom(III)-Elektrolyt zeigt im Vergleich zum Modellelektrolyten eine geringere Abhängigkeit der Farbwerte von der Schichtdicke und damit bessere Voraussetzungen (Kapitel 6.2). Die Morphologie der Chromschichten wurde durch Anwendung von gepulstem Strom modifiziert. Hier zeigten niedrige Frequenzen (0,027 Hz) die besten Ergebnisse. Es erfolgt ein schichtweises Wachstum, wodurch die feinkörnige Oberflächenstruktur, die sich nach

wenigen Sekunden Abscheidezeit einstellt, auch bei hohen Schichtdichten erhalten bleibt (Kapitel 6.3). Somit bleiben auch der bläuliche Farbeindruck ($b^* < 0$) und die hohe Helligkeit ($L^* \approx 84$) bei einer mittleren Schichtdicke von 220 nm erhalten (Kapitel 6.4). Eine Kombination von Gleich- und Pulsstrom zur Verkürzung der Prozesszeit ist möglich und zeigt eine ähnliche Wirkung auf die Farbwerte wie reiner Pulsstrom.

Das große Parameterfeld der Pulsabscheidung lässt Raum für die weitere Optimierung und die Anpassung auf andere Chrom(III)-Elektrolyte. Aktuelle Entwicklungen zeigen einen Trend zum Einsatz oberflächenaktiver organischer Substanzen, um eine Verfeinerung der Oberflächenstruktur zu bewirken. Dies ist verbunden mit einer Zunahme der Komplexität und des Aufwandes für Elektrolytüberwachung. Die Kombination von Pulsstrom und Additiven bietet einen vielversprechenden Ansatz, um die Vorteile beider Strategien auszunutzen.

Literaturverzeichnis

- [1] Petry, T.; Knowles, R.; Meads, R.: "An analysis of the proposed REACH regulation." *Regul. Toxicol. Pharm.* **44** (2006), Nr. 1, S. 24-32, DOI: 10.1016/j.yrtph.2005.07.007.
- [2] European Chemicals Agency: *Authorisation List, EC No. 215-607-8, 231-801-5, 231-889-5, 231-906-6, 232-140-5, 232-143-1, 234-190-3, 236-881-5.*
- [3] Gupta, V. K.; Shrivastava, A. K.; Jain, N.: "Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species." *Water Research* **35** (2001), Nr. 17, S. 4079-4085, DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00138-5.
- [4] Lausmann, G. A.: "Electrolytically deposited hardchrome." *Surf. Coat. Tech.* **86-87** (1996), Nr. 1-3, S. 814-820, DOI: 10.1016/S0257-8972(96)02973-8.
- [5] Käszmann, H.: "REACH als Herausforderung für galvanisch abgeschiedenes Chrom." *WOMag* (2013), Nr. 3, S. 16-20.
- [6] Lindsay, J. H.: "Decorative and hard chromium plating." *Plat. Surf. Finish.* **84** (1997), Nr. 8, S. 50-51.
- [7] Gianelos, L.: "Production Experience with Trivalent Chromium Plating Solutions." *Plat. Surf. Finish.* **66** (1979), Nr. 5, S. 56-60.
- [8] Jordan, M.: "Chromabscheidung aus Chrom(III)elektrolyten." *WOMag* (2013), Nr. 12, S. 18ff.
- [9] Schöngen, G.; Lapatke, M.; Tschaar, C.; Dickbreder, R.: "Chrom(III) – Eine echte Alternative zu Chrom(VI)?" *Journal für Oberflächentechnik* **54** (2014), Nr. 11, S. 64-66, DOI: 10.1365/s35144-014-0652-9.
- [10] Glassner, D.: "Sulfatbasierte dreiwertige Chromelektrolyte als Alternative zur konventionellen dekorativen Verchromung." *WOMag* (2018), Nr. 3, S. 20-21.
- [11] Schade, C.: "Werkstoffwechsel kein Problem - ...oder doch?" *WOMag* (2016), Nr. 9, S. 45ff.
- [12] Snyder, D. L.: "Decorative Chromium Plating Basics." *Met. Finish.* **110** (2012), Nr. 2, S. 14-21, DOI: 10.1016/S0026-0576(13)70110-7.
- [13] Li, L.; Wang, Z.; Wang, M. Y.; Zhang, Y.: "Modulation of active Cr(III) complexes by bath preparation to adjust Cr(III) electrodeposition." *Int. J. Min. Met. Mater.* **20** (2013), Nr. 9, S. 902-908, DOI: 10.1007/s12613-013-0813-5.
- [14] Protsenko, V. S.; Gordienko, V. O.; Danilov, F. I.; Kwon, S. C.: "Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: An investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology." *Met. Finish.* **109** (2011), Nr. 4-5, S. 33-37, DOI: 10.1016/S0026-0576(11)80066-8.

- [15] Lu, C. E.; Pu, N. W.; Hou, K. H.; Tseng, C. C.; Ger, M. D.: "The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium." *Appl. Surf. Sci.* **282** (2013), S. 544-551, DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.06.008.
- [16] Vykhodtseva, L. N.; Edigaryan, A. A.; Lubnin, E. N.; Polukarov, Y. M.; Safonov, V. A.: "Composition, structure, and corrosion-electrochemical properties of chromium coatings deposited from chromium(III) electrolytes containing formic acid and its derivatives." *Russ. J. Electrochem.* **40** (2004), Nr. 4, S. 387-393, DOI: 10.1023/B:RUEL.0000023928.39077.6f.
- [17] Liang, A. M.; Zhang, J. Y.: "Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker." *Surf. Coat. Tech.* **206** (2012), Nr. 17, S. 3614-3618, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.02.053.
- [18] Zeng, Z. X.; Zhang, Y. X.; Zhao, W. J.; Zhang, J. Y.: "Role of complexing ligands in trivalent chromium electrodeposition." *Surf. Coat. Tech.* **205** (2011), Nr. 20, S. 4771-4775, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.019.
- [19] Katirci, R.: "A chrome coating from a trivalent chromium bath containing extremely low concentration of Cr³⁺ ions." *Int. J. Surf. Sci. Eng.* **10** (2016), Nr. 1, S. 73-85, DOI: 10.1504/IJSURFSE.2016.075318.
- [20] VECCO e.V.: "Versuch einer Bestandsaufnahme: Chromabscheidung aus Chrom(III)- und Chrom(VI)elektrolyten." *WOMag* (2019), Nr. 7-8, S. 22ff.
- [21] Snyder, D. L.; Pauling, F.: "Dreiwertige und sechswertige dekorative Chromverfahren im Vergleich." *Galvanotechnik* **97** (2006), Nr. 5, S. 1117-1121.
- [22] Pofalla, R.: "Chrom(III)-Anwendungen im Automobilbereich." *Galvanotechnik* **105** (2014), Nr. 9, S. 1930-1932.
- [23] Oniciu, L.; Muresan, L.: "Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition." *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991), Nr. 7, S. 565-574, DOI: 10.1007/bf01024843.
- [24] Hansal, W. E. G.; Roy, S.: *Pulse Plating*. Eugen G. Leuze Verlag KG, Bad Saulgau, 2012, S. 72-82, DOI: 10.12850/9783874803236.004.
- [25] Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2007, S. 1565, DOI: 10.1515/9783110206845.
- [26] Safranek, W. H.: *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys*. 2. Aufl., AESF, Orlando, FL, 1986, S. 45-62.
- [27] Allen, F. E. In: Morisset, P.; Oswald, J. W.; Draper, C. R.; Pinner, R. (Hrsg.): *Chromium Plating*. R. Draper Ltd., Teddington, 1954, S. 170.
- [28] Lausmann, G. A.; Unruh, J. N. M.: *Die galvanische Verchromung*. 2. Aufl., Leuze, Bad Saulgau, 2006.

- [29] Muñoz-Portero, M. J.; García-Antón, J.; Guiñón, J. L.; Pérez-Herranz, V.: "Pourbaix diagrams for chromium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C." *Corros. Sci.* **51** (2009), Nr. 4, S. 807-819, DOI: 10.1016/j.corsci.2009.01.004.
- [30] DiBari, G. A.: "Corrosion of Decorative Electroplated Nickel Chromium Coatings on Steel, Zinc, Aluminum and Plastics." *Met. Finish.* **75** (1977), Nr. 6, S. 17-20.
- [31] Ali-Abassi, Z.; Kanani, N.: *Kupferschichten*. 1. Aufl., Leuze, Bad Saulgau, 2000, S. 130-134.
- [32] Handy, S. L.; Oduoza, C. F.; Pearson, T.: "Theoretical aspects of electrodeposition of decorative chromium from trivalent electrolytes and corrosion rate study of different nickel/chromium coatings." *Trans. IMF* **84** (2006), Nr. 6, S. 300-308, DOI: 10.1179/174591906x162946.
- [33] Saur, R. L.: "Influence of Pit Density on the Dimensions of Corrosion Pits in Decorative Plating Systems." *Plating* **58** (1971), S. 1075.
- [34] De Coye De Castelet, G.: *Electroplating a decorative chromium-plating resistant to corrosion*. Patent US 3620936 (angemeldet 30.03.1967, erteilt 16.11.1971).
- [35] Tomaszewski, T. W.; Brown, H.: *Electrodeposition of fine-grained lustrous nickel*. Patent US 3152971 (angemeldet 26.07.1960, erteilt 13.10.1964).
- [36] Liebscher, H.: "Elektrochemische Metallabscheidung." In: Knauschner, A. (Hrsg.): *Oberflächenveredeln und Plattieren von Metallen*. 2. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983, S. 109.
- [37] Unruh, J. N. M.: *Untersuchungen zur Anwendung hoher Stromdichten bei der elektrolytischen Metallabscheidung*. Dissertation TH Ilmenau, 1975.
- [38] DiBari, G. A.: "Electrodeposition of Nickel." In: Schlesinger, M.; Paunovic, M. (Hrsg.): *Modern Electroplating*. 5th Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, 2010, S. 84-91, DOI: 10.1002/9780470602638.ch3.
- [39] Junot, C. J. E.: Patent FR 3564 (erteilt 17.11.1848).
- [40] Bunsen, R. W.: "Ueber die Darstellung von metallischem Chrom auf galvanischem Wege." *Pogg. Ann.* **91** (1854), Nr. 4, S. 619-625.
- [41] Geuther, A.: "Electrolytische Versuche." *Ann. Chem. Pharm.* **99** (1856), Nr. 3, S. 314-333.
- [42] Placet, E.; Bonnet, J.: *Process of electrodeposition of chromium*. Patent US 526114 (angemeldet 20.08.1892, erteilt 18.09.1894).
- [43] Moeller, J. F. L.; Street, E. A. G.: *Improvements relating to the Extraction of Chromium by Electrolysis*. Patent GB 18743 (angemeldet 01.09.1898, erteilt 05.08.1899).

- [44] Kasper, C.: "The deposition of chromium from solutions of chromic and chromous salts." *Bureau of Standards Journal of Research* **11** (1933), Nr. 4, S. 515-526, DOI: 10.6028/jres.011.034.
- [45] Liebreich, E.: *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von metallischem Chrom*. Patent DE 398054 (angemeldet 09.03.1920, erteilt 01.07.1924).
- [46] Electro-Chrom Gesellschaft m. b. H. in Berlin: *Verfahren zur Herstellung einer zur elektrolytischen Abscheidung von metallischem Chrom geeigneten Lösung*. Patent DE 448526 (angemeldet 22.07.1924, erteilt 28.07.1927).
- [47] Fink, C. G.: *Process of electrodepositing chromium and of preparing baths therefor*. Patent US 1581188 (angemeldet 19.12.1925, erteilt 20.04.1926).
- [48] Pfanhauser, W.: *Chemiker-Zeitung* **47** (1923), S. 581.
- [49] Dow, R.; Stareck, J. E.: *Plating* **40** (1953), Nr. 9, S. 987-996.
- [50] Safranek, W. H.; Hardy, R. W.: "Use of Selenic Acid for Plating Microcracked, Protective and Decorative Chromium Plate." *Plating* **47** (1960), Nr. 9, S. 1027-1031.
- [51] Seyb, E. J.: *Proc. Am. Electroplat. Soc.* **50** (1963), S. 175-180.
- [52] Wade, W. H.; Yntema, L. F.: "The Electrodeposition of Chromium from Trivalent Salt Solutions." *Trans. Electrochem. Soc.* **74** (1938), Nr. 1, S. 461, DOI: 10.1149/1.3494013.
- [53] Parry, R. W.; Swann, S.; Bailar, J. C.: "Coordination Compounds in the Electrodeposition of Chromium." *Trans. Electrochem. Soc.* **92** (1947), Nr. 1, S. 507, DOI: 10.1149/1.3071839.
- [54] Yoshida, T.; Yoshida, R.: "XXXIV. Mechanism of Chromium Electrodeposition, the Modified Process for the Electrolytic Chromium Alloy and a Summary of the Serial Papers." *J. Soc. Chem. Ind. - Japan* **58** (1955), Nr. 2, S. 89-91, DOI: 10.1246/nikkashi1898.58.89.
- [55] Yoshida, T.: *Process for chromium electrodeposition*. Patent US 2704273 (angemeldet 10.11.1951, erteilt 15.03.1955).
- [56] Deyrup, A. J.: *Plating bath and process*. Patent US 3006823 (angemeldet 07.10.1959, erteilt 31.10.1961).
- [57] Ward, J. J. B.; Christie, I. R. A.: "The Electrodeposition of Chromium from Trivalent Salts." *Trans. IMF* **49** (1971), Nr. 1, S. 148-152, DOI: 10.1080/00202967.1971.11870183.
- [58] Gyllenspetz, J.; Renton, S.: *Trivalent chromium electroplating baths and electroplating therefrom*. Patent US 3954574 (angemeldet 06.12.1974, erteilt 04.05.1976).
- [59] Barclay, D. J.; Morgan, W. M.; Vigar, J. M.: *Trivalent chromium electroplating baths*. Patent US 4448648 (angemeldet 01.11.1982, erteilt 15.05.1984).

- [60] Bohnet, J.: "Zur Abscheidung von metallischen Chromschichten aus Chrom(III)elektrolyten - Teil I: Chromschichten aus Chrom(III)- und Chrom(VI)elektrolyten." *Galvanotechnik* **101** (2010), Nr. 2, S. 273-279.
- [61] Roubal, H.: "Abscheidung von dekorativen Chromschichten aus Elektrolyten mit Chrom(III)-Salzen." *Galvanotechnik* **71** (1980), Nr. 3, S. 271-273.
- [62] Ahmadi, K.; Chaudhardi, N.; Hall, T. D.; Taylor, E. J.; Brankovic, S.: *Fundamental Origin for Crack Formation in Cr Films Electrodeposited from Cr³⁺ Solutions*. 232nd ECS Meeting, National Harbour, 2017.
- [63] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.: "Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts." *Chem. Eur. J.* **10** (2004), Nr. 15, S. 3769-3774, DOI: 10.1002/chem.200400127.
- [64] Abbott, A. P.; Al-Barzinjy, A. A.; Abbott, P. D.; Frisch, G.; Harris, R. C.; Hartley, J.; Ryder, K. S.: "Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on CrCl₃·6H₂O and urea." *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014), Nr. 19, S. 9047-9055, DOI: 10.1039/c4cp00057a.
- [65] Mejía-Caballero, I.; Aldana-González, J.; Manh, T. L.; Romero-Romo, M.; Arce-Estrada, E. M.; Campos-Silva, I.; Ramírez-Silva, M. T.; Palomar-Pardavé, M.: "Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent." *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018), Nr. 9, S. D393-D401, DOI: 10.1149/2.0851809jes.
- [66] Survilienė, S.; Eugénio, S.; Vilar, R.: "Chromium electrodeposition from [BMIm][BF₄] ionic liquid." *J. Appl. Electrochem.* **41** (2011), Nr. 1, S. 107-114, DOI: 10.1007/s10800-010-0218-3.
- [67] He, X. K.; Zhu, Q. Y.; Hau, B. L.; Cai, Y. X.; Li, C.; Fu, L. Q.; Wu, L. Y.: "Electrodeposition of Nanocrystalline Chromium Coatings Based on 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Bromide Ionic Liquid." *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** (2015), Nr. 12, S. 9431-9437, DOI: 10.1166/jnn.2015.10487.
- [68] He, X. K.; Li, C.; Jiang, Y. M.; Zhu, Q. Y.; Wang, W. C.; Zhang, C.; Wu, L. Y.: "Electrochemical Mechanism of Cr(III) Reduction for Preparing Crystalline Chromium Coatings Based on 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bisulfate Ionic Liquid." *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015), Nr. 9, S. D435-D443, DOI: 10.1149/2.0461509jes.
- [69] Danilov, F. I.; Protsenko, V. S.: "Chromium electrodeposition using electrolytes based on trivalent chromium compounds: a review." *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* (2020), Nr. 2, S. 4-29, DOI: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-4-29.
- [70] Unruh, J. N. M.: *Der Mechanismus der Verchromung und Möglichkeiten der Prozesssteuerung*. Habilitationsschrift TU Ilmenau, 2006.
- [71] Distelrath-Lübeck, A.: *Untersuchungen zum Mechanismus der Abscheidung strukturierter Schichten aus sechswertigen Chrom-Elektrolyten*. Dissertation TU Ilmenau, 2012.

- [72] Enger, H.; Szameitat, K.: "Neue Erkenntnisse beim praktischen Einsatz von Fluortensiden in Chrombädern." *Metalloberfläche* **37** (1983), Nr. 1, S. 12-16.
- [73] Gmelin, L.; Meyer, R. J.; Pietsch, E. H. E.; Fluck, E.: "Chrom: Elektrochemisches Verhalten, Chemisches Verhalten, Legierungen." In: Pietsch, E. H. E. (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
- [74] Fink, C. G.: *Process of producing chromium-plated articles with mirrorlike, scratchfinish, or the like surfaces*. Patent US 1802463 (angemeldet 19.09.1925, erteilt 28.04.1931).
- [75] Danilov, F. I.; Velichenko, A. B.: "Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction." *Electrochim. Acta* **38** (1993), Nr. 2, S. 437-440, DOI: 10.1016/0013-4686(93)85162-R.
- [76] Hine, F.; Takayasu, K.; Koyanagi, N.: "A Platinized Titanium Anode for Chromium Electroplating." *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986), Nr. 2, S. 346, DOI: 10.1149/1.2108574.
- [77] Mandich, N. V.; Snyder, D. L.: "Electrodeposition of Chromium." In: Schlesinger, M.; Paunovic, M. (Hrsg.): *Modern Electroplating*. 5th Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, 2010, DOI: 10.1002/9780470602638.ch7.
- [78] Danilov, F. I.; Protsenko, V. S.; Kityk, A. A.: "Estimation of the protective ability of chromium coatings deposited from sulfate and methanesulfonate electrolytes based on Cr(III)." *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **50** (2014), Nr. 5, S. 672-678, DOI: 10.1134/S2070205114050074.
- [79] Herdman, R. D.; Handy, S.; Pearson, T.; Yamamoto, T.; Ishiwata, K.; Hara, M.; Nishiyama, T.: *Chromium alloy coating with enhanced resistance to corrosion in calcium chloride environments*. Patent US 2010/0243463 A1 (angemeldet 24.03.2009, erteilt 30.09.2010).
- [80] Baral, A.; Engelken, R.: "Modeling, optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths." *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005), Nr. 7, S. C504-C512, DOI: 10.1149/1.1933688.
- [81] Protsenko, V.; Danilov, F.: "Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds." *Electrochim. Acta* **54** (2009), Nr. 24, S. 5666-5672, DOI: 10.1016/j.electacta.2009.04.072.
- [82] Ghaziof, S.; Golozar, M. A.; Raeissi, K.: "Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath." *J. Alloy. Compd.* **496** (2010), Nr. 1-2, S. 164-168, DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.02.101.
- [83] Song, Y. B.; Chin, D. T.: "Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process." *Electrochim. Acta* **48** (2002), Nr. 4, S. 349-356, DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00678-3.
- [84] Suarez, O. J.; Olaya, J. J.; Rodil, S.: "The Effect of Operating Conditions during Plating on the Electrochemical Behavior and Morphology of Trivalent Solution-Derived Chromium Coatings." *Rev. Mex. Ing. Quim.* **12** (2013), Nr. 1, S. 129-141.

- [85] Polukarov, Y. M.; Safonov, V. A.; Edigaryan, A. A.; Vykhodtseva, L. N.: "Chrome plating from sulfate-oxalate Cr(III) baths. Structure, composition, and corrosion behavior." *Prot. Met.* **37** (2001), Nr. 5, S. 447-451, DOI: 10.1023/A:1012366130428.
- [86] Edigaryan, A. A.; Safonov, V. A.; Lubnin, E. N.; Vykhodtseva, L. N.; Chusova, G. E.; Polukarov, Y. M.: "Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates." *Electrochim. Acta* **47** (2002), Nr. 17, S. 2775-2786, DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00163-9.
- [87] McDougall, J.; El-Sharif, M.; Ma, S.: "Chromium electrodeposition using a chromium(III) glycine complex." *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998), Nr. 9, S. 929-934, DOI: 10.1023/A:1003403203094.
- [88] Sziráki, L.; Kuzmann, E.; Papp, K.; Chisholm, C. U.; El-Sharif, M. R.; Havancsák, K.: "Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings." *Mater. Chem. Phys.* **133** (2012), Nr. 2-3, S. 1092-1100, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.02.021.
- [89] Survilienė, S.; Nivinskienė, O.; Češunienė, A.; Selskis, A.: "Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium." *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006), Nr. 6, S. 649-654, DOI: 10.1007/s10800-005-9105-8.
- [90] Hordienko, V. O.; Protsenko, V. S.; Kwon, S. C.; Lee, J. Y.; Danilov, F. I.: "Electrodeposition of Chromium Coatings from Sulfate-Carbamide Electrolytes Based on Cr(III) Compounds." *Mater. Sci.* **46** (2011), Nr. 5, S. 647-652, DOI: 10.1007/s11003-011-9336-2.
- [91] Mahdavi, S.; Allahkaram, S. R.; Heidarzadeh, A.: "Characteristics and properties of Cr coatings electrodeposited from Cr(III) baths." *Mater. Res. Express* **6** (2019), Nr. 2, S. 026403, DOI: 10.1088/2053-1591/aaeb4f.
- [92] Bohnet, J.: *Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung technischer Chromschichten aus einem Chrom(III)-Elektrolyt*. Dissertation Universität Stuttgart, 2009.
- [93] Smith, A. M.; Watson, A.; Vaughan, D. H.: "The Role of Oligomeric Olated Species in the Deposition Rate of Chromium from a Commercial Chromium (III) Electrolyte." *Trans. IMF* **71** (1993), Nr. 3, S. 106-112, DOI: 10.1080/00202967.1993.11871000.
- [94] Katirci, R.: "Statistical optimisation of trivalent chromium bath and characterisation of coating defects." *Surf. Eng.* **31** (2015), Nr. 6, S. 465-471, DOI: 10.1179/1743294415y.0000000013.
- [95] Phuong, N. V.; Kwon, S. C.; Lee, J. Y.; Shin, J.; Huy, B. T.; Lee, Y. I.: "Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process." *Microchem. J.* **99** (2011), Nr. 1, S. 7-14, DOI: 10.1016/j.microc.2011.02.017.
- [96] Phuong, N. V.; Kwon, S. C.; Lee, J. Y.; Lee, J. H.; Lee, K. H.: "The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium." *Surf. Coat. Tech.* **206** (2012), Nr. 21, S. 4349-4355, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.025.

- [97] Protsenko, V.; Gordiienko, V.; Butyrina, T.; Vasil'eva, E.; Danilov, F.: "Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer." *Turk. J. Chem.* **38** (2014), Nr. 1, S. 50-55, DOI: 10.3906/kim-1302-6.
- [98] Derabla, T.; Affoune, A. M.; Chelaghmia, M. L.: "Effects of PEG, PVP and SDS on the Properties of Chromium Coatings Prepared from Trivalent Chromium Chloride Baths Using Experimental Design and Multi-Response Optimisation." *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **55** (2019), Nr. 3, S. 304-316, DOI: 10.3103/S1068375519030062.
- [99] Safonova, O. V.; Vykhodtseva, L. N.; Polyakov, N. A.; Swarbrick, J. C.; Sikora, M.; Glatzel, P.; Safonov, V. A.: "Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes." *Electrochim. Acta* **56** (2010), Nr. 1, S. 145-153, DOI: 10.1016/j.electacta.2010.08.108.
- [100] Suarez, O. J.; Olaya, J. J.; Suarez, M. F.; Rodil, S. E.: "Corrosion Resistance of Decorative Chromium Films Obtained from Trivalent Chromium Solutions." *J. Chil. Chem. Soc.* **57** (2012), Nr. 1, S. 977-982, DOI: 10.4067/S0717-97072012000100005.
- [101] Chien, C. W.; Liu, C. L.; Chen, F. J.; Lin, K. H.; Lin, C. S.: "Microstructure and properties of carbon-sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid." *Electrochim. Acta* **72** (2012), S. 74-80, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.168.
- [102] Gianelos, L.; Hancharik, P. J.; Skimin, C. W.; Snyder, D. L.: *Electrodeposition from trivalent chromium bath*. Patent CA 1223547 A (angemeldet 27.07.1983, erteilt 30.06.1987).
- [103] Song, S. J.; Ko, S. J.; Lee, J. R.; Kim, J. G.: "Effect of Bis-3-Sulfopropyl-Disulfide on the Characteristics of Trivalent Chromium Electrodeposition." *Int. J. Electrochem. Sci.* **13** (2018), Nr. 8, S. 7489-7504, DOI: 10.20964/2018.08.64.
- [104] Lay, D.; Pommier, N.: *Decorative trivalent chrome plating*. COVENTYA, 2008.
- [105] Giovanardi, R.; Orlando, G.: "Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions." *Surf. Coat. Tech.* **205** (2011), Nr. 15, S. 3947-3955, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.027.
- [106] Del Pianta, D.; Frayret, J.; Gleyzes, C.; Cugnet, C.; Dupin, J. C.; Le Hecho, I.: "Determination of the chromium(III) reduction mechanism during chromium electroplating." *Electrochim. Acta* **284** (2018), S. 234-241, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.07.114.
- [107] Protsenko, V. S.; Gordiienko, V. O.; Danilov, F. I.; Kwon, S. C.; Kim, M.; Lee, J. Y.: "Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath." *Surf. Eng.* **27** (2011), Nr. 9, S. 690-692, DOI: 10.1179/1743294410y.0000000019.

- [108] Danilov, F. I.; Protsenko, V. S.; Gordiienko, V. O.: "Electrode processes occurring during the electrodeposition of chromium-carbon coatings from solutions of Cr(III) salts with carbamide and formic acid additions." *Russ. J. Electrochem.* **49** (2013), Nr. 5, S. 475-482, DOI: 10.1134/S1023193513050054.
- [109] Deeman, N.: *Electrodeposition of chromium*. Patent US 4473448 (angemeldet 03.02.1982, erteilt 25.09.1984).
- [110] Zeng, Z. X.; Liang, A. M.; Zhang, J. Y.: "A Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating." *Recent Pat. Mater. Sci.* **2** (2009), Nr. 1, S. 50-57, DOI: 10.2174/1874464810902010050.
- [111] Hartmann, P.; Wachter, P.; Donner, C.; Richtering, W.: *Korrosionsuntersuchungen an Chromüberzügen aus dreiwertigen Chromelektrolyten für den Einsatz im Automobil*. 36. Ulmer Gespräch, Neu-Ulm, 2014.
- [112] Kiefer, R.: *Korrosionsschadensfälle verchromter galvanischer Überzüge - Erklären der Korrosionsmechanismen mittels Elektrochemie und praktische Absicherung der Ergebnisse an Fahrzeugen*. Dissertation TU Ilmenau, 2016.
- [113] Edigaryan, A. A.; Polukarov, Y. M.: "Anodic processes in chromium electrodeposition from Cr(III) sulfate solution." *Prot. Met.* **34** (1998), Nr. 6, S. 545-548.
- [114] Hong, G.; Siow, K. S.; Zhiqiang, G.; Hsieh, A. K.: "Hard chromium plating from trivalent chromium solution." *Plat. Surf. Finish.* **88** (2001), Nr. 3, S. 69-75.
- [115] Postins, C. C.; Synder, D. L.: "Trivalent chromium: A review." *Trans. Met. Finish. Assoc. India* **6** (1997), Nr. 4, S. 257-263.
- [116] Katoh, M.; Nara, M.; Matsumoto, Y.; Ogata, S.: *Electrode for chromium plating*. Patent US 6251254 B1 (angemeldet 28.09.1999, erteilt 26.06.2001).
- [117] Mojana, C.; Nevosi, U.; Ornelas Jacobo, R.; Rossi, P.: *Electrode for gas evolution and method for its production*. Patent US 7815781 B2 (angemeldet 23.05.2003, erteilt 19.10.2010).
- [118] Niksa, M. J.; Niksa, A. J.: *Multi-layer mixed metal oxide electrode and method for making same*. Patent US 8580091 B2 (angemeldet 27.05.2011, erteilt 12.11.2013).
- [119] Li, B.; Lin, A.; Gan, F.: "Improvement of stability of trivalent chromium electroplating of Ti based IrO₂ + Ta₂O₅ coating anodes." *Rare Metals* **25** (2006), Nr. 6, Supplement 1, S. 645-649, DOI: 10.1016/S1001-0521(07)60165-X.
- [120] Wijenberg, J. H. O. J.; de Vooy, A. C. A.; Kortlever, R.; Koper, M. T. M.: "Oxidation reactions in chromium(III) formate electrolytes at platinum and at a catalytic mixed metal oxide coating of iridium oxide and tantalum oxide." *Electrochim. Acta* **213** (2016), S. 194-200, DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.084.
- [121] Trasatti, S.: "Physical electrochemistry of ceramic oxides." *Electrochim. Acta* **36** (1991), Nr. 2, S. 225-241, DOI: 10.1016/0013-4686(91)85244-2.

- [122] Wijenberg, J. H. O. J.: *Method for manufacturing chromium-chromium oxide coated substrates*. Patent EP 3011080 B1 (angemeldet 21.05.2014, erteilt 12.07.2017).
- [123] Darnall, D. W.; McPherson, R. A.; Gardea-Torresday, J. L.: *Method for purification of trivalent chromium electroplating baths*. Patent US 5178746 (angemeldet 05.11.1990, erteilt 12.01.1993).
- [124] *Elektrolytdatenblatt SAPHIR 2000 Glanzchrom-Verfahren*. KIESOW DR. BRINKMANN GmbH & Co. KG, 2015.
- [125] *Elektrolytdatenblatt ELPELYT GS 6 Glanznickelverfahren*. ENTHONE OMI, 2003.
- [126] *Elektrolytdatenblatt ORION 4000 Glanznickel-Elektrolyt*. KIESOW DR. BRINKMANN GmbH & Co. KG, 2017.
- [127] Xu, F. C.; Krouse, H. R.; Swaddle, T. W.: "Conjugate Base Pathway for Water Exchange on Aqueous Chromium(III): Variable-Pressure and -Temperature Kinetic Study." *Inorg. Chem.* **24** (1985), Nr. 3, S. 267-270, DOI: 10.1021/ic00197a005.
- [128] Baran, E. J.; Yilmaz, V. T.: "Metal complexes of saccharin." *Coordin. Chem. Rev.* **250** (2006), Nr. 15-16, S. 1980-1999, DOI: 10.1016/j.ccr.2005.11.021.
- [129] Mandich, N. V.: "Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part I - Chemistry." *Plat. Surf. Finish.* **84** (1997), Nr. 5, S. 108-115.
- [130] Xu, L.; Pi, L.; Dou, Y.; Cui, Y.; Mao, X.; Lin, A.; Fernandez, C.; Peng, C.: "Electroplating of Thick Hard Chromium Coating from a Trivalent Chromium Bath Containing a Ternary Complexing Agent: A Methodological and Mechanistic Study." *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8** (2020), Nr. 41, S. 15540-15549, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c04529.
- [131] Zeng, Z. X.; Sun, Y. L.; Zhang, J. Y.: "The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid." *Electrochem. Commun.* **11** (2009), Nr. 2, S. 331-334, DOI: 10.1016/j.elecom.2008.11.055.
- [132] Kuznetsov, V. V.; Vinokurov, E. G.; Kudryavtsev, V. N.: "Kinetics of Electroreduction of Cr³⁺ Ions in Sulfate Solutions." *Russ. J. Electrochem.* **37** (2001), Nr. 7, S. 699-703, DOI: 10.1023/A:1016712616902.
- [133] Protsenko, V. S.; Gordiienko, V. O.; Danilov, F. I.: "Unusual "chemical" mechanism of carbon co-deposition in Cr-C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath." *Electrochem. Commun.* **17** (2012), S. 85-87, DOI: 10.1016/j.elecom.2012.02.013.
- [134] Schumacher, R.: "Die Schwingquarzmethode." *Chemie in unserer Zeit* **33** (1999), Nr. 5, S. 268-278, DOI: 10.1002/ciuz.19990330504.
- [135] Bund, A.; Schwitzgebel, G.: "Investigations on metal depositions and dissolutions with an improved EQCMB based on quartz crystal impedance measurements." *Electrochim. Acta* **45** (2000), Nr. 22-23, S. 3703-3710, DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00463-1.
- [136] Sauerbrey, G.: "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung." *Z. Phys.* **155** (1959), Nr. 2, S. 206-222.

- [137] Qiao, X. X.; Zhang, X. J.; Tian, Y.; Meng, Y. G.: "Progresses on the theory and application of quartz crystal microbalance." *Appl. Phys. Rev.* **3** (2016), 031106, DOI: 10.1063/1.4963312.
- [138] *25,4 mm-(1 Zoll)-Forschungskristalle*. INFICON Holding AG, <https://www.inficon.com/de/produkte/research-crystals> (Zugriff am 06.08.2021).
- [139] Kuhn, A. T.; Chan, C. Y.: "pH changes at near-electrode surfaces." *J. Appl. Electrochem.* **13** (1983), Nr. 2, S. 189-207, DOI: 10.1007/Bf00612481.
- [140] Honda, T.; Murase, K.; Hirato, T.; Awakura, Y.: "pH measurement in the vicinity of a cathode evolving hydrogen gas using an antimony microelectrode." *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998), Nr. 6, S. 617-622, DOI: 10.1023/A:1003254219905.
- [141] Fuladpanjeh-Hojaghan, B.; Elsutohy, M. M.; Kabanov, V.; Heyne, B.; Trifkovic, M.; Roberts, E. P. L.: "In-Operando Mapping of pH Distribution in Electrochemical Processes." *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019), Nr. 47, S. 16815-16819, DOI: 10.1002/anie.201909238.
- [142] Yokoyama, Y.; Miyazaki, K.; Miyahara, Y.; Fukutsuka, T.; Abe, T.: "In Situ Measurement of Local pH at Working Electrodes in Neutral pH Solutions by the Rotating Ring-Disk Electrode Technique." *ChemElectroChem* **6** (2019), Nr. 18, S. 4750-4756, DOI: 10.1002/celec.201900759.
- [143] Deligianni, H.; Romankiw, L. T.: "In situ surface pH measurement during electrolysis using a rotating pH electrode." *IBM J. Res. Dev.* **37** (1993), Nr. 2, S. 85-95, DOI: 10.1147/rd.372.0085.
- [144] Ji, J.; Cooper, W. C.; Dreisinger, D. B.; Peters, E.: "Surface pH measurements during nickel electrodeposition." *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995), Nr. 7, S. 642-650, DOI: 10.1007/BF00241925.
- [145] Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, 2017, S. 6-5.
- [146] von Rymon Lipinski, G.-W.: "Sweeteners." In: Ley, C. (Hrsg.): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2015, S. 16, DOI: 10.1002/14356007.a26_023.pub2.
- [147] Rai, D.; Sass, B. M.; Moore, D. A.: "Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide." *Inorg. Chem.* **26** (1987), Nr. 3, S. 345-349, DOI: 10.1021/ic00250a002.
- [148] Hiroishi, D.; Matsuura, C.; Ishigure, K.: "Hydrolysis of chromium(III) ion and solubility of chromium(III) oxide in high temperature water " *Mineral. Mag.* **62A** (1998), Nr. 1, S. 626-627.
- [149] Vinokurov, E. G.; Kuznetsov, V. V.; Bondar', V. V.: "Aqueous solutions of Cr(III) sulfate: Modeling of equilibrium composition and physicochemical properties." *Russ. J. Coord. Chem.* **30** (2004), Nr. 7, S. 496-504, DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000034791.29424.1b.

- [150] Brown, P. L.; Ekberg, C.: *Hydrolysis of Metal Ions*. Wiley-VCH, Weinheim, 2016, S. 549, DOI: 10.1002/9783527656189.
- [151] Bell, R. P.; Higginson, W. C. E.: "The catalyzed dehydration of acetaldehyde hydrate, and the effect of structure on the velocity of protolytic reactions." *Proc. Roy. Soc. A* **197** (1949), Nr. 1049, S. 141-159, DOI: 10.1098/rspa.1949.0055.
- [152] Danilov, F. I.; Protsenko, V. S.: "Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr(III) baths." *Prot. Met.* **37** (2001), Nr. 3, S. 223-228, DOI: Doi 10.1023/A:1010490126064.
- [153] Holl, S.: *Entwicklungsstand dekorativer Glanz- und Schwarzchromschichten aus dreiwertigen Elektrolyten*. ZVO Oberflächentage, Berlin, 2017.
- [154] Rolle, D.; Schultze, J. W.: "The Role of charge transfer in the adsorption of aromatic molecules at metal electrodes." *Electrochim. Acta* **31** (1986), Nr. 8, S. 991-1000, DOI: 10.1016/0013-4686(86)80014-7.
- [155] Leung, T. Y. B.; Kang, M. C.; Corry, B. F.; Gewirth, A. A.: "Benzotriazole as an Additive for Copper Electrodeposition - Influence of Triazole Ring Substitution." *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), Nr. 9, S. 3326, DOI: 10.1149/1.1393902.
- [156] Schmidt, U.: *Prozesskontrolle von galvanischen Elektrolyten mittels LC-MS*. Jahrestagung der DGO, Innsbruck, 2005.
- [157] Tabakovic, I.; Riemer, S.; Tabakovic, K.; Sun, M. N.; Kief, M.: "Mechanism of saccharin transformation to metal sulfides and effect of inclusions on corrosion susceptibility of electroplated CoFe magnetic films." *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006), Nr. 8, S. C586-C593, DOI: 10.1149/1.2207821.
- [158] Bühler, P.; Schlaich, P.; Sinner, D.: *Digitale Farbe: Farbgestaltung - Colormanagement - Farbverarbeitung*. Springer Vieweg, Berlin, 2018, S. 3-8, DOI: 10.1007/978-3-662-54607-9.
- [159] Smith, T.; Guild, J.: "The C.I.E. colorimetric standards and their use." *Trans. Opt. Soc.* **33** (1931), Nr. 3, S. 73, DOI: 10.1088/1475-4878/33/3/301.
- [160] DIN EN ISO 11664-3:2013: *Farbmetrik - Teil 3: CIE-Farbwerte (ISO 11664-3:2012)*.
- [161] MacAdam, D. L.: "Visual Sensitivities to Color Differences in Daylight." *J. Opt. Soc. Am.* **32** (1942), Nr. 5, S. 247-274, DOI: 10.1364/JOSA.32.000247.
- [162] DIN EN ISO 11664-4:2011: *Farbmetrik - Teil 4: CIE 1976 L*a*b* Farbenraum (ISO 11664-4:2008)*.
- [163] Pauli, H.: "Proposed extension of the CIE recommendation on "Uniform color spaces, color difference equations, and metric color terms"." *J. Opt. Soc. Am.* **66** (1976), Nr. 8, S. 866-867, DOI: 10.1364/JOSA.66.000866.
- [164] *Exakte Farbkommunikation - Vom Farbgefühl zur objektiven Messung*. KONICA MINOLTA SENSING INC., 2015.

- [165] Richter, M.: *Einführung in die Farbmeterik*. 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, 1981, S. 142.
- [166] Rembold, B.: *Wellenausbreitung*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015, S. 21-23, DOI: 10.1007/978-3-658-08642-8.
- [167] DIN EN ISO 11664-2:2011: *Farbmeterik - Teil 2: CIE Normlichtarten (ISO 11664-2:2007)*.
- [168] Martyak, N. N.; Weil, R.: "Annealing Behaviour of Electrodeposited Chromium." *Trans. IMF* **71** (1993), Nr. 4, S. 133-137, DOI: 10.1080/00202967.1993.11871006.
- [169] Wardecki, D.; Przenioslo, R.; Fitch, A. N.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.: "Crystal microstructure of annealed nanocrystalline Chromium studied by synchrotron radiation diffraction." *J. Nanopart. Res.* **13** (2011), Nr. 3, S. 1151-1161, DOI: 10.1007/s11051-010-0107-z.
- [170] Bergenstorf Nielsen, C.; Leisner, P.; Horsewell, A.: "On texture formation of chromium electrodeposits." *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998), Nr. 2, S. 141-150, DOI: 10.1023/A:1003222523597.
- [171] Survilienė, S.; Češūnienė, A.; Jasulaitienė, V.; Jurevičiūtė, I.: "The use of XPS for study of the surface layers of CrNi alloys electrodeposited from the Cr(III)+Ni(II) bath." *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012), Nr. 24, S. 9902-9906, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.06.048.
- [172] Beckmann, P.; Spizzichino, A.: *The Scattering of Electromagnetic Waves From Rough Surfaces*. Artech House, Norwood, MA, 1987.
- [173] Goossens, V.; Gotzen, N.; Van Gils, S.; Stijns, E.; Van Assche, G.; Finsy, R.; Terryn, H.: "Predicting reflections of thin coatings." *Surf. Coat. Tech.* **204** (2009), Nr. 5, S. 551-557, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.047.
- [174] Weil, R.; Paquin, R.: "The Relationship between Brightness and Structure in Electroplated Nickel." *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960), Nr. 2, S. 87-91, DOI: 10.1149/1.2427639.
- [175] Nikolić, N. D.; Rakočević, Z.; Popov, K. I.: "Structural characteristics of bright copper surfaces." *J. Electroanal. Chem.* **514** (2001), Nr. 1-2, S. 56-66, DOI: 10.1016/s0022-0728(01)00626-x.
- [176] Zheng, B.; Wong, L. P.; Wu, L. Y. L.; Chen, Z.: "Identifying Key Factors towards Highly Reflective Silver Coatings." *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2017), Article ID 7686983, DOI: 10.1155/2017/7686983.
- [177] Bass, M. (Hrsg.): *Handbook of Optics, Volume 1*. 3. Aufl., McGraw-Hill, New York, 2009, S. 12.6-12.9.
- [178] Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, 2017, S. 12-127.

- [179] Bos, L.; Lynch, D. W.: "Optical properties of antiferromagnetic chromium and dilute Cr-Mn and Cr-Re alloys." *Phys. Rev. B* **2** (1970), Nr. 11, S. 4567-4577, DOI: 10.1103/PhysRevB.2.4567.
- [180] Johnson, P. B.; Christy, R. W.: "Optical-Constants of Transition-Metals - Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd." *Phys. Rev. B* **9** (1974), Nr. 12, S. 5056-5070, DOI: 10.1103/PhysRevB.9.5056.
- [181] Rakić, A. D.; Djurišić, A. B.; Elazar, J. M.; Majewski, M. L.: "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices." *Appl. Optics* **37** (1998), Nr. 22, S. 5271-5283, DOI: 10.1364/Ao.37.005271.
- [182] Chandrasekar, M. S.; Pushpavanam, M.: "Pulse and pulse reverse plating - Conceptual, advantages and applications." *Electrochim. Acta* **53** (2008), Nr. 8, S. 3313-3322, DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.054.
- [183] Faust, G. L.; Schaer, G. R.; Semones, D. E.: "Electroplating chromium directly on aluminum." *Plating* **48** (1961), Nr. 6, S. 605-612.
- [184] Saiddington, J. C.; Hoey, G. R.: "Crack-Free Chromium from Coventional Plating Baths." *Plating* **61** (1974), Nr. 10, S. 923-930.
- [185] Ahmadi, K.; Hall, T. D.; Taylor, E. J.; Robles, F.; Brankovic, S.: *Design of Effective Pulse Deposition Process for Functional Cr Coatings from Cr³⁺ Electrolyte*. 236th ECS Meeting, Atlanta, 2019.
- [186] Brankovic, S. R.: "Crack Formation during Electrodeposition and Post-deposition Aging of Thin Film Coatings." *NASF Surface Technology White Papers* **82** (2018), Nr. 9, S. 1-8.
- [187] Saiddington, J. C.: "Effect of plating interruptions on surface appearance of electrodeposited chromium." *Plat. Surf. Finish.* **65** (1978), Nr. 1, S. 45-49.
- [188] Tsai, R. Y.; Wu, S. T.: "Influence of pulse plating on the crystal-structure and orientation of chromium." *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991), Nr. 9, S. 2622-2626, DOI: 10.1149/1.2086027.
- [189] Chin, D. T.; Zhang, H. B.: "A study of pulse pulse plating of chromium." *Electrochim. Acta* **31** (1986), Nr. 3, S. 299-306, DOI: 10.1016/0013-4686(86)80082-2.
- [190] He, X. K.; Qiu, G. Z.; Chen, B. Z.; Zhou, N. B.; Wu, L. Y.; Xu, L. J.: "Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath." *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China* **17** (2007), S. s685-s691.
- [191] Tu, Z. M.; Yang, Z. O.; Zhang, J. H.: "Pulse Plating with a Trivalent Chromium Plating Bath." *Plat. Surf. Finish.* **77** (1990), Nr. 10, S. 55-57.
- [192] Song, Y. B.; Chin, D. T.: "Pulse plating of hard chromium from trivalent baths." *Plat. Surf. Finish.* **87** (2000), Nr. 9, S. 80-87.

- [193] Mohan, S.; Saravanan, G.; Renganathan, N. G.: "Comparison of chromium coatings and electrochemical behaviour with direct current and pulse current deposition in trivalent chromium formate urea bath as alternative to conventional Cr coatings." *Surf. Eng.* **27** (2011), Nr. 10, S. 775-783, DOI: 10.1179/174329408x326335.
- [194] Danilov, F. I.; Protsenko, V. S.; Butyrina, T. E.; Krasinskii, V. A.; Baskevich, A. S.; Kwon, S. C.; Lee, J. Y.: "Electrodeposition of Nanocrystalline Chromium Coatings from Cr(III)-Based Electrolyte Using Pulsed Current." *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **47** (2011), Nr. 5, S. 598-605, DOI: 10.1134/S2070205111050066.
- [195] Giovanardi, R.; Bozza, A.: "Effect of temperature on pulsed current chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions." *Metall. Ital.* **106** (2014), Nr. 7-8, S. 9-16.
- [196] Mortier, F.; Reby, J.; Sutter, B.; Vasseur, G.: *Chromage dur en courant pulse*. CETIM Report Nr. 12-F-390, 1984.
- [197] Sutter, B.: "Pulsabscheidung von Nickel und Chrom." In: Puipe, J.-C. (Hrsg.): *Pulse-Plating*. Leuze, Saalgau/Württ., 1990.
- [198] Imaz, N.; Ostra, M.; Vidal, M.; Diez, J. A.; Sarret, M.; Garcia-Lecina, E.: "Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution." *Corros. Sci.* **78** (2014), S. 251-259, DOI: 10.1016/j.corsci.2013.10.005.
- [199] Leisner, P.; Bech-Nielsen, G.; Møller, P.: "Current efficiency and crystallization mechanism in pulse plating of hard chromium." *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993), Nr. 12, S. 1232-1236, DOI: 10.1007/BF00234805.
- [200] Lozano-Morales, A.; Inman, M.; Taylor, E. J.: "Electrolytic Looping for Through Crack Interruption During Functional Cr⁺³ Electroplating." *ECS Transactions* **13** (2008), Nr. 11, S. 39-47, DOI: 10.1149/1.2996185.
- [201] Schröder, N.; Sonntag, B.; Plieth, W.: "Deposition of amorphous chromium layers." *J. Solid State Electrochem.* **16** (2012), Nr. 11, S. 3551-3558, DOI: 10.1007/s10008-012-1826-0.
- [202] Bohnet, J.: "Sedus hat (es) sich getraut! Inhouse-Galvanik auf Chrom(III)verfahren umgestellt." *WOMag* (2019), Nr. 9, S. 38-41.
- [203] Scharifker, B.; Hills, G.: "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation." *Electrochim. Acta* **28** (1983), Nr. 7, S. 879-889, DOI: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: <i>Pourbaix</i> -Diagramm von Chrom bei 25 °C und einer Aktivität des gelösten Chroms von 10^{-6} . Nach [29].	6
Abbildung 2: Schema zum Korrosionsmechanismus von Chrom/Nickel-Schichtsystemen auf metallischen Substraten: a) Einzelne Fehlstelle mit hoher lokaler Korrosionsstromdichte, b) Mikrodiskontinuierliche Chromschicht mit geringer lokaler Korrosionsstromdichte. Nach [36].	7
Abbildung 3: Parameterfenster für die Abscheidung glänzender Chromschichten aus Chrom(VI)-Elektrolyten mit $250 \text{ g l}^{-1} \text{ CrO}_3 + 2,5 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (rot umrandet) und $500 \text{ g l}^{-1} \text{ CrO}_3 + 5 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (grün umrandet). Nach [74].	11
Abbildung 4: Messingproben für die Beschichtungsversuche im Ausgangszustand. Links: Hullzell-Blech, rechts: Probekörper.	17
Abbildung 5: Versuchsaufbau für die Beschichtung von Proben im Becherglas (ohne Verkabelung).	18
Abbildung 6: Handgalvanikanlage am Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik (Badvolumina 45 l).	19
Abbildung 7: Bestimmung der Chrom(III)-Konzentration von <i>SAPHIR 2000</i> durch Komplexbildung mit EDTA. Die Kurve zeigt die potentiometrische Titration des überschüssigen EDTA mit Kupfer(II)-sulfatlösung ($0,05 \text{ mol l}^{-1}$) an einer kupfersensitiven Elektrode.	23
Abbildung 8: UV/VIS-Absorptionsspektrum von <i>SAPHIR 2000</i> , 1:2 verdünnt mit Wasser gegen Wasser als Referenz.	24
Abbildung 9: Struktur des Chrom(III)-Hexaquaokomplexes. Nach [128].	26
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Dickenscherschwungung eines Quarzes beim Anlegen einer Wechselspannung (Querschnitt).	29
Abbildung 11: Signalantwort für je einen beladenen und ein unbeladenen Schwingquarz mit einer Resonanzfrequenz von 6 MHz. Dargestellt ist der Realteil der Admittanz Y' über der Frequenz f [135].	30
Abbildung 12: a) Die für die EQCM-Versuche verwendeten 5 MHz-Schwingquarze von <i>Fil-Tech</i> (Rück- und Vorderseite) [138]; b) Der Halter der <i>SRS QCM 100</i> mit montiertem Quarz.	31
Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Messung des oberflächennahen pH-Wertes mit einer REM-Aufnahme des Nickelnetzes.	32
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Kombination aus pH-Elektrode und Metallnetz zur Messung des oberflächennahen pH-Wertes nach <i>Deligianni & Romankiw</i> [143].	33

Abbildung 15: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur volumetrischen Bestimmung des bei der Chromabscheidung entstehenden Wasserstoffs. Die Darstellung entspricht dem Zustand unmittelbar vor Beginn einer Messung (Gasbürette und U-Schlauch sind mit Elektrolyt gefüllt).....	34
Abbildung 16: Messing-Kathode mit S-förmiger Kontaktierung für die volumetrische Bestimmung des bei der Chromabscheidung entstehenden Wasserstoffes.....	36
Abbildung 17: Abgeschiedene Masse über Zeit und Ladung für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (schwarz) und mit 1,5 g l ⁻¹ Saccharin (rot) bei 2,5 A dm ⁻² , gemessen mit der EQCM. Die gestrichelte Kurve entspricht dem berechneten Verlauf für eine Stromausbeute von 100 %.....	37
Abbildung 18: Dämpfungsänderung der EQCM über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (schwarz) und mit 1,5 g l ⁻¹ Saccharin (rot) bei 2,5 A dm ⁻²	37
Abbildung 19: Potentialverlauf für die Abscheidungen im Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (schwarz) und mit 1,5 g l ⁻¹ Saccharin (rot) bei 2,5 A dm ⁻²	38
Abbildung 20: Stromausbeute und Abscheiderate als Funktion der Saccharin-Konzentration für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) bei 2,5 A dm ⁻²	39
Abbildung 21: Abgeschiedene Masse über Zeit und Ladung für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2), jeweils ohne Zusätze (schwarz), mit 1,5 g l ⁻¹ Saccharin (rot), 0,125 g l ⁻¹ Natriumallylsulfonat (ALS, blau) und 1,76 g l ⁻¹ 2-(Methoxycarbonyl)benzensulfonamid (MOC-BSA, grün) bei 2,5 A dm ⁻² , gemessen mit der EQCM.....	40
Abbildung 22: Strukturformeln von a) Saccharin, b) Natriumallylsulfonat (ALS), c) 2-(Methoxycarbonyl)benzensulfonamid (MOC-BSA) und d) ortho-Toluensulfonamid (o-TSA).	41
Abbildung 23: Stromausbeute und Abscheiderate als Funktion der Stromdichte für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Saccharin-Konzentration von 1,5 g l ⁻¹ ...	42
Abbildung 24: Zyklisches Voltammogramm an Nickel im Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Saccharin-Konzentration von 1,5 g l ⁻¹ (Potentialvorschubgeschwindigkeit 5 mV/s). Im Bereich A findet die Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) statt, im Bereich B setzt die Reduktion zu metallischem Chrom ein.	43
Abbildung 25: Oberflächennaher pH-Wert über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Saccharin-Konzentration von 1,5 g l ⁻¹ unter Variation der Stromdichte. Das Ein- und Ausschalten des kathodischen Stromes erfolgte bei 5 bzw. 15 min.	44
Abbildung 26: Konzentrationsverteilung der Chrom(III)-Spezies über dem pH-Wert für den Chrom(III)-Modellelektrolyten, berechnet mit dem Simulationsprogramm HySS. Zur vereinfachten Darstellung werden die Hydrat-Liganden in den Formeln durch das Kürzel (aq) repräsentiert.	45

Abbildung 27: Stromdichte-Potential-Kurve an Chrom im Modellelektrolyten ohne Chrom(III) ohne Saccharin (schwarz), mit 1,5 g l ⁻¹ Saccharin (rot) und 3,0 g l ⁻¹ Saccharin (blau); Scangeschwindigkeit 10 mV s ⁻¹	47
Abbildung 28: UV/VIS-Spektren von dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (schwarz), mit 1,5 g l ⁻¹ Saccharin (rot) und von einer Chrom(III)-sulfatlösung mit 0,1 mol l ⁻¹ Chrom(III) (blau), jeweils 1:2 verdünnt mit destilliertem Wasser.	48
Abbildung 29: Partialstromdichten der Teilreaktionen während der Chromabscheidung über der Gesamtstromdichte für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (links) und mit 1,5 g l ⁻¹ Saccharin (rechts). Die gestrichelte Linie gibt die Gesamtstromdichte wieder.....	51
Abbildung 30: Partialstromdichten der Teilreaktionen während der Chromabscheidung über der Gesamtstromdichte für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) ohne Saccharin (links) und mit 1,5 g l ⁻¹ Saccharin (rechts), aufgetragen als prozentuale Anteile an der Gesamtstromdichte.....	52
Abbildung 31: Schematische Darstellung der Adsorption des Chrom(II)-Saccharin-Komplexes (ohne Hydroxoliganden, x = 0) an der Elektrodenoberfläche. Nach [128].	55
Abbildung 32: Chromatogramme des Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Ausgangskonzentration von 1,5 g l ⁻¹ Saccharin nach einem Ladungsumsatz von 0,5 Ah l ⁻¹ (schwarz), 20 Ah l ⁻¹ (rot) und 50 Ah l ⁻¹ (blau), gemessen mit HPLC-UV/VIS. Die gestrichelte Kurve zeigt ein Chromatogramm für destilliertes Wasser. Die Positionen der Signale von Saccharin, ortho-Benzylalkoholsulfonamid (BASA), Benzylsulfam und ortho-Toluensulfonamid (o-TSA) sind markiert.....	57
Abbildung 33: Verlauf der Konzentration von Saccharin (schwarz), ortho-Benzylalkoholsulfonamid (BASA, rot), Benzylsulfam (blau), ortho-Toluensulfonamid (o-TSA, grün) und der Summenkonzentration (orange) über den Ladungsumsatz für den Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2), gemessen mit HPLC-UV/VIS. Die Regressionsgeraden wurden eingefügt, um lineare Abhängigkeiten der Konzentrationswerte aufzuzeigen.	58
Abbildung 34: Reaktionsschema für den Umsatz von Saccharin (1) während der Chromabscheidung zu ortho-Benzylalkoholsulfonamid (BASA, 2), Benzylsulfam (3) und ortho-Toluensulfonamid (o-TSA, 4). Der vermutete Hydrierschritt von o-TSA zu Toluol (5), Schwefeldioxid und Ammonium ist ebenfalls dargestellt.....	60
Abbildung 35: Der L*a*b*-Farbraum in dreidimensionaler Darstellung. Nach [164].	65
Abbildung 36: Messgeometrie von Spektralphotometern für Farbmessungen in a) SCI-Konfiguration und b) SCE-Konfiguration. Nach [164].	65
Abbildung 37: Schematische Darstellung der Reflexion an einer rauen Oberfläche mit gerichtetem und diffusem Anteil der reflektierten Strahlung. Bei glänzenden Oberflächen überwiegt der gerichtet reflektierte Anteil. Nach [166].	66

Abbildung 38: Spektrale Reflexionskurven für Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von 20 nm (rot), 140 nm (blau) und 380 nm (grün) und für eine Probe aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Tabelle 4, schwarz). Unterhalb der Wellenlängen-Achse ist das zugehörige Farbspektrum hinterlegt. . 67	67
Abbildung 39: Aus den Reflexionskurven in Abbildung 38 berechnete Farbwerte im $L^*a^*b^*$ -Farbraum. Die Marker entsprechen den Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von 20 nm (rot), 140 nm (blau) und 380 nm (grün) und der Probe aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Tabelle 4, schwarz). 69	69
Abbildung 40: Auftragung von L^* , a^* und b^* über die Schichtdicke für Chromschichten, die aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) abgeschieden wurden, mit den zugehörigen Regressionsgeraden. 70	70
Abbildung 41: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von a) 20 nm, b) 140 nm und c) 380 nm..... 71	71
Abbildung 42: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Chromschicht abgeschieden aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Tabelle 4). 71	71
Abbildung 43: Schematische Darstellung des Wachstums der Chromschicht während der galvanischen Abscheidung aus einem Chrom(VI)-Elektrolyten (links) und einem Chrom(III)-Elektrolyten (rechts)..... 72	72
Abbildung 44: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von a) 20 nm, b) 140 nm und c) 380 nm..... 73	73
Abbildung 45: AFM-3D-Höhenprofile der Oberfläche von Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Schichtdicke von a) 20 nm, b) 140 nm und c) 380 nm..... 73	73
Abbildung 46: Tiefenprofil der Elementkonzentration für eine Chromschicht (Schichtdicke 310 nm), die bei 5 A dm^{-2} aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) auf Glanznickel (Tabelle 5) abgeschieden wurde, gemessen mit GD-OES. Das vollständige Profil ist in Anhang A6 hinterlegt..... 75	75
Abbildung 47: Berechnete Reflexionskurven von Chromoberflächen in Abhängigkeit von Rq unter Verwendung der Modelle basierend auf Gleichung 5-9 (links) und Gleichung 5-10 (rechts). 78	78
Abbildung 48: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Reflexionskurven für Chromoberflächen. Die Punktgraphen zeigen die Messwerte der galvanisch abgeschiedenen Schichten aus Chrom(III) mit einer Dicke von 20 nm (rot), 140 nm (blau) und 380 nm (grün). Die roten Liniengraphen sind mit dem Modell nach Gleichung 5-9 ($Rq = 4,5$ und 6 nm) und die grünen Liniengraphen mit dem Modell nach Gleichung 5-10 ($Rq = 28$ und 31 nm) berechnet. 79	79

Abbildung 49: Qualitative Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Stromdichte bei einer a) unipolaren Pulsabscheidung und b) bipolaren Pulsabscheidung.	81
Abbildung 50: Auftragung von L^* , a^* und b^* über die Schichtdicke für Chromschichten, die aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2, schwarz) und <i>SAPHIR 2000</i> (Tabelle 3, rot) abgeschieden wurden. Die Regressionsgeraden wurden eingefügt, um lineare Abhängigkeiten zwischen den Farbwerten und der Schichtdicke aufzuzeigen.	84
Abbildung 51: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) und <i>SAPHIR 2000</i> (Tabelle 3) mit der Schichtdicke d . In einer Spalte sind jeweils zwei Proben mit ähnlicher Korngröße gegenübergestellt.	86
Abbildung 52: Stromausbeute und Abscheiderate als Funktion der Stromdichte für den Chrom(III)-Modellelektrolyten mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin (Tabelle 2, gestrichelte Linien) und für <i>SAPHIR 2000</i> (Tabelle 3, durchgezogene Linien), gemessen mit der EQCM.	88
Abbildung 53: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Chromschicht abgeschiedenen aus <i>SAPHIR 2000</i> (Tabelle 3) bei gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von 1 Hz und einem Lastzyklus von 50 %.	89
Abbildung 54: Schematische Darstellung des Wachstums der Chromschicht während der galvanischen Abscheidung aus einem Chrom(III)-Elektrolyten: a) bis c) zeigen die frühen Stadien der Schichtbildung, d) das weitere Wachstum bei konstantem Strom und e) das schichtweise Wachstum bei niederfrequentem gepulstem Strom.	90
Abbildung 55: Auftragung der Schichtdicke über die Anzahl der Pulsperioden für Chromschichten, die aus <i>SAPHIR 2000</i> (Tabelle 3) mit gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von 0,027 Hz und einem Lastzyklus von 40 % abgeschieden wurden.	91
Abbildung 56: Auftragung von L^* und b^* über die Schichtdicke für Chromschichten, die aus <i>SAPHIR 2000</i> (Tabelle 3) mit gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von 0,027 Hz und einem Lastzyklus von 40 % abgeschieden wurden. Die roten Datenpunkte repräsentieren die Farbwerte des Glanznickels.	92
Abbildung 57: REM-Aufnahmen der Oberfläche von einer Nickelschicht und Chromschichten, die aus <i>SAPHIR 2000</i> (Tabelle 3) mit gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von 0,027 Hz und einem Lastzyklus von 40 % abgeschieden wurden: a) Glanznickel ohne Chrom, b) Chromschicht nach einer Pulsperiode (Schichtdicke 5 bis 10 nm), c) nach 5 Pulsperioden (40 nm), d) nach 15 Pulsperioden (95 nm) und e) nach 25 Pulsperioden (210 nm).	93
Abbildung 58: Stromregime für die galvanische Abscheidung von ca. 220 nm Chrom bei a) Gleichstrom, b) gepulstem Strom mit einer Frequenz von 0,027 Hz und einem Lastzyklus von 40 % und c) einer Kombination aus Gleich- und Pulsstrom.	95

Abbildung 59: a) Fotografie eines galvanisch verchromten Probekörpers und b) REM-Aufnahme der Chromschicht, abgeschieden aus *SAPHIR 2000* (Tabelle 3) in einem kombinierten Prozess aus Gleichstrom mit einer Stromdichte von 5 A dm^{-2} und gepulstem Strom mit einer Pulsstromdichte von 5 A dm^{-2} , einer Frequenz von $0,027 \text{ Hz}$ und einem Lastzyklus von 40% . Der Stromverlauf ist in Abbildung 58c dargestellt. 96

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auswahl an Substanzen, die in Chrom(III)-Elektrolyten eingesetzt werden. Die Aufstellung ist unterteilt nach Chrom(III)-chlorid und Chrom(III)-sulfat-basierten Systemen.	13
Tabelle 2: Zusammensetzung des Chrom(III)-Modellelektrolyten.	20
Tabelle 3: Zusammensetzung des Chrom(III)-Elektrolyten <i>SAPHIR 2000</i> [124].	20
Tabelle 4: Zusammensetzung des Chrom(VI)-Elektrolyten der <i>Hansgrohe SE</i> .	21
Tabelle 5: Zusammensetzung des Glanznickel-Elektrolyten <i>ELPELYT® GS 6</i> [125].	21
Tabelle 6: Zusammensetzung des Glanznickel-Elektrolyten <i>ORION 4000</i> [126].	22
Tabelle 7: Ergebnisse der linearen Regression für die Auftragung der Konzentrationen von Saccharin, seiner Hydrierprodukte und der Summenkonzentration über den Ladungsumsatz (Abbildung 33). Die negativen Konzentrationswerte bei 0 Ah spiegeln Ungenauigkeiten bei der Regression wieder.	59
Tabelle 8: Ergebnisse der linearen Regression für die Auftragung von L^* , a^* und b^* über der Schichtdicke (Abbildung 40).	70
Tabelle 9: Rauheitswerte der Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten, berechnet aus den Profildaten der AFM-Messungen (Mittelwerte aus 3 Einzelmessungen).	73
Tabelle 10: Zusammensetzung der Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2, Schichtdicke 380 nm) und dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Tabelle 4), gemessen mit EDX.	74
Tabelle 11: Ergebnisse der linearen Regression für die Auftragung von L^* , a^* und b^* über der Schichtdicke (Abbildung 50) für Chromschichten, die aus <i>SAPHIR 2000</i> abgeschieden wurden.	84
Tabelle 12: Zusammensetzung der Chromschichten abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) und <i>SAPHIR 2000</i> (Tabelle 3), gemessen mit EDX.	86

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel (peer-reviewed)

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: "Electrochemical characterization of chromium deposition from trivalent solutions for decorative applications by EQCM and near-surface pH measurements." *Electrochim. Acta* **270** (2018), S. 104-109, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.011.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Zapf, D.; Kurniawan, M.; Schmidt, U.; Bund, A.: "Relation between Color and Surface Morphology of Electrodeposited Chromium for Decorative Applications." *J. Electrochem. Soc.* **166** (2019), Nr. 6, S. D205-D211, DOI: 10.1149/2.0871906jes.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: "Low-frequency pulse plating for tailoring the optical appearance of chromium layers for decorative applications." *J. Appl. Electrochem.* **50** (2020), Nr. 4, S. 489-499, DOI: 10.1007/s10800-020-01406-3.

Zeitschriftenartikel (nicht peer-reviewed)

Leimbach, M.: "Charakterisierung von Abscheideprozessen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage." *ZVO Report* (2016), Nr. 5, S. 55.

Böttcher, R.; Endrikat, A.; Engemann, T.; Fritz, M.; Gruia, V.; Hesamedini, S.; Ispas, A.; Leimbach, M.; Schmidt, U.; Sottor, R.; Bund, A.: "Elektrochemische Oberflächentechnik." *DGM-diALOG Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* (2019), Nr. 3, S. 16-21.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: "Abscheidung von dekorativen Chromschichten mittels niederfrequenter Pulsabscheidung zur Anpassung des optischen Erscheinungsbilds." *WOMag* (2020), Nr. 6, S. 22ff.

Konferenzbeiträge

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Electrochemical characterization of chromium deposition from trivalent solutions*. EAST Forum, Schwäbisch Gmünd, 2017.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Elektrochemische Charakterisierung der Schichtabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten für dekorative Anwendungen*. ZVO Oberflächentage, Berlin, 2017.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Zapf, D.; Kurniawan, M.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Optimierung des Farbtons von Chromschichten aus Cr(III)-Bädern durch Pulse Plating*. ZVO-Oberflächentage, Leipzig, 2018.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Characterization of Chromium Deposition from Trivalent Solutions By Eqcm and Near-Surface pH Measurements*. AiMES ECS and SMEQ Joint International Meeting, Cancún, 2018.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Research at TU Ilmenau - Chromium Electrodeposition from Trivalent Solutions for Decorative Applications*. SUR/FIN, Chicago, 2019.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Chrom dekorativ und/oder funktional – was bedeutet das für Chrom(III)?* ZVO-Oberflächentage, Berlin, 2019.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Zapf, D.; Kurniawan, M.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Tailoring Color and Surface Morphology of Electrodeposited Chromium By Application of Pulsed Current*. 236th ECS Meeting, Atlanta, 2019.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Zapf, D.; Kurniawan, M.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Relation between Color and Surface Morphology of Electrodeposited Chromium for Decorative Applications*. 9th European Pulse Plating Seminar / EAST Forum, Wien, 2020. (invited)

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Zapf, D.; Kurniawan, M.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Tailoring the optical appearance of decorative chromium layers via pulse plating from trivalent baths*. 9th European Pulse Plating Seminar / EAST Forum, Wien, 2020.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Zapf, D.; Kurniawan, M.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei der Farbe von Chromoberflächen – Ein Vergleich Chrom(III)/Chrom(VI)*. 42. Ulmer Gespräch (Webinarreihe), 2021.

Leimbach, M.; Tchimakap Nana, O. A.; Wojczykowski, K.; Glassner, D.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Color-Morphology Relations in Trivalent Chromium Plating – Effect of Additives and Pulse Plating*. INTERFINISH2020, Nagoya, 2021.

Leimbach, M.; Tschaar, C.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Characterization of the Reduction Mechanism of Chromium(III) by In Situ Microgravimetry and Volumetric Determination of Hydrogen*. 240th ECS Meeting, 2021.

Publikationen, die nicht in Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen

Leimbach, M.; Bund, A.; Schmidt, U.: *Herstellung und Charakterisierung galvanisch erzeugter Zinn-Nickel/TiO₂-Dispersionsschichten*. ZVO Oberflächentage, Berlin, 2015.

Leimbach, M.; Bund, A.; Schmidt, U.: *Elektrochemische Herstellung von Zinn-Nickel/TiO₂-Dispersionsschichten für berührungsintensive Oberflächen*. Thüringer Werkstofftag, Ilmenau, 2016. (Poster)

Leimbach, M.; Schmidt, U.; Bund, A.: "Herstellung und Charakterisierung galvanisch erzeugter Zinn-Nickel/TiO₂-Dispersionsschichten." *Galvanotechnik* **107** (2016), Nr. 9, S. 1818-1824.

Leimbach, M.; Schmidt, U.; Bund, A.: *Electrochemical deposition of SnNi/TiO₂ dispersion coatings*. 2nd COST Workshop, COST Action MP1407, Athen, 2016.

Hadzich, A.; Gross, G. A.; Leimbach, M.; Ispas, A.; Bund, A.; Flores, S.: "Effect of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils." *Progress in Organic Coatings* **145** (2020), S. 105671, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105671.

Hadzich, A.; Gross, G. A.; Leimbach, M.; Ispas, A.; Bund, A.; Flores, S.: "Characterization of *Plukenetia volubilis* L. fatty acid-based alkyd resins." *Polymer Testing* **82** (2020), S. 106296, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106296.

Leimbach, M.; Bund, A.: *Chancen und Herausforderungen der außenstromlosen Chromabscheidung*. ZVO Oberflächentage, Berlin, 2021.

Büker, L.; Böttcher, R.; Leimbach, M.; Hahne, T.; Dickbreder, R.; Bund, A.: "Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings." *Electrochim. Acta* (2022). (eingereicht)

Anhang

A1. Mess- und Anlagenparameter

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Geräte: HPLC Pumpe: *JASCO PU-1580*

Gradienteneinheit: *JASCO LG-980-02S*

UV/VIS-Detektor: *JASCO MD-2010 Plus*

Säule: *Nucleosil 120 C18 5 μ m* (Umkehrphase; Kieselgel mit Octadecyl-Modifikation)

Eluent A: Destilliertes Wasser mit 10 mmol l⁻¹ Ameisensäure, gespült mit Helium

Eluent B: Acetonitril mit 10 mmol l⁻¹ Ameisensäure, gespült mit Helium

Flussrate: 0,6 ml min⁻¹

Volumen der Probenschleife: 20 μ l

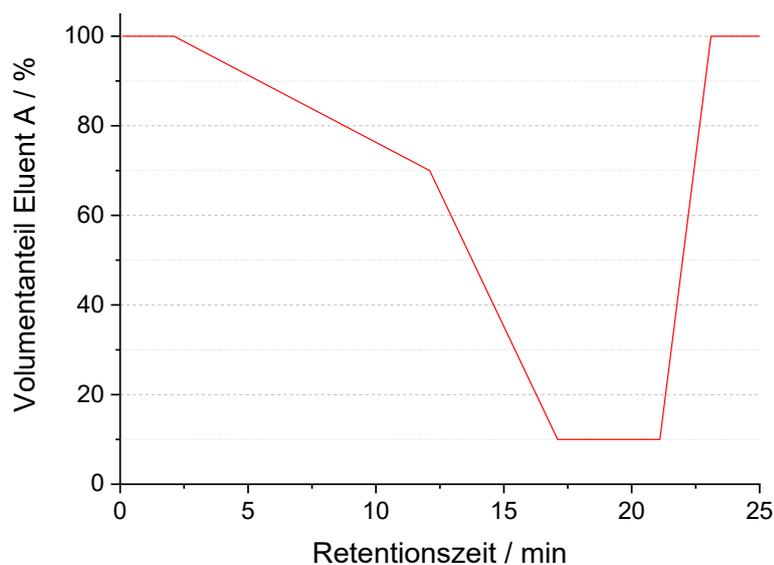


Abbildung A1: Gradient (Verhältnis der Volumenanteile) der Eluenten während der HPLC-Messungen.

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Gerät: *Fischerscope XDV*

Schichtmodell: *Chrom/Nickel/Messing*

Beschleunigungsspannung: 50 kV

Messfleckdurchmesser: 3 mm

Messzeit pro Position: 30 s

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Probenvorbereitung:	Reinigung mit Ethanol
Gerät:	<i>Hitachi S4800</i>
Detektor:	Sekundärelektronendetektor
Beschleunigungsspannung (Bildgebung):	5 kV
Beschleunigungsspannung (EDX):	10 kV
Messdauer (EDX):	100 s

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Gerät:	<i>Dimension Icon AFM (Bruker Co. Billerica)</i>
Messsonde:	<i>ScanAsyst Air-Cantilever</i>
Messmodus:	<i>Peak Force Tapping</i>
Scanparameter:	Setpoint 0,2 V; Scanlänge 2 µm; Scangeschwindigkeit 1 Hz
Nachbearbeitung:	Polynomiale Glättung (3. Ordnung) und Neigungskorrektur
Auswerteprogramm:	<i>Nanoscope Analysis (Bruker Co. Billerica)</i>

Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Die Messungen wurden extern durch die *Spectruma Analytik GmbH*, Hof, nach ISO 14707, ISO 25318:2010 und ISO/DIS 16962.2 durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit zertifizierten Referenzmaterialien.

Probenvorbereitung:	Reinigung mit Ethanol
Gerät:	<i>GDA 750 HR (Spectruma Analytik GmbH)</i>
Anodendurchmesser:	2,5 mm
Messmethode:	Tiefenprofilanalyse im Gleichstrom-Modus (1000 V, 12 mA)
Detektion:	Photomultiplier

A2. Ablauf der volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff

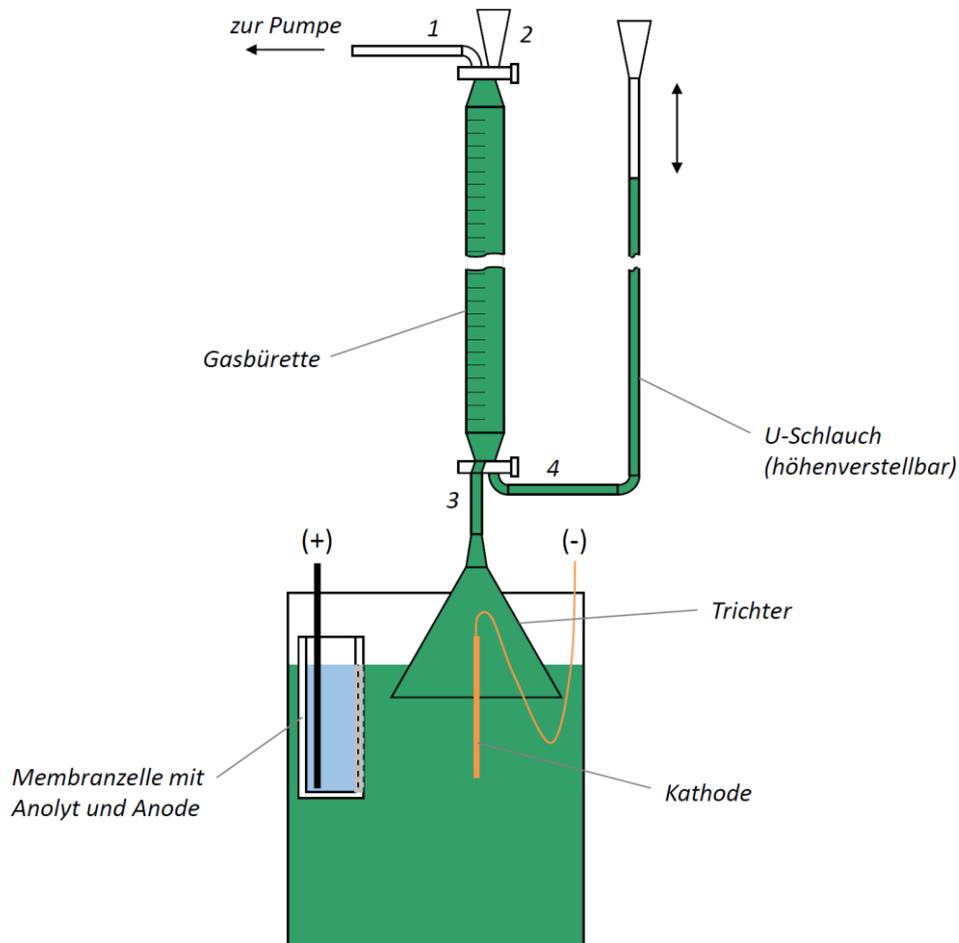


Abbildung A2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur volumetrischen Bestimmung des bei der Chromabscheidung entstehenden Wasserstoffes. Die Darstellung entspricht dem Zustand unmittelbar vor Beginn einer Messung (Schritt 3).

Ausgangszustand: Bürette und U-Schlauch sind leer, der Elektrolyt hat die Arbeitstemperatur erreicht.

1. Am oberen Patenthahn Einlass (1) öffnen, am unteren Patenthahn Einlass (3) öffnen. Wasserstrahlpumpe anschalten. Die Bürette etwa zu drei Viertel mit Elektrolyt füllen. Pumpe ausschalten und oberen Hahn schließen.
2. Einlass (2) und Einlass (4) öffnen. U-Schlauch mit Elektrolyt füllen.
3. Schritt 1 wiederholen, bis die Bürette vollständig gefüllt ist. Oberen Hahn schließen und am unteren Hahn Einlass (3) geöffnet lassen.
4. Abscheidung starten. Die Bürette füllt sich mit Gas. Nach dem Ende der Abscheidung noch ca. 30 min warten, bis die restlichen Gasblasen in die Bürette gelangt sind und ein Temperatenausgleich mit der Umgebungstemperatur stattgefunden hat.

5. Einlass (4) öffnen und Position des U-Schlauches anpassen, bis die Flüssigkeitsspiegel in Bürette und U-Schlauch auf gleicher Höhe sind. Volumenwert an der Skala der Bürette ablesen.
6. Einlass (2) und Einlass (3) öffnen. Elektrolyt aus der Bürette ablassen.
7. Einlass (4) öffnen. Elektrolyt aus dem U-Schlauch in die Bürette ablaufen lassen. Um den Elektrolyten vollständig aus dem U-Schlauch zu entfernen, Einlass (1) öffnen und Pumpe anschalten. Elektrolyt in der Bürette sammeln.
8. Einlass (2) und Einlass (3) öffnen. Restlichen Elektrolyt aus der Bürette ablassen.
9. Eine weitere Messung kann wieder mit Schritt 1 begonnen werden.

A3. Bildungs- und Löslichkeitskonstanten von Chrom(III)-Verbindungen

Tabelle A1: Bruttobildungskonstanten β der Hydroxo- und Sulfatokomplexe von Chrom(III), die bei der Berechnung der pH-abhängigen Speziesverteilung in Kapitel 4.4 berücksichtigt wurden.

Reaktion	log β	Referenz
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$	-3,0	[148]
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2 H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 2 H_3O^+$	-8,6	[148]
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3 H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_3(OH)_3] + 3 H_3O^+$	-14,8	[148]
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 4 H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_2(OH)_4]^- + 4 H_3O^+$	-24,4	[148]
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5SO_4]^+ + H_2O$	1,3	[149]
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5HSO_4]^{2+} + 2 H_2O$	2,1	[149]
$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O$	1,9	[149]

Tabelle A2: Löslichkeitsprodukt K_L von festem Chrom(III)-hydroxid.

Reaktion	log K_L	Referenz
$Cr(OH)_3(s) + 3 H_3O^+ \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_6]^{3+}$	11,98	[150]

Tabelle A3: Regressionsdaten zur temperaturabhängigen Bestimmung der Bruttobildungskonstanten der Chrom(III)-hydroxokomplexe (nach Hiroishi et al. [148]).

	log $\beta = a \cdot T^{-1} + b$	
	a / K	b
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$	-1221	0,68
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2 H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 2 H_3O^+$	-3434	1,87
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3 H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_3(OH)_3] + 3 H_3O^+$	-6447	4,82
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 4 H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_2(OH)_4]^- + 4 H_3O^+$	-8733	2,23

A4. Kurven von abgeschiedener Masse und Dämpfungsänderung (EQCM)

Hinweis: Aufgrund von Zugspannungen innerhalb der Schichten kam es bei einigen Messungen zu Haftungsproblemen zwischen Goldelektrode und Quarz. Die entsprechenden Proben zeigen Unstetigkeiten (Sprünge) bei den Kurven der Dämpfungsänderung.

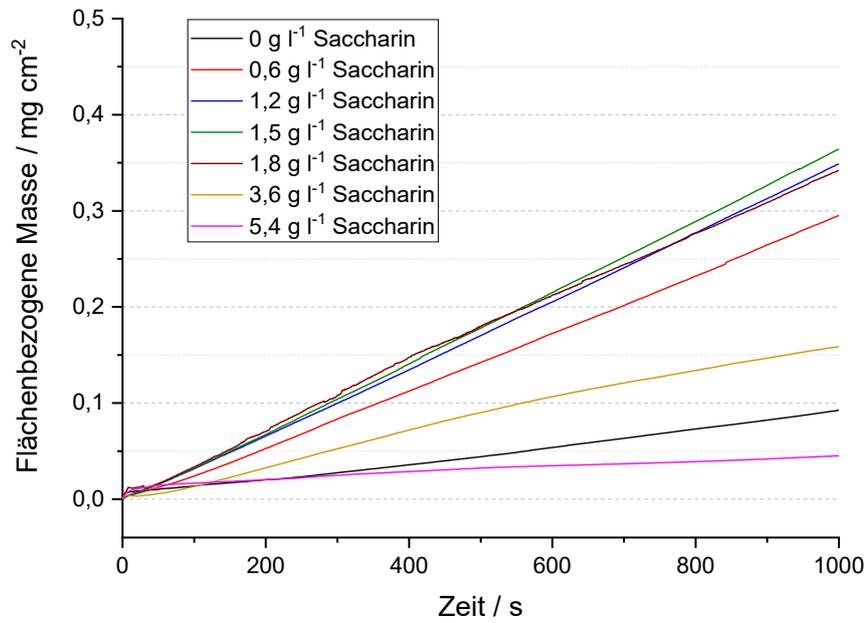


Abbildung A3: Abgeschiedene Masse über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten unter Variation der Saccharinkonzentration bei einer Stromdichte von 2,5 A dm⁻².

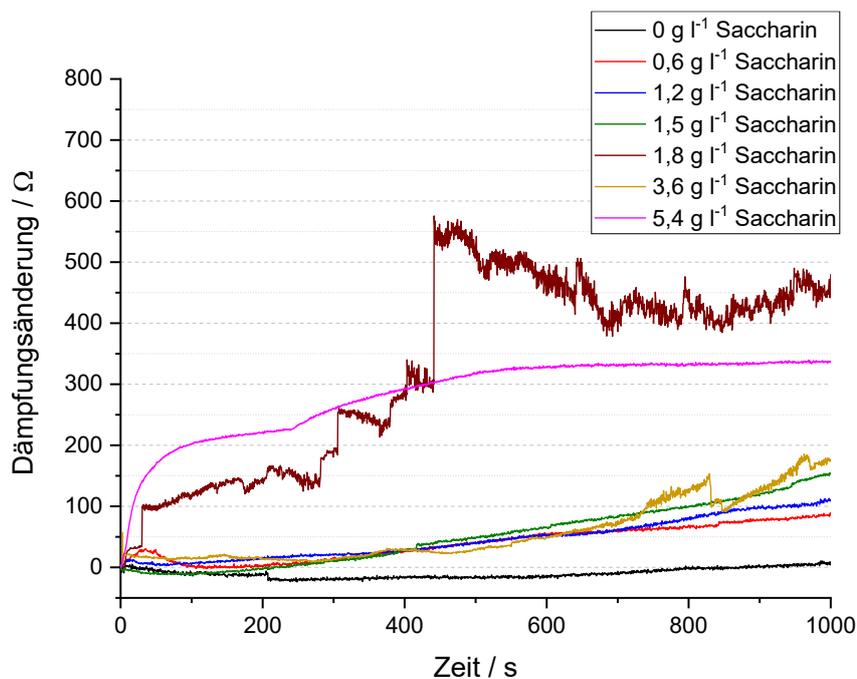


Abbildung A4: Dämpfungsänderung über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten unter Variation der Saccharinkonzentration bei einer Stromdichte von 2,5 A dm⁻².

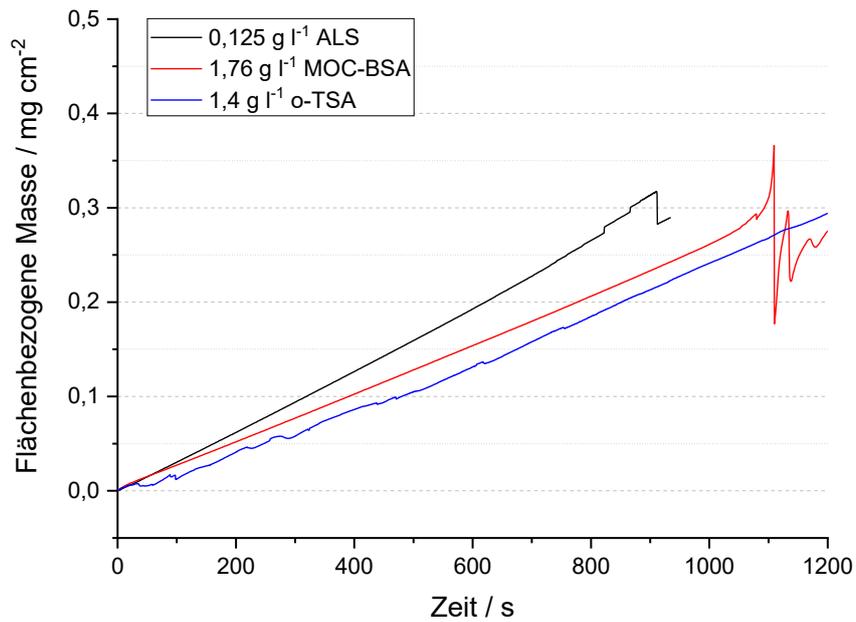


Abbildung A5: Abgeschiedene Masse über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten unter Variation der Zusätze bei einer Stromdichte von 2,5 A dm⁻².

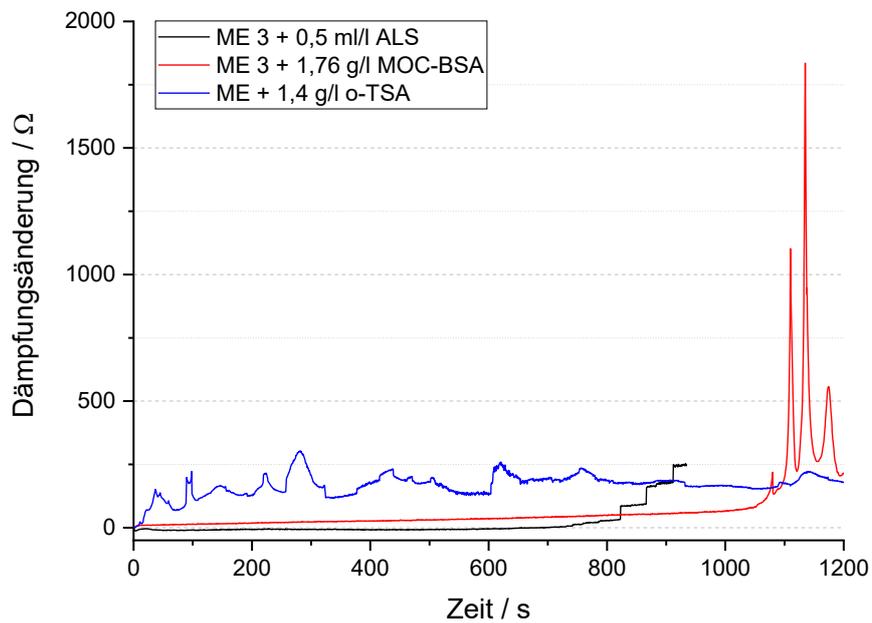


Abbildung A6: Abgeschiedene Masse über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten unter Variation der Zusätze bei einer Stromdichte von 2,5 A dm⁻².

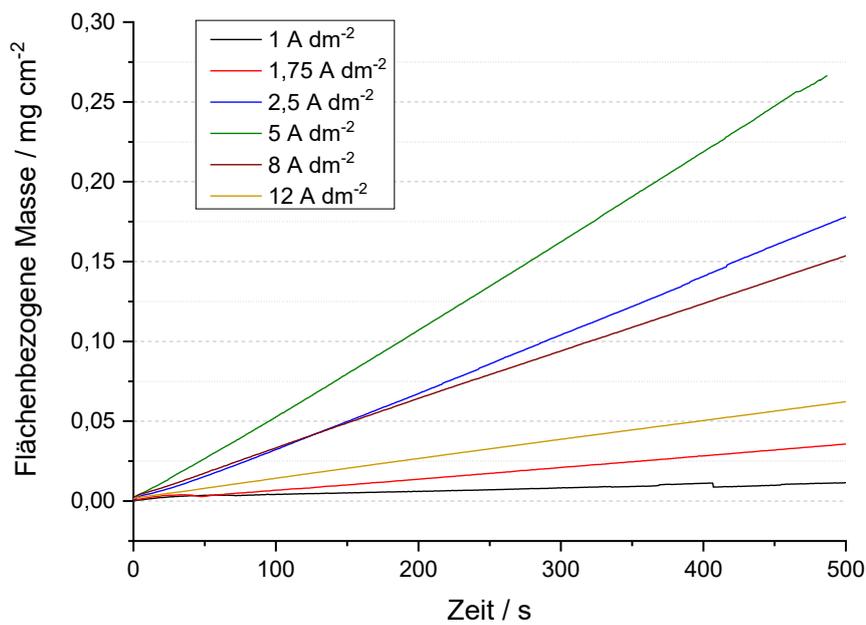


Abbildung A7: Abgeschiedene Masse über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin unter Variation der Stromdichte.

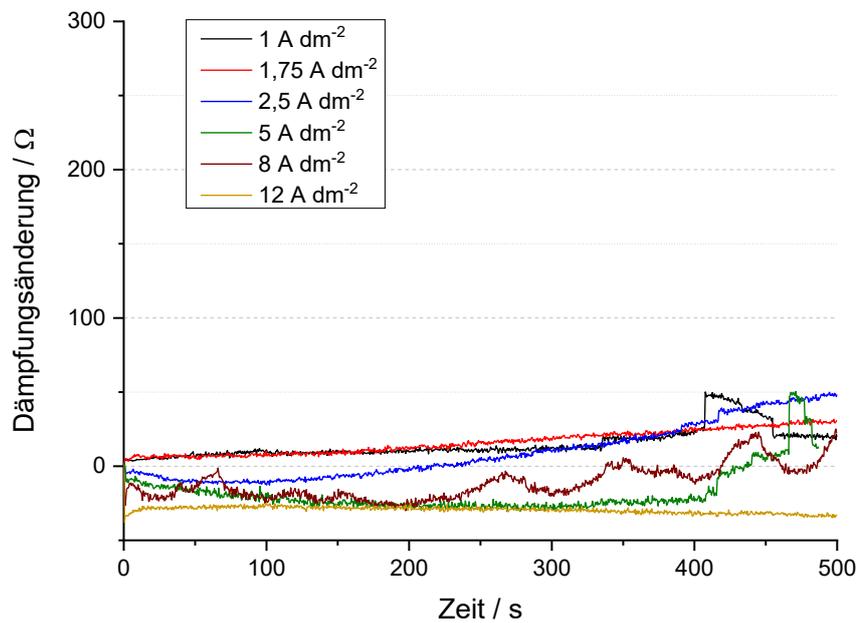


Abbildung A8: Dämpfungsänderung über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin unter Variation der Stromdichte.

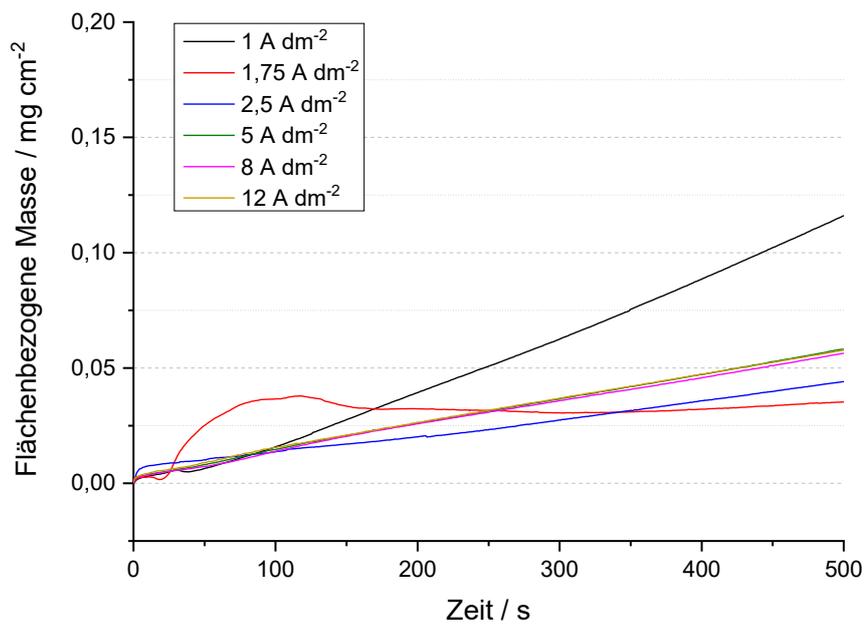


Abbildung A9: Abgeschiedene Masse über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten ohne Saccharin unter Variation der Stromdichte. Bei einer Stromdichte von 1,75 A dm⁻² konnte nur eine pulvrige Abscheidung erreicht werden.

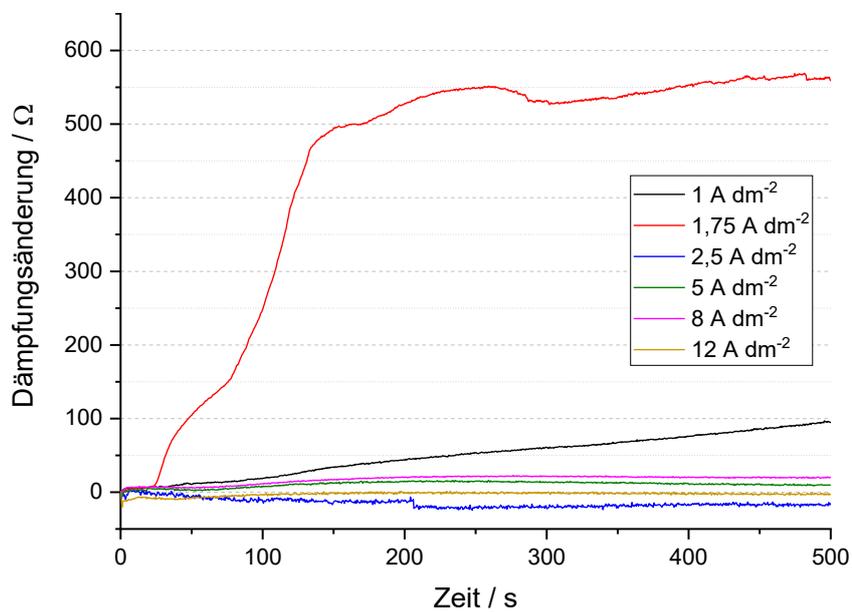


Abbildung A10: Dämpfungsänderung über die Zeit für den Chrom(III)-Modellelektrolyten ohne Saccharin unter Variation der Stromdichte. Bei einer Stromdichte von 1,75 A dm⁻² konnte nur eine pulvrige Abscheidung erreicht werden.

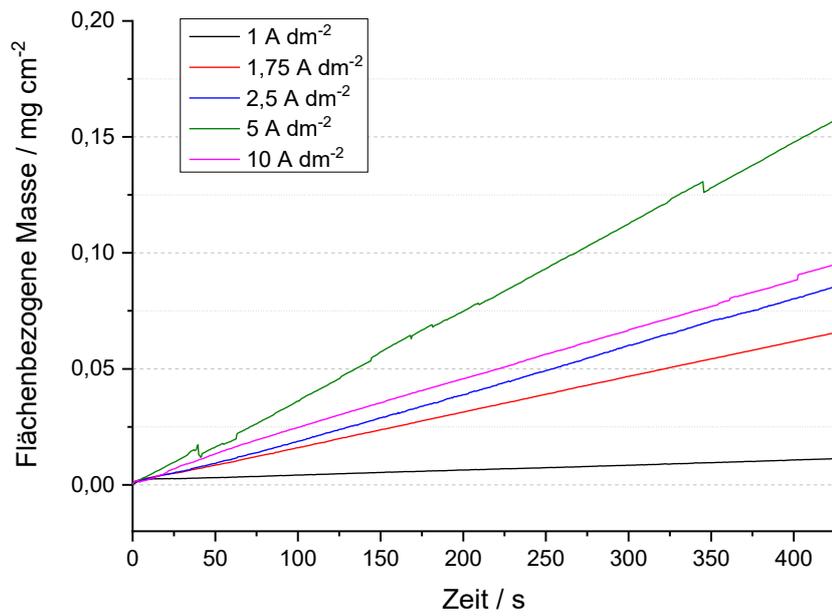


Abbildung A11: Abgeschiedene Masse über die Zeit für SAPHIR 2000 unter Variation der Stromdichte.

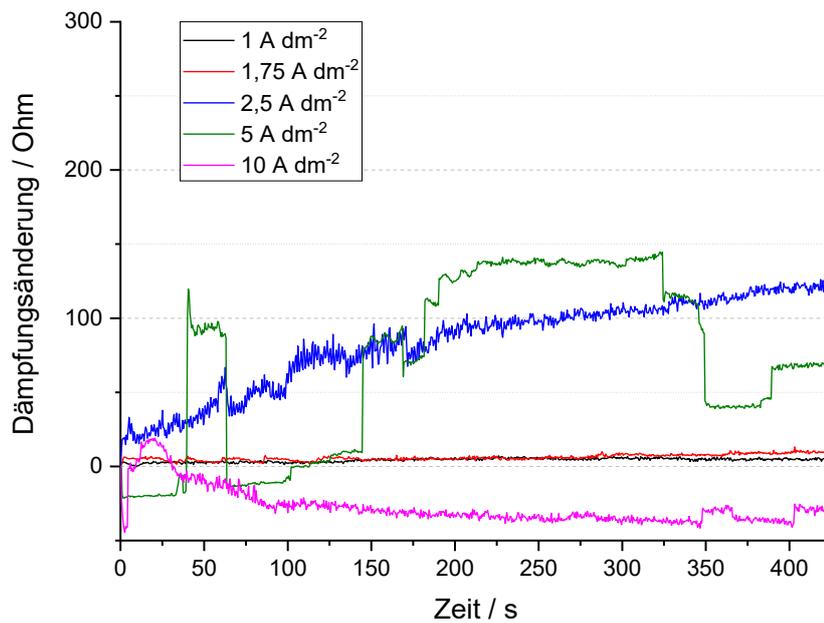


Abbildung A12: Dämpfungsänderung über die Zeit für SAPHIR 2000 unter Variation der Stromdichte.

A5. Chromatogramme der Einzelsubstanzen

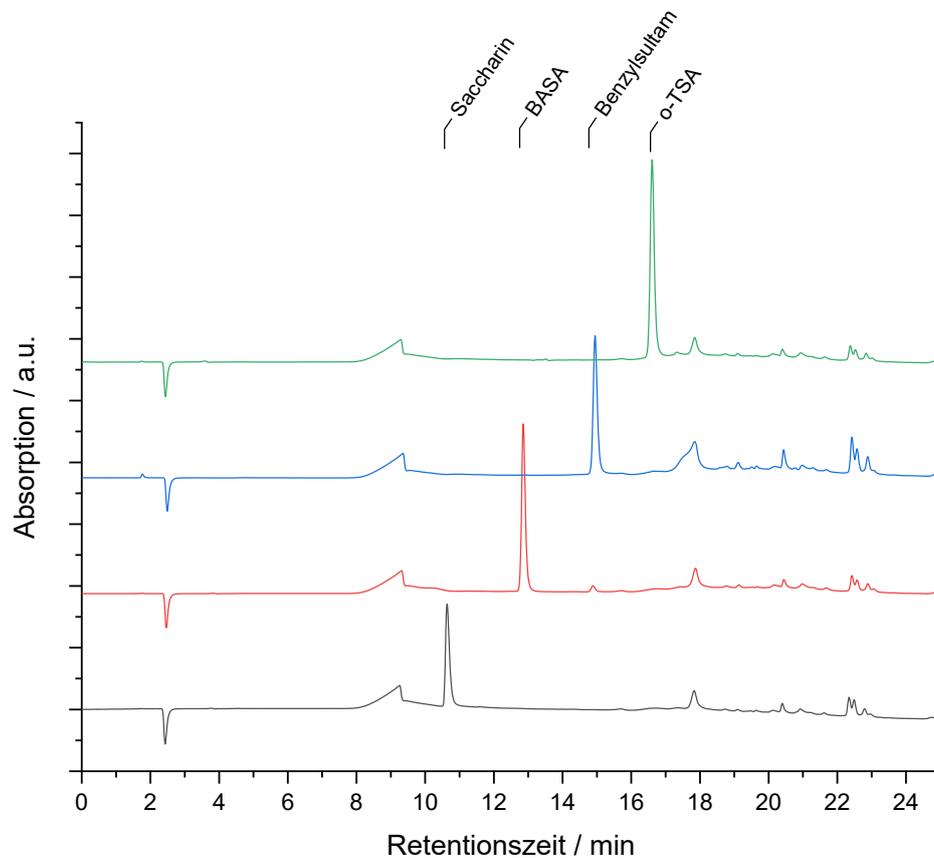


Abbildung A13: Chromatogramme von Saccharin (schwarz), ortho-Benzylalkoholsulfonamid (BASA, rot), Benzylsulfam (blau) und ortho-Toluensulfonamid (o-TSA, grün) mit einer Konzentration von jeweils 10 mg l^{-1} , gemessen mit HPLC-UV/VIS.

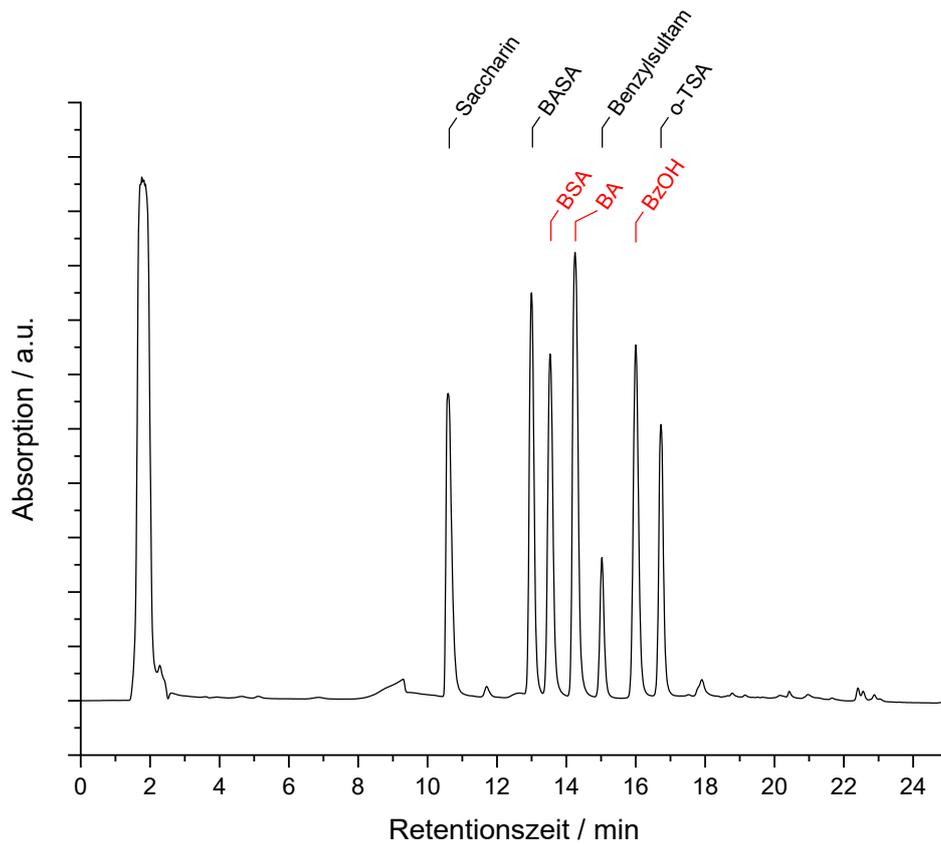


Abbildung A14: Chromatogramm des Chrom(III)-Modellelektrolyten (Tabelle 2) mit einer Ausgangskonzentration von $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin nach einem Ladungsumsatz von 50 Ah l^{-1} (1:10 verdünnt mit Wasser), gemessen mit HPLC-UV/VIS. Nach den Abscheideversuchen wurden jeweils 50 mg l^{-1} Benzensulfonamid (BSA), Benzamid (BA) und Benzylalkohol (BzOH) hinzugefügt, um deren Retentionszeit zu bestimmen. Das Signal bei 11,7 min entspricht ortho-Benzoessäuresulfonamid, einem Nebenprodukt der Synthese von Saccharin.

A6. EDX-Spektren und GD-OES-Tiefenprofile

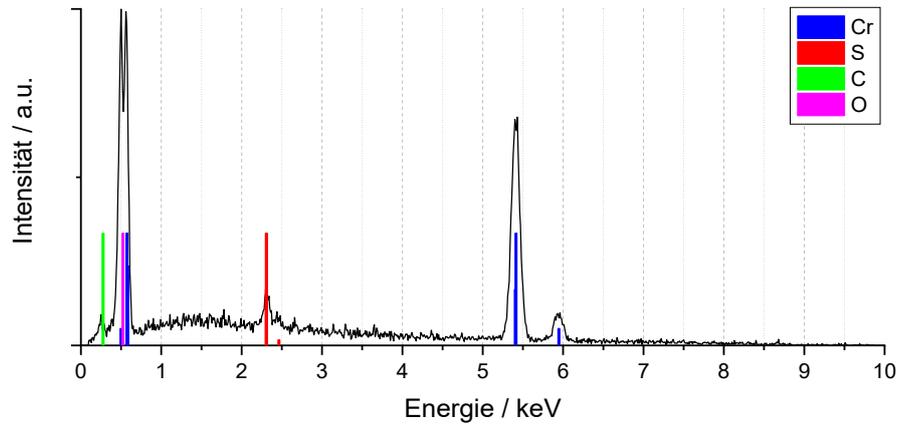


Abbildung A15: EDX-Spektrum einer Chromschicht abgeschieden aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten mit $1,5 \text{ g l}^{-1}$ Saccharin (Beschleunigungsspannung 10 kV).

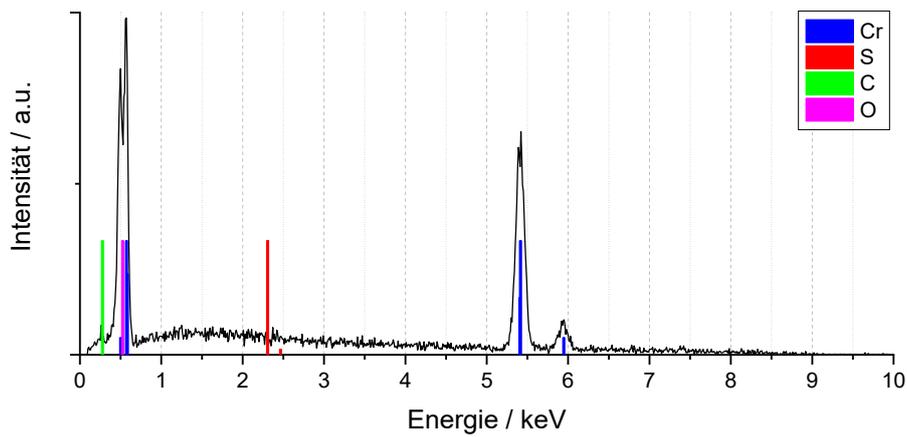


Abbildung A16: EDX-Spektrum einer Chromschicht abgeschieden aus dem Chrom(VI)-Elektrolyten (Beschleunigungsspannung 10 kV).

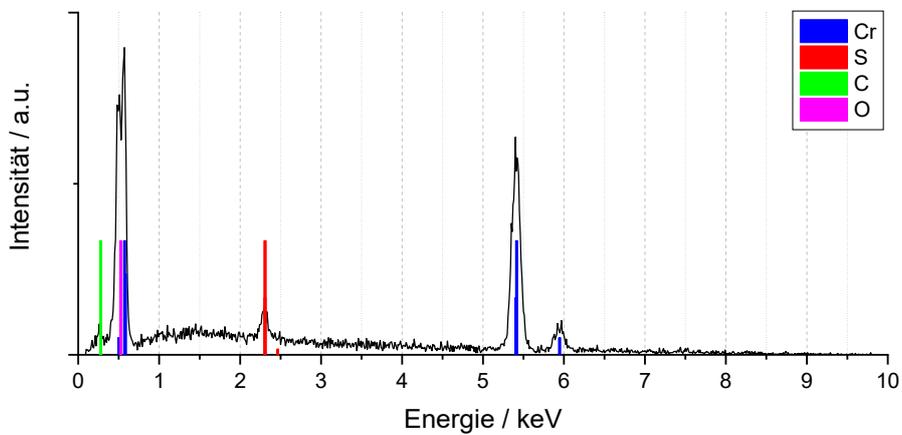


Abbildung A17: EDX-Spektrum einer Chromschicht abgeschieden aus dem kommerziellen Chrom(III)-Elektrolyten SAPHIR 2000 (Beschleunigungsspannung 10 kV).

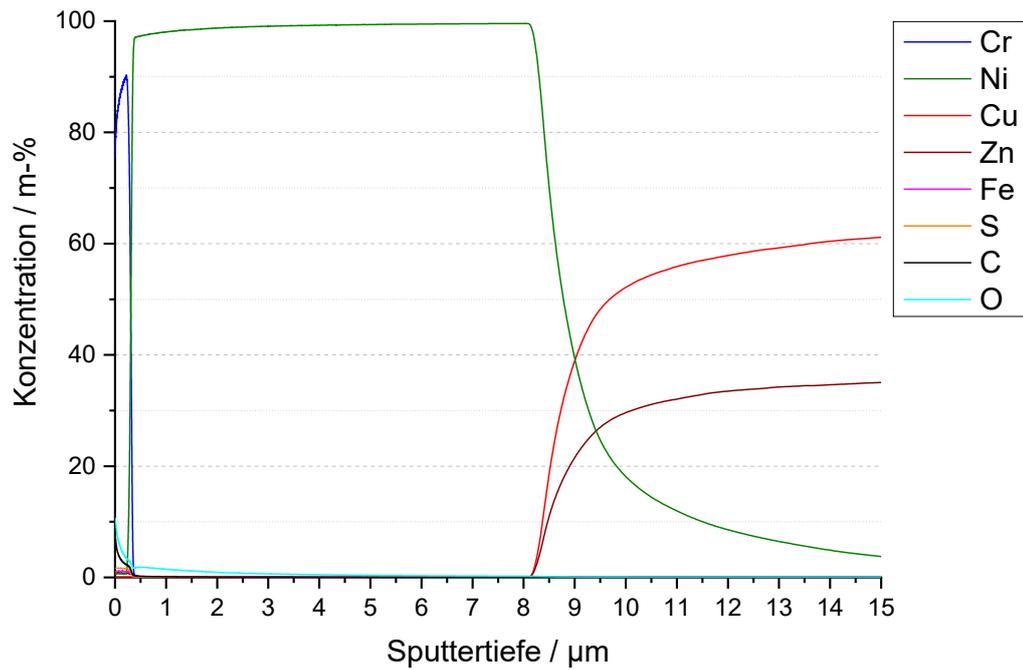


Abbildung A18: Tiefenprofil der Elementkonzentration für eine Chromschicht (0,3 μm) auf Glanznickel (8,5 μm) auf Messingblech, gemessen mit GD-OES. Die Chromschicht wurde aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin abgeschieden.

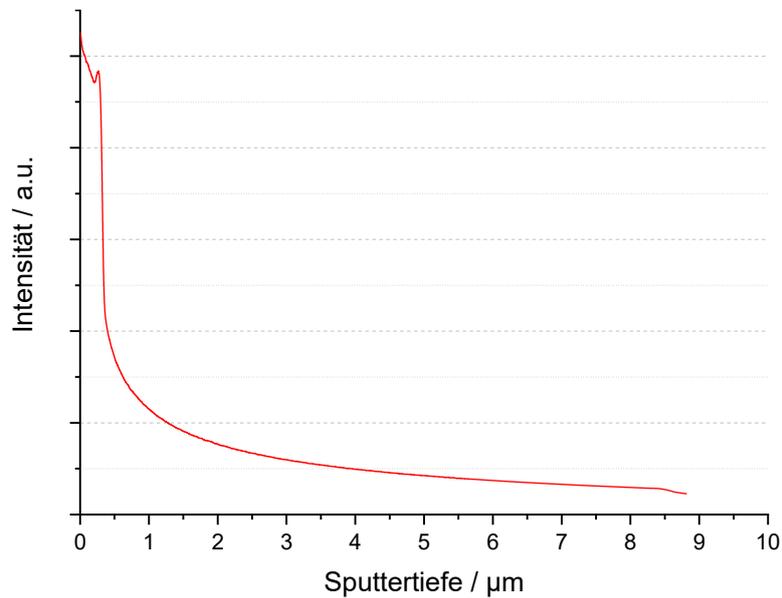


Abbildung A19: Tiefenprofil der Konzentration von Wasserstoff (qualitativ) für eine Chromschicht (0,3 μm) auf Glanznickel (8,5 μm) auf Messingblech, gemessen mit GD-OES. Die Chromschicht wurde aus dem Chrom(III)-Modellelektrolyten mit 1,5 g l⁻¹ Saccharin abgeschieden.