

Titelblatt:

Firma Hartchrom Beck

Am Kappelrain 9-11

74363 Güglingen Frauenzimmern

**Entwicklung eines umweltfreundlichen Chrom III - Elektrolyten als Ersatz für
Chrom VI - haltige Hartchrom-Elektrolyt**

**Abschlussbericht über die Entwicklung eines umweltfreundlichen Chrom III -
Elektrolyten als Ersatz für Chrom VI - haltige Hartchrom-Elektrolyte**

DBU-AZ: 35131

von

Michael Wein, Hartchrom Beck

Datum: September 202

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



DBU-Az:	Referat	Fördersumme	
35131			
Antragstitel	Entwicklung eines umweltfreundlichen Chrom III- Elektrolyten als Ersatz für Chrom VI- haltig Hartchrom-Elektrolyte.		
Stichworte	Cr III-Elektrolyt, Hartchrom-Schichten		
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
18 Monate	01.07.2019	31.12.2020	
Zwischenberichte			
Bewilligungsempfänger	Firma Hartchrom-beck GmbH. Kappelrain 9-11		Tel
	74363 Güglingen Frauenzimmern Tel. 015123044874		Fax
			Projektleitung Michael Wein
			Bearbeiter
Kooperationspartner	OpSu Optimal Surface GmbH.		

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Anlass: Durch die Giftigkeit der Chrom VI- Verbindungen wird das „Hartverchromen,, immer mehr eingeschränkt (REACH). Da die Chrom-Schichten zum Teil unerreichte Schichteigenschaften bzw. Schichtkombinationseigenschaften besitzen, ist ein Ersatz nur bedingt möglich. Die Industrie sucht daher umweltfreundliche Alternativen. Das Ziel der Entwicklung war es, Chromschichten mit hervorragenden Schichteigenschaften aus umweltfreundlichen Chrom III- Elektrolyten galvanisch abzuscheiden.

Chromtrioxid (CrVI) ist im Anhang XIV der REACH Verordnung aufgelistet. Das heißt, das Chromtrioxid (krebserregend und Brand fördernd) kann nur noch sehr eingeschränkt und unter Auflagen eingesetzt werden. Es ist aber noch nicht verboten, diese Verbindung einzusetzen!

Chrom III- Salze sind nicht krebserregend. Sie werden z.B in Nahrungsergänzungsmitteln verwendet.

Zielsetzung:

Das Entwicklungsziel war die Abscheidung von Chrom (III)- Schichten mit ähnlichen oder besseren Eigenschaften wie die der Chrom (VI)-Schichten:

Schichtdicke:	100 µm und mehr
Schichthärte:	1000 HV (800 HV-1200 HV)
Korr.-Beständigkeit:	Vergleichbar mit Chrom VI- Schichten
Tribologie/Verschleiß:	Vergleichbar mit Chrom VI- Schichten
Streufähigkeit:	Besser als bei Chrom VIO- Elektrolyten
Stromausbeute:	Besser als bei Chrom VI- Elektrolyten

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im ersten Arbeitsschritt wurden zahlreiche Cr III-Elektrolyte untersucht. Die Elektrolyte wurden in einem 1000 ml Becherglas angesetzt und auch die galvanischen Versuche durchgeführt. Als Anoden wurden Grafitanoden eingesetzt, gelegentlich auch MOX (Ru-Oxid)- beschichtets Titanstreckmetall. Die Kathode bestand aus einem unlegierten Stahl-Zylinder mit einem Durchmesser von 10 mm. Dieser wurde so maskiert, dass eine Oberfläche von 0,1 dm² Fläche verchromt wurde. Bild 1

Die Beschichtung wurde zuerst visuell beurteilt. Bei einer erfolgsversprechenden Chrom III-Schicht wurden Schriffe angefertigt sowie REM-EDX- Untersuchungen durchgeführt. Weiter wurden bei Bedarf eine IC-Messung durchgeführt.

Bei erfolgsversprechenden Elektrolyten wurden nach 24 und 48 Stunden erneut galvanische Abscheidungen durchgeführt. Es hat sich immer wieder herausgestellt, dass nach mehreren Stunden ein Farbwechsel von grünlich zu blau-violett erfolgte und anschließend keine erfolgreiche Chrom II-Abscheidung mehr möglich ist. Der Farbton zeigt nur die Anzahl der Wassermoleküle an die das Chrom III-Ion komplexieren-

Im Zeitraum von September 2019 bis Oktober 2020 wurden weit über 100 Versuche durch die Firma OpSu Optimal Surface GmbH. Durchgeführt.

Dabei wurde nachfolgender Vorgehensweise verfahren:

- Behälter: 1000 ml Becherglas, Heizlatte mit Magnetrührer
- Anode: Grafit (selten MOX beschichtetes Ti-Streckmetall zur Anodenkontrolle)
- Chemikalien in Analysen- oder technischer-Qualität (Merck, Roth, Aldrich..)
- Kathode Stahl-Zylinder, maskiert: 0,1 dm² die Stahlzylinder wurden vor der Beschichtung gewogen und nach der Beschichtung zurückgewogen.
- Vorbehandlung: mechanisches Schleifen mit 1000 er Schleifpapier, Abkochentfettung, US-Entfettung, kathodische Entfettung, HCl-Beize (RT), Ni-Strike (HCl mit Nickelchlorid), jeweils mit einer Stand- und Fließ-Spüle
- Bei der Abscheidung wurde mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gedreht bzw. Stillstand.
- Die Beschichtungsversuche erfolgten direkt nach dem Ansatz, oder zeitlich versetzt (2-24 Std.)

Ergebnisse und Diskussion

Bei dem DBU-Projekt sollten umweltfreundlich Cr III- Schichten galvanisch abgeschieden werden. Es wurden über 100 Abscheideversuche durchgeführt.

Dabei wurden verschiedene Wege eingeschritten um erfolgreich Cr III- Schichten abzuscheiden: Standard-Elektrolyte mit Zusätzen wie Komplexbildner oder Reduktionsmittel Dispersionsschichten sollten die Schichteigenschaft verbessern. Mittels Pulsplating wurde untersucht, ob sich über die Art des Strom-Pulses Verbesserungen erzielen lassen. Ein weiterer Lösungsweg war die Abscheidung von Legierungselementen wie V, Mn, Mo, W.

Die eingeschlagenen Wege führten nicht zum Ziel. Mit den Elektrolyten konnten zum Teil keine Schichten abgeschieden werden, es konnten nur schwarze, dünne Schichten hergestellt werden oder es bildeten sich voluminöse Schichten aus. Dann konnten die Elektrolyten nur eine einmalige Abscheidung von Chromschichten bewirken. Anschließend war keine Abscheidung mehr möglich. Diese wird auf eine Verlagerung oder den Umbau der Aquo-Komplexe zurückgeführt. Bei den erfolgreichen Chrom III-Abscheidungen konnte eine Reduzierung der Rissbildung nicht erreicht werden.

Da Mitte des Jahres 2020 völlig überraschend bekannt wurde, dass die Firmen Atotech und Coventya, Chrom III Elektrolyte entwickelt hatten, wurden die Arbeiten eingestellt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Aufgrund der nicht ausreichenden Schichteigenschaften der untersuchten Cr III- Elektrolyte und der jetzt zugänglichen Cr III-Schichten durch Fachfirmen wird keine Öffentlichkeitsarbeit oder Präsentation geplant.

Fazit

Die in der Literatur beschriebene Cr III-Schichten bezogen sich vorwiegend auf dünne, dekorative Schichten. Dicke Cr-III-Schichten waren zum Zeitpunkt 2019 bis 2021 {1} noch nicht eingesetzt worden. Die finnische Firma „Savroc“, nutzte schon Cr III-Schichten, aber nur in Verbindung mit chemischen Nickel-Schichten und sehr hohen „Temperaturen“, bei ca. 600°C

Der Ansporn bei diesem Projekt war die die Abscheidung von Cr VI-Schichten, die nicht getempert werden müssen und ähnliche Eigenschaften wie Cr VI-Schichten aufweisen. Um dies zu erreichen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen:

- Verschiedene Komplexbilder
- Diepersionsabscheidung
- Pulsplating
- Legierungsabscheidung

Neben der Abscheidung von dünnen schwarzen Schichten, voluminösen Schichten und keinen Schichten konnten vereinzelt brauchbare Cr III-Schichten erzeugt werden. Diese hatten aber durchgehend Mikrorisse und konnten nicht reproduzierbar abgeschieden werden. In der kurzen Zeit konnten keine Chrom III-Schichten abgeschieden werden, die den Anforderungen entsprachen. Man muss hier noch viel Grundlagenentwicklung durchführen, da das Chrom III-Ion eine extrem lange Austauschrate der Komplex- Liganden hat dadurch wird auch die störende Verolung gefördert. Nachdem Mitte 2020 Fachfirmen brauchbare Schichten publizierten und in größerem Maßstab bemusterten, wurde die Entwicklung eingestellt.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen:	Seite:2-3
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen:	Seite:4
Zusammenfassung:	Seite:4-5
Einleitung:	Seite:5-6
Hauptteil:	Seite:6-21
Fazit:	Seite:22
Literaturverzeichnis:	Seite:22

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Bild 1: Versuchsaufbau: Becherglas, Heizplatte, Drehantrieb, Gleichrichter

Bild 2: Abscheidung „Cr X11“, Abscheide-Parameter: Tabelle 1, leicht Knospige Schicht. Vergrößerung: 1,4:1 Lichtmikroskop

Bild 3: Abscheidung „Cr X11“, Abscheide-Parameter: Tabelle 1, Schicht porös, rissig. Vergrößerung: 200x Lichtmikroskop

Bild 4: Abscheidung „Cr X11“, Abscheide-Parameter: Tabelle 1, Schicht porös, rissig. Vergrößerung: 500x Lichtmikroskop

Bild 5: Abscheidung „Cr 19“, Abscheide-Parameter: Tabelle 3, leicht Knospige Schicht mit deutlichen Rissen. Vergrößerung: 100x

Bild 6: Abscheidung „Cr 19“, Abscheide-Parameter: Tabelle 3, leicht Knospige Schicht mit deutlichen Rissen. Vergrößerung: 2000x

Bild 7: Abscheidung „Cr 19“, Abscheide-Parameter: Tabelle 3, Querschliff mit deutlichen Rissen. Schichtdicke ca. 54 μ m, Vergrößerung: 500x

Bild 8: Abscheidung Cr 80, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff mit deutlichen Rissen. Schichtdicke ca. 55 μ m, Vergrößerung: 200x

Bild 9: Abscheidung Cr 80, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff mit einem Riss. Die dunklen Stellen, sind eingelagertes hBN Schichtdicke ca. 55 μ m, Vergrößerung: 2000x

Bild 10: Abscheidung Cr 81, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff: Hier erkennt man deutlich die starke Abhängigkeit vom Grundmaterial, außerdem sind die einzelnen Körner (von oben: Knospen) sichtbar, Schichtdicke ca 33 μ m, Vergrößerung: 2000x

Bild 11: Abscheidung Cr 83, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff: Hier erkennt man deutlich ein einzelnes Korn (von oben: Knospen) sichtbar, Schichtdicke ca 33 μ m, Vergrößerung: 1000x

Bild 12: Abscheidung Cr 84, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff: Hier erkennt man eine unregelmäßige Abscheidung, Schichtdicke ca 72 μ m, Vergrößerung: 1000x

Bild 13: Abscheidung Cr 95, Abscheide-Parameter: Tabelle 5, Lichtmikroskop Querschliff: Abscheidung Mikrorissig, Schichtdicke ca 94µm,

Bild 14: Abscheidung Cr 95, Abscheide-Parameter: Tabelle 5, Lichtmikroskop Querschliff: Der Schliff wurde geätzt um die Gefüge-Strukturen besser zu erkennen. Abscheidung Mikrorissig, laminar, Schichtdicke ca 94µm,

Bild 15: Abscheidung Cr 110, Abscheide-Parameter: Tabelle 5, Lichtmikroskop Querschliff: Abscheidung Mikrorissig, Schichtdicke ca 70µm,

Bild 16: Abscheidung Cr 110, Abscheide-Parameter: Tabelle 5, Lichtmikroskop Querschliff: Der Schliff wurde geätzt um die Gefüge-Strukturen besser zu erkennen. Abscheidung Mikrorissig, laminar, Schichtdicke ca 50µm,

Bild 17: Abscheidung Cr 230, Abscheide-Parameter: Tabelle 6, REM-Aufsicht Hier erkennt man eine ausgeprägte Mikro-Rißigkeit, die dunklen Stellen zeigen einen erhöhten Vanadiumgehalt Vergrößerung: 2000x

Bild 18: EDX-Diagramm der im Bild 18 abgebildeten Schicht.

Tabelle 1: Abscheideparameter Chrom III: „Cr X11“

Tabelle 2: EDX der Abscheidung „Cr X11“

Tabelle 3 Abscheideparameter Chrom III: „Cr 19“

Tabelle 4: Abscheideparameter Chrom III: „Cr 80-84“

Tabelle 5: Abscheideparameter Chrom III: „Cr 95 und 110“

Tabelle 6: Abscheideparameter Chrom III: „Cr 230“

Tabelle 7: Massenkonzentrationen aus der EDX-Verteilung: Cr 230.

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

hBN: hexagonales Bor-Nitrid

Kathodische Entfettung: Das Bauteil wird bei der Entfettung als Kathode geschaltet

Ni-Strike: Ein Standard-Elektrolyt in der Galvanik, bestehend aus Salzsäure und Nickelchlorid.

PSE: Periodensystem der Elemente

REM_ EDX: Raster-Elektronen-Mikroskop mit Energie-Dispersen Detektor

Stromdichte: Ampere pro Fläche [A/dm^2]

Schichthärte: Gemessen in Härte Vickers [HV] nach DIN ISO 4516

Oberfläche MOX: Beschichtung mit verschiedenen Edelmetall-Oxiden, z.B. Ru

US-Entfettung: Die Entfettung wird durch Ultraschall unterstützt

Verolung: Umwandlung von Wasser-Brücken-Bindungen in stabile Cr-OH-Cr-Bindungen

Zusammenfassung:

Bei dem DBU-Projekt sollten umweltfreundliche Cr III- Schichten galvanisch abgeschieden werden. Es wurden über 100 Abscheideversuche durchgeführt.

Dabei wurden verschiedene Wege eingeschritten um erfolgreich Cr III- Schichten abzuscheiden:

Standard-Elektrolyte mit Zusätzen wie Komplexbildner oder Reduktionsmittel

Dispersions-Schichten sollten die Schichteigenschaften verbessern

Mittels Pulsplating wurde untersucht, ob sich über die Art des Strom-Pulses Verbesserungen erzielen lassen.

Ein weiterer Lösungsweg war die Abscheidung von Legierungselementen wie V, Mn, Mo, W.

Die eingeschlagenen Wege führten nicht zum Ziel. Mit den Elektrolyten konnten rissige Schichten, zum Teil keine Schichten abgeschieden werden, es wurden nur schwarze, dünne Schichten hergestellt werden oder es bildeten sich voluminöse Schichten aus. Dann konnten die Elektrolyte nur eine einmalige Abscheidung von Chromschichten bewirken. Anschließend war keine Abscheidung mehr möglich. Dies wird auf eine Verolung oder den Umbau der Aquo-Komplexe zurückgeführt. Bei den erfolgreichen Chrom III-Abscheidungen konnte eine Reduzierung der Rissbildung nicht erreicht werden.

Da Mitte des Jahres 2020 völlig überraschend bekannt wurde, dass die Firmen Atotech [2] und Coventya[3], Chrom III Elektrolyte entwickelt hatten wurden die Arbeiten eingestellt.

Einleitung

Durch die Giftigkeit der Chrom VI - Verbindungen wird das „Hartverchromen“ immer mehr eingeschränkt (REACH). Da die Chrom-Schichten zum Teil unerreichte Schichteigenschaften bzw. Schichtkombinationseigenschaften besitzen, ist ein Ersatz nur bedingt möglich. Die Industrie sucht daher umweltfreundliche Alternativen. Das Ziel der Entwicklung war es, Chromschichten mit hervorragenden Schichteigenschaften aus umweltfreundlichen Chrom III - Elektrolyten galvanisch abzuscheiden. Chromtrioxid (CrVI) ist im Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgelistet. Das heißt, das Chromtrioxid (krebserregend und brandfördernd) kann nur noch sehr eingeschränkt und unter Auflagen eingesetzt werden. Es ist aber noch nicht verboten, diese Verbindung einzusetzen! Chrom III - Salze sind nicht krebserregend. Sie werden z. B. in Nahrungsergänzungsmitteln verwendet

Der Stand 2009 zeigt, dass keine praxistauglichen Elektrolyte zur Verfügung stehen.

Dies hat sich bis zum heutigen Tag nicht geändert.

Für die Kunden der „Hart-Verchromer“ bieten sich die Schweiz und osteuropäische Staaten sowie China an, da dort chrom VI – haltige Hartchromelektrolyte noch verwendet werden dürfen. Weiter wurde durch den Druck der Industrie hier in Deutschland eine Verlängerung für die Verwendung von Chrom VI - Elektrolyten bewirkt. Diese Maßnahmen haben zu einer Reduzierung der Entwicklungstätigkeiten bei den Fachfirmen (Hersteller der Elektrolyte) bezüglich Chrom III – haltigen Hartchromschichten geführt. Nur die Verwendung von dekorativem Chrom mittels Chrom III - Elektrolyten wird nach und nach umgesetzt.

Das Entwicklungsziel war die Abscheidung von Chrom (III)-Schichten mit ähnlichen oder besseren Eigenschaften wie die der Chrom (VI)-Schichten:

Schichtdicke:	100 µm und mehr
Schichthärte:	1000 HV (800 HV – 1200 HV)
Korr.-Beständigkeit:	Vergleichbar mit Chrom VI - Schichten
Tribologie/Verschleiß:	Vergleichbar mit Chrom VI - Schichten
Streufähigkeit:	Besser als bei Chrom VI - Elektrolyten
Stromausbeute:	Besser als bei Chrom VI - Elektrolyten

Die Lösung sollte über verschiedene Mechanismen erreicht werden. Einerseits wurden verschiedene Komplexbildner untersucht. Diese Komplexbildner sollte die „Verolung“ der Chrom III-Elektrolyte verhindern [„Verolung“, das heißt, es bilden sich statt der Wasserbrücken OH-Brücken aus. Diese sind stabiler als die

Hydratokomplexe und verhindern eine Abscheidung von Chrom]. Als Alternative zu den Komplexbildnern wurden Metallsalze als Legierungselemente untersucht. Bei den Legierungselementen wurden Elemente aus der nächsten Umgebung im PSE vom Chrom gesucht (V, Mn, Mo, W). Diese „chromähnlichen Elemente“ sollten die „Verolung“ zurückhalten.

Um die Risse zu reduzieren und die Verschleißbeständigkeit zu erhöhen wurden verschiedene Hartstoffe bzw. Schmierstoffe wie hBN oder untersucht.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen in einer Versuchsanlage überführt werden. Nach dem Bau und Inbetriebnahme der Versuchsanlage sollen Kundenteile bemustert werden.

Hauptteil

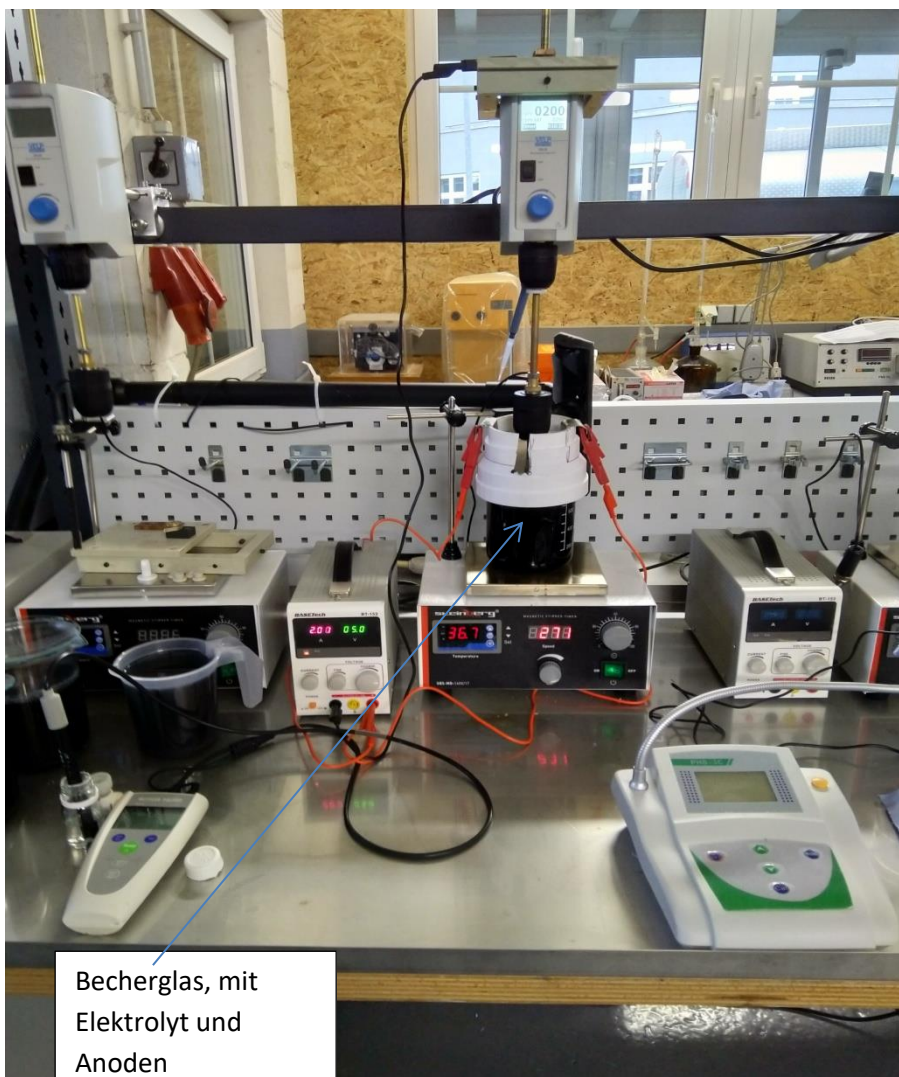
Im Arbeitspaket 1 wurden zahlreiche Cr III –Elektrolyte untersucht. Die Elektrolyte wurden in einem 1000ml Becherglas angesetzt und auch die galvanischen Versuche durchgeführt. Als Anoden wurden Grafit-Anoden eingesetzt, gelegentlich auch MOX (Ru-Oxid)-beschichtetes Titanstreckmetall. Die Kathode bestand aus einem unlegierten Stahl-Zylinder mit einem Durchmesser von 10 mm. Dieser wurde so maskiert, dass eine Oberfläche von 0,1 dm² Fläche verchromt wurde. Siehe Bild 1 und 2.

Die Beschichtung wurde zuerst visuell beurteilt. Bei einer erfolgversprechenden Chrom III-Schicht wurden Schliffe angefertigt sowie REM-EDX- Untersuchungen durchgeführt. Weiter wurde bei Bedarf eine IC-Analyse durchgeführt.

Bei erfolgversprechenden Elektrolyten wurden nach 24 und 48 Stunden erneut galvanische Abscheidungen durchgeführt. Es hat sich immer wieder herausgestellt, dass nach mehreren Stunden ein Farbwechsel von grünlich zu blau-violett erfolgte und anschließend keine erfolgreiche Chrom III-Abscheidung mehr möglich war. Wobei auch aus blau-violetten Chrom III-Elektrolyten eine Abscheidung möglich ist. Der Farbton zeigt nur die Anzahl der Wassermoleküle an die das Chrom III-Ion komplexieren- Im Zeitraum von September 2019 bis Oktober 2020 wurden weit über 100 Versuche durch die Firma OpSu- Optimal Surface GmbH durchgeführt. Dabei wurde nach folgender Vorgehensweise verfahren:

- Behälter: 1000ml Becherglas, Heizlatte mit Magnetrührer
- Anode: Grafit (selten MOX beschichtetes Ti-Streckmetall zur Anodenkontrolle)

- Chemikalien in Analysen- oder technischer-Qualität (Merck, Roth, Aldrich..)
- Kathode Stahl-Zylinder, maskiert: $0,1 \text{ dm}^2$, die Stahlzylinder wurden vor der Beschichtung gewogen und nach der Beschichtung zurückgewogen.
- Vorbehandlung: mechanisches Schleifen mit 1000 er Schleifpapier, Abkochentfettung, US-Entfettung, kathodische Entfettung, HCl-Beize (RT), Ni-Strike (HCl mit Nickelchlorid), jeweils mit einer Stand- und Fließ-Spüle.
- Bei der Abscheidung wurde mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gedreht bzw. Stillstand.
- Die Beschichtungsversuche erfolgten direkt nach dem Ansatz, oder zeitlich versetzt (2-24 Std.)



Becherglas, mit
Elektrolyt und
Anoden

Bild 1: Versuchsaufbau: Becherglas, Heizplatte, Drehantrieb, Gleichrichter

Elektrolyt:

Der Cr III- Elektrolyt wurde so aufgebaut, dass der Chrom III-Gehalt bei ca. 20g/L lag. Diese Konzentration wurde in der Literatur (Patenten) als optimal angegeben.

Elektrolytzusammensetzung:

Chrom als: Chrom III-Sulfat, Basisches Chrom III-Sulfat, ChromIII-Chlorid, Cr-Methansulfonat.

Leitsalz: Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumchlorid

Puffer: Borsäure

Anodenstabilisator: Kaliumbromid, Natriumbromid

Komplexbildner: Harnstoff, Methansulfonsäure Kaliummethansulfonat

Zusatzstoffe: Aluminiumsulfat, Magnesiumsulfat, Thioharnstoff

Stabilisatoren: Ameisensäure, Formiate, Ammoniumrodanid, Acetate, Ascorbinsäure., Glyoxal

Legierungskomponenten: Mangan II-chlorid, Vanadium V-Sulfat, Natriumwoframat

Tenside: Natriumlaurylsulfat, Natriumdihexylsulfosuccinat, Natriumdioktylsulfosuccinat

Reduktionsmittel: Natriumhypophosphit, Natriumborhydrid

pH-wert: 1,5-4

Physikalische Parameter:

- Temperatur RT- 70 °C
- Stromdichte: 5-50A/dm²
- Bewegung: Umdrehungen/min: 0-200

Ergebnisse:

Meistens wurden bei den Versuchen nur schwarze Schichten, keine Abscheidungen oder poröse Schichten erhalten. Daher werden in dem Bericht nur exemplarisch einige relativ gute Abscheideergebnisse vorgestellt.

Standard-Abscheidung:

Abscheideversuch: „Cr X11“

Elektrolytparameter:

Tabelle 1

- Basisches Cr III-Sulfat:	121 g/L
- Harnstoff:	21 g/L
- Borsäure:	23 g/L
- Kaliummethansulfonat 3Mol:	30 ml/L
- Ameisensäure konz..	16 g/L
- Natriumdioktylsu.-succinat:	1 ml (10%)
- pH- Wert:	1,5- 2,2
- Temperatur:	35°C
- Stromdichte:	30 A/dm ²

- Abscheidedauer: 600 min.
- Schichtdicken ca.: 28-79 μm
-

Abscheide-Ergebnisse:

Die Abscheidung ist im Hohen Stromdichtebereich stark Knospig und ungleichmäßig was an den unterschiedlichen Schichtdicken erkennbar ist. Weiter sieht man eine Trennlinie bei ca. 10 μm . Durch die Veränderung des pH-Wertes über die lange Laufzeit hat sich der Elektrolyt verändert. Eine weitere Chrom-Abscheidung diesem Elektrolyten war nicht möglich.

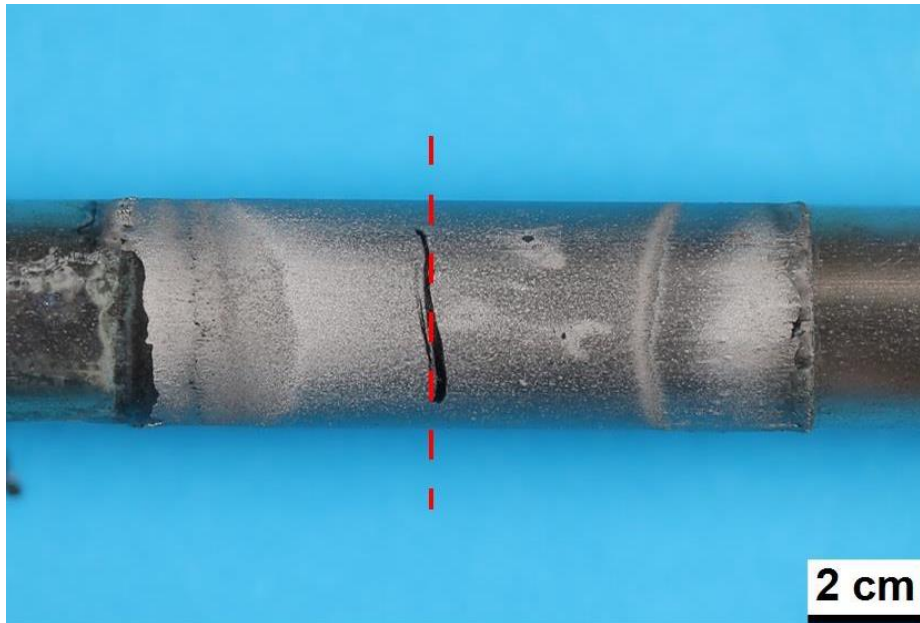


Bild 2: Abscheidung „Cr X11“, Abscheide-Parameter: Tabelle 1, leicht Knospige Schicht. Vergrößerung: 1,4:1 Lichtmikroskop

Element	Ord. Z.	Lin. Ser.	Masse Norm. [%]	Atom [%]	abs. Fehler [%] (3 sigma)
C	6	K-Serie	0,00	0,00	0,00
O	8	K-Serie	0,00	0,00	0,00
Na	11	K-Serie	0,21	0,48	0,14
Si	14	K-Serie	0,03	0,06	0,02
S	16	K-Serie	0,03	0,04	0,02
K	19	K-Serie	0,04	0,06	0,02
Cr	24	K-Serie	99,68	99,36	7,78
Fe	26	K-Serie	0,00	0,00	0,00
			100,00	100,00	

Tabelle 2: EDX der Abscheidung „Cr X11“

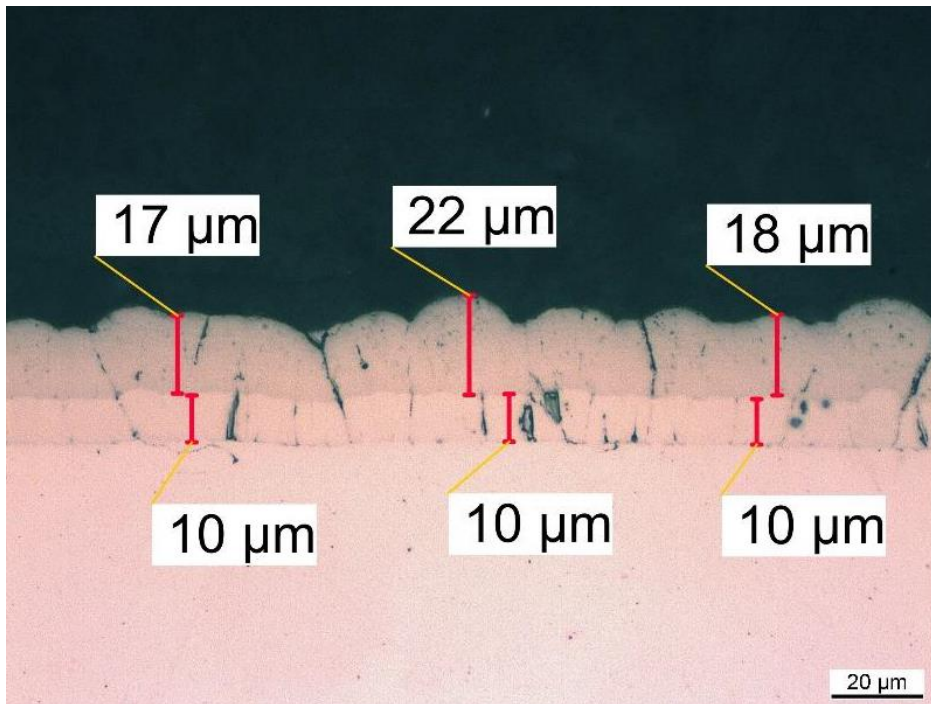


Bild 3: Abscheidung „Cr X11“, Abscheide-Parameter: Tabelle 1, Schicht: porös, rissig. Vergrößerung: 200x Lichtmikroskop

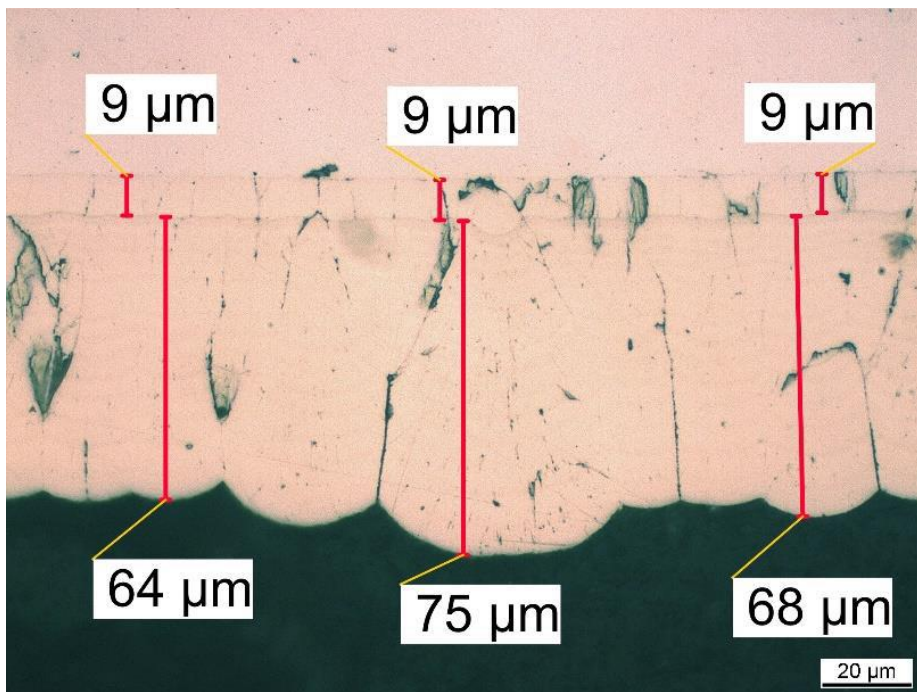


Bild 4: Abscheidung „Cr X11“, Abscheide-Parameter: Tabelle 1, Schicht: porös, rissig. Vergrößerung: 500x Lichtmikroskop

Abscheide-Versuch „Cr 19“:

Elektrolytparameter:

Tabelle 3

- Basisches Cr III-Sulfat:	121 g/L
- Harnstoff:	21 g/L
- Borsäure:	27 g/L
- Aluminiumsulfat:	72 g/L
- Ameisensäure konz..	17 g/L
- Natriumsulfat.	10 g/L
- Natriumdioktylsu.-succinat:	1 ml (10%)
- pH:	1,5
- Temperatur:	40°C
- Stromdichte:	30 A/dm ²
- Abscheidedauer:	190 min.
- Abscheidegewicht:	340 mg

Abscheide-Ergebnisse „Cr 19“:

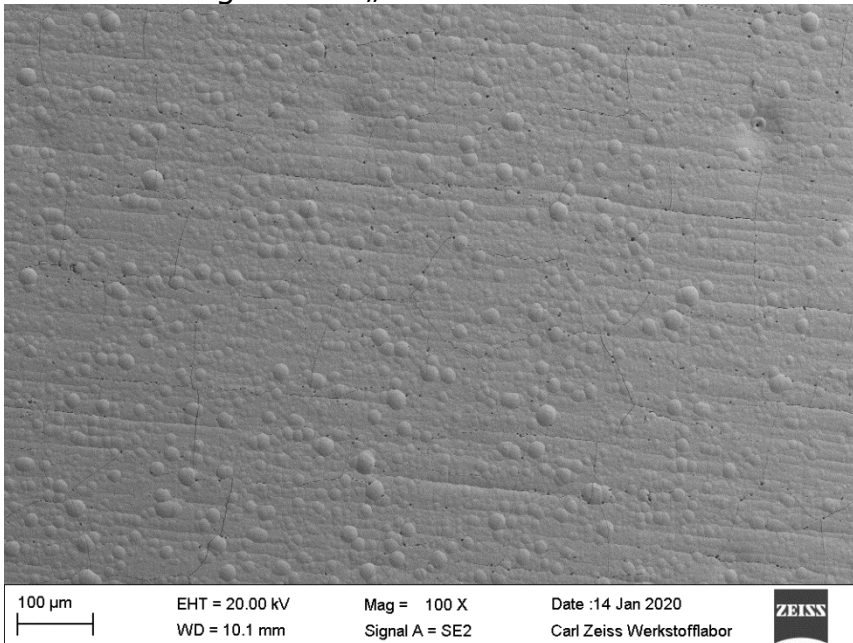


Bild 5: Abscheidung „Cr 19“, Abscheide-Parameter: Tabelle 3, leicht knospige Schicht mit deutlichen Rissen. Vergrößerung: 100x

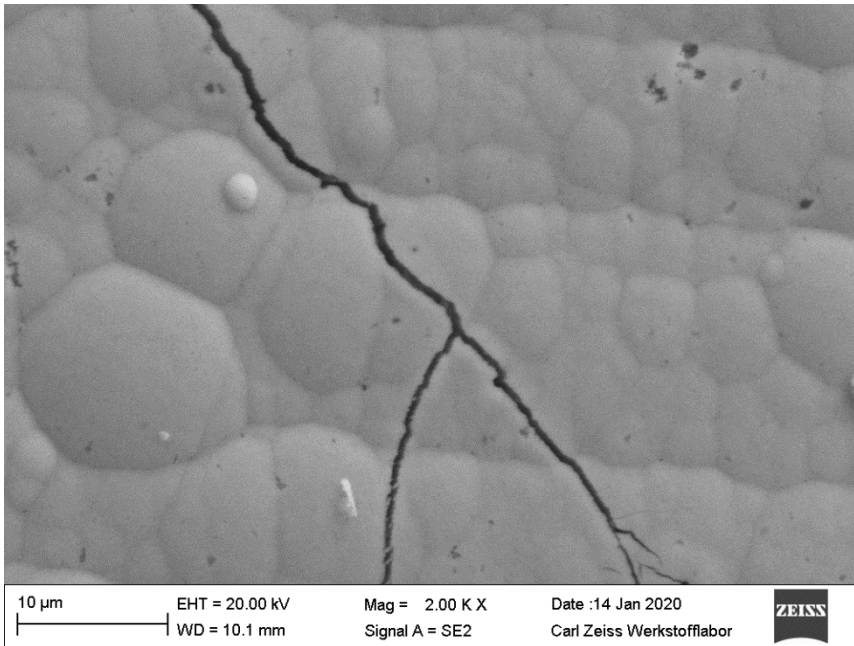


Bild 6: Abscheidung „Cr 19“, Abscheide-Parameter: Tabelle 3, leicht knospige Schicht mit deutlichen Rissen. Vergrößerung: 2000x

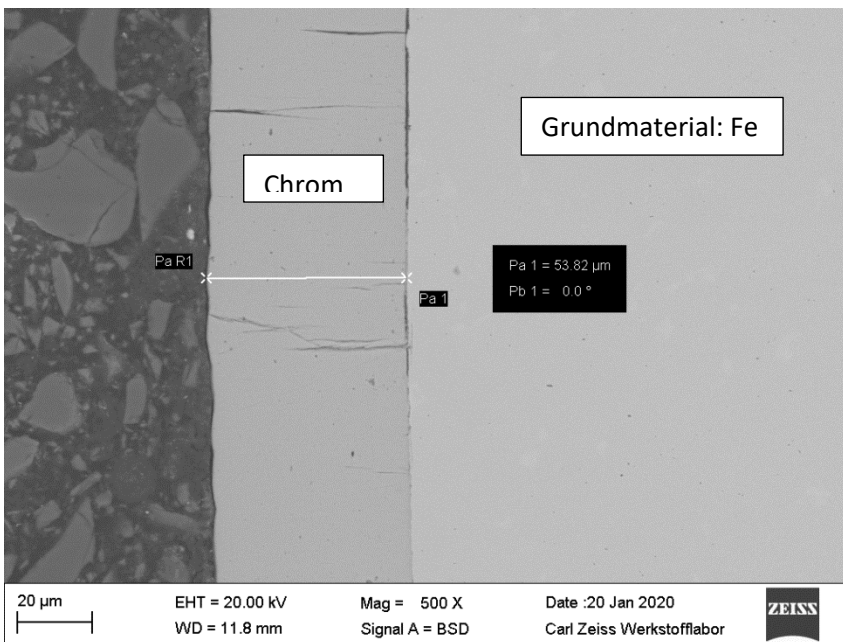


Bild 7: Abscheidung „Cr 19“, Abscheide-Parameter: Tabelle 3, Querschliff mit deutlichen Rissen. Schichtdicke ca. 54µm, Vergrößerung: 500x

Die bei dem Versuch Cr 19 erhaltene Cr III-Schicht konnte nicht reproduziert werden. Durch die Abscheidung wird der Elektrolyt durch die Wasserstoffentwicklung und die Verolung so verändert, dass nur eine einmalige Abscheidung möglich ist.

Dispersionsabscheidung:

Elektrolytparameter: Versuche „Cr 80-84“ (nachfolgende Abscheidung)
Feststoff: Hebofill 205, hexagonales Bornitrid (hBN)

Tabelle 4

- Cr III-Sulfat:	103 g/L
- Ammoniumchlorid	109 g/L
- Borsäure:	80 g/L
- Ammoniumbromid	10 g/L
- Ammoniumformiat..	30 g/L
- Natriumsulfat.	10 g/L
- Natriumdioktylsu.-succinat:	1 ml (10%)
- HeBoFill 205, hBN	5 g/L
- pH:	2,8
- Temperatur:	32°C
- Stromdichte:	10 A/dm ²
- Abscheidedauer:	190 min.

Ergebnisse:

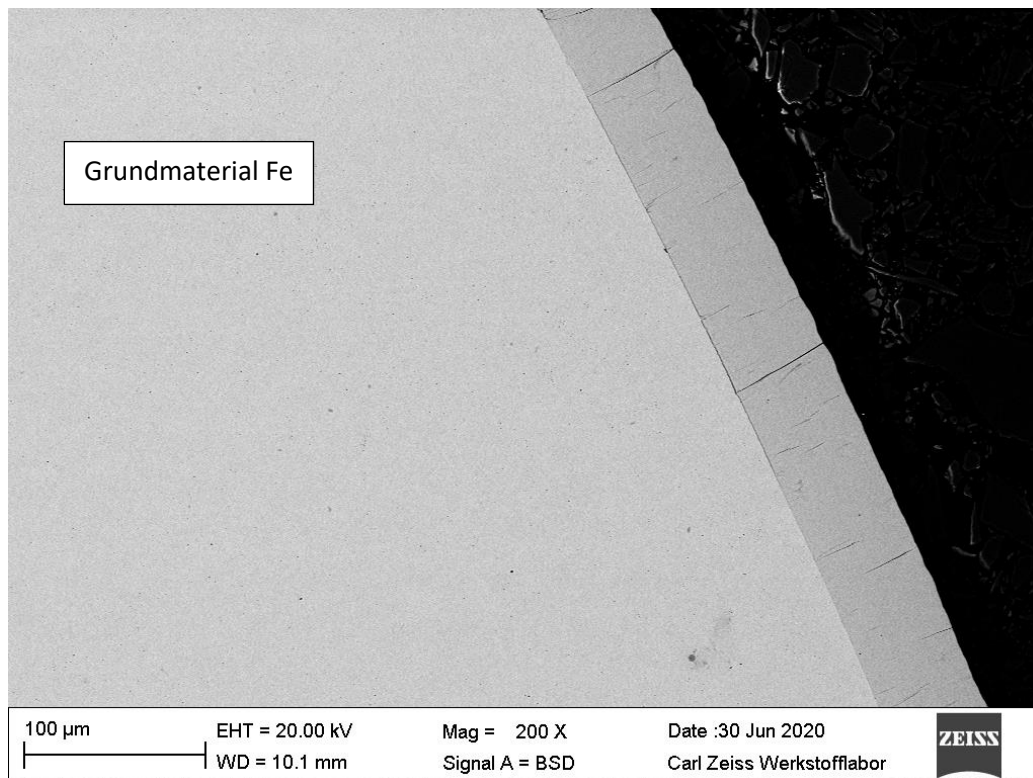


Bild 8: Abscheidung Cr 80, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff mit deutlichen Rissen. Schichtdicke ca. 55µm, Vergrößerung: 200x

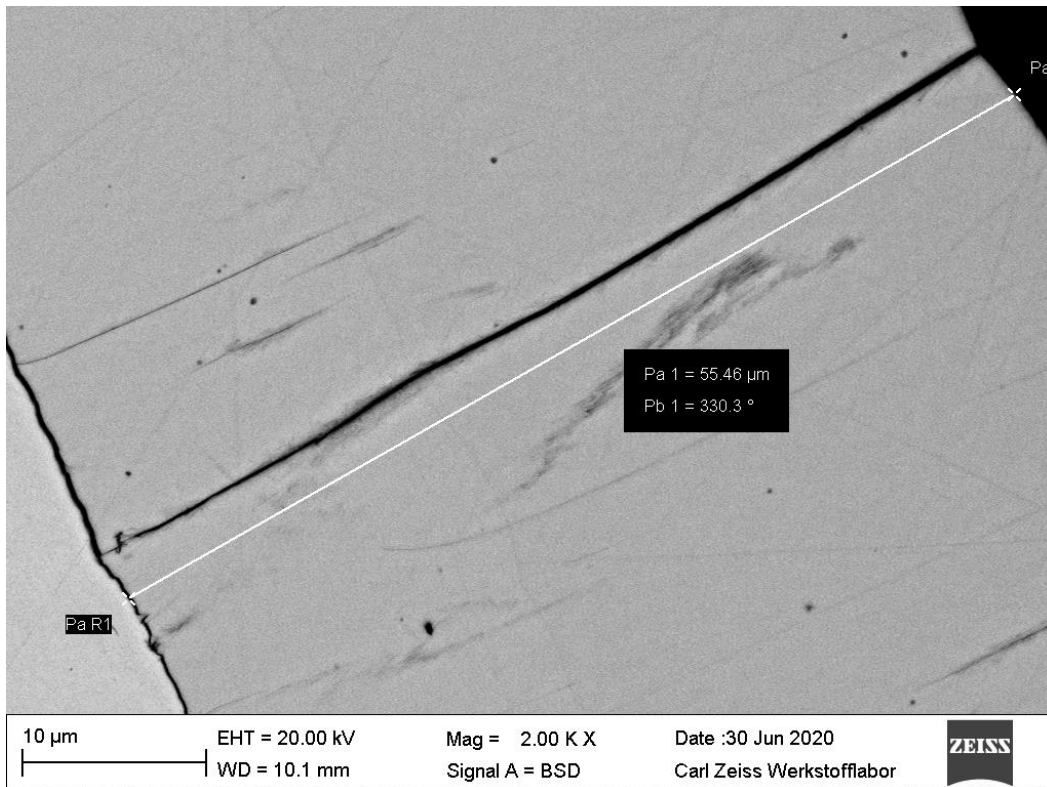


Bild 9: Abscheidung Cr 80, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff mit einem Riss. Die dunklen Stellen, sind eingelagertes hBN Schichtdicke ca. 55 μ m, Vergrößerung: 2000x

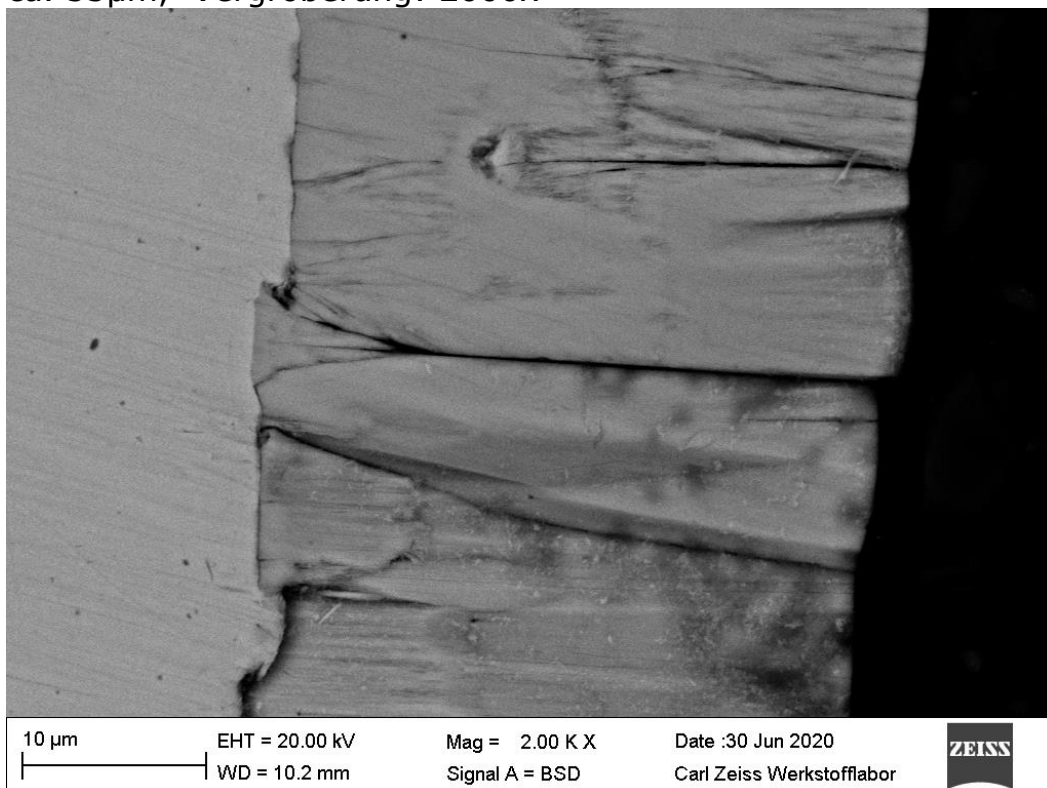


Bild 10: Abscheidung Cr 81, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff: Hier erkennt man deutlich die starke Abhängigkeit vom Grundmaterial, außerdem sind die einzelnen Körner (von oben: Knospen) sichtbar, Schichtdicke ca 33 μ m, Vergrößerung: 2000x

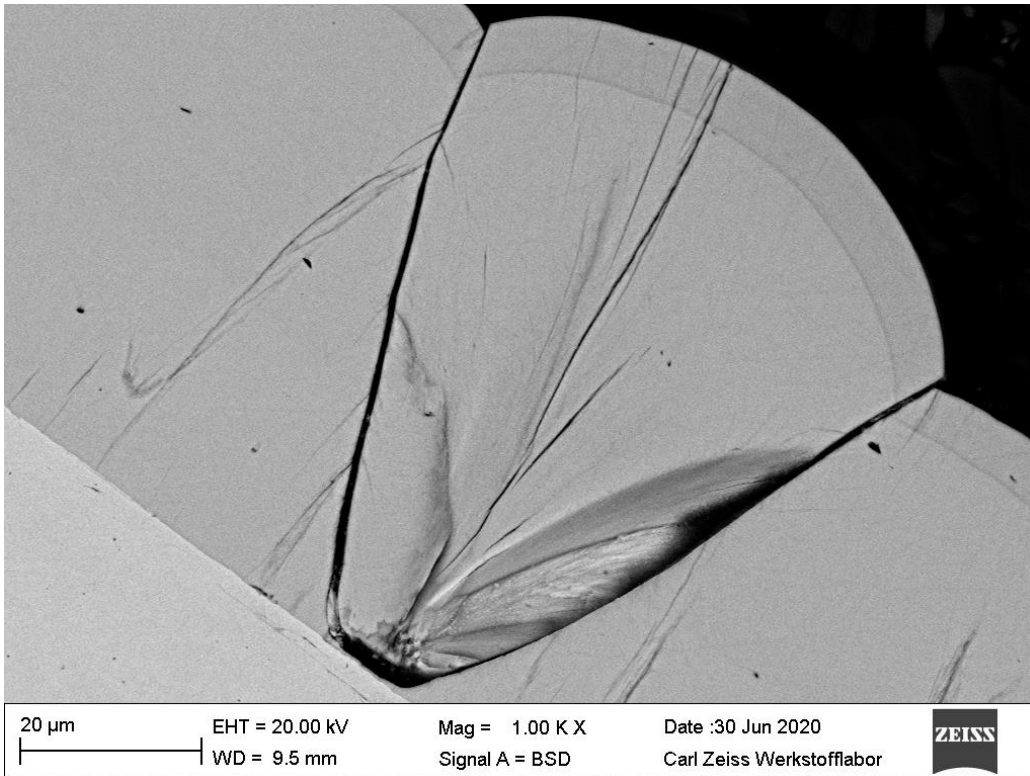


Bild 11: Abscheidung Cr 83, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff:
 Hier erkennt man deutlich ein einzelnes Korn (von oben: Knospen)
 sichtbar, Schichtdicke ca 33 μ m, Vergrößerung: 1000x

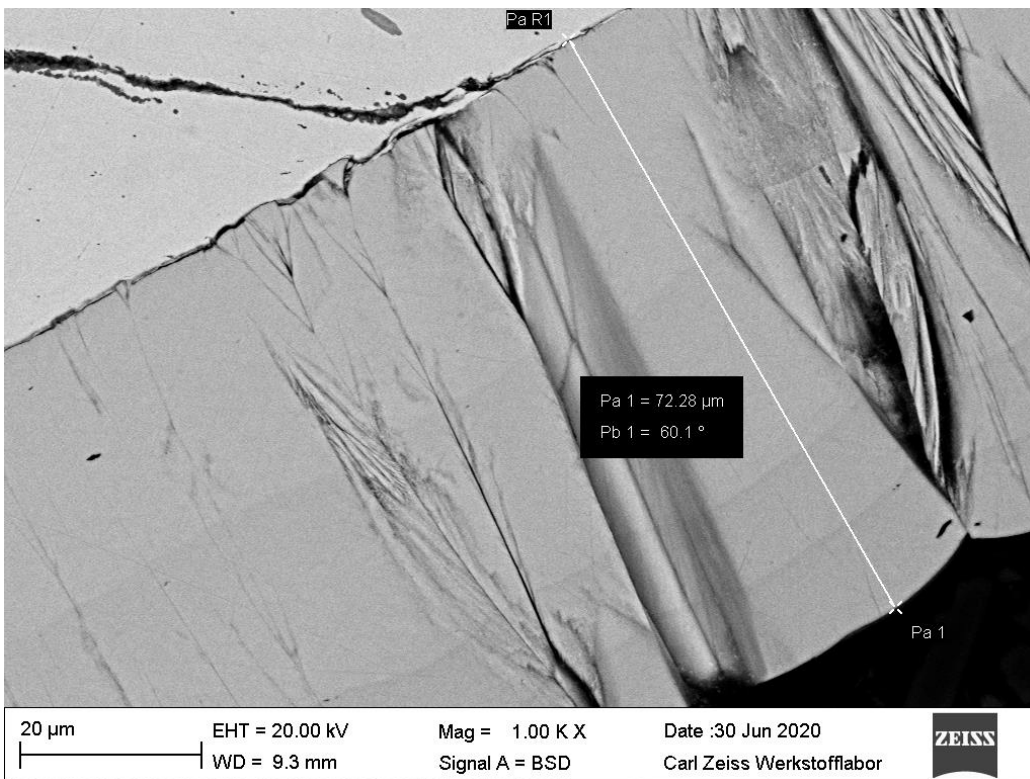


Bild 12: Abscheidung Cr 84, Abscheide-Parameter: Tabelle 4, Querschliff:
 Hier erkennt man eine unregelmäßige Abscheidung, Schichtdicke ca
 72 μ m, Vergrößerung: 1000x

Zusammenfassung der Versuche „Cr 80-84“:

Es können dicke Chrom III-Schichten abgeschieden werden.

Eine Einlagerung von hBN war nur punktuell möglich. Die Risse und die herausgebrochenen Knospen sind für tribologische Einsätze ungeeignet.

Die Einlagerung von SiC und BC ist möglich. Aber der Einbau verbessert die Chromschicht nicht, da weiter Risse in der Chromschicht vorhanden sind.

Pulsplating:

Hier wurden die Einflüsse von gepulstem Strom untersucht. Die Elektrolytparameter waren ähnlich. Bei Cr 95 wurde mit Gleichstrom abgeschieden. Bei Cr 110 wurde mittels Pulsstrom abgeschieden.

Pulsbedingungen: 990 msec 8 A/dm², dann für 10 msec ein Puls von 12 A/dm² angelegt, danach 100 msec mit 8 A/dm² umgepolt. Danach wieder in den Ausgangszustand. Andere Pulsformen wurden auch untersucht, mit dem Befund, dass keine positive Auswirkung erkennbar war.

Tabelle 5

- Cr III-Sulfat:	103 g/L
- Ammoniumchlorid	109 g/L
- Borsäure:	80 g/L
- Ammoniumbromid	10 g/L
- Ammoniumformiat..	30 g/L
- Natriumsulfat.	10 g/L
- Natriumdioktylsu.-succinat:	1 ml (10%)
- HeBoFill 205, hBN	5 g/L
- pH:	2,8
- Temperatur:	32°C
- Stromdichte (Cr95)	10 A/dm ²
- Strom-Puls (Cr110)	8-10 A/dm ² , Umkehrpuls 8 A/dm ²
- Abscheidedauer:	665 min. (bei Cr 110)

Ergebnisse:

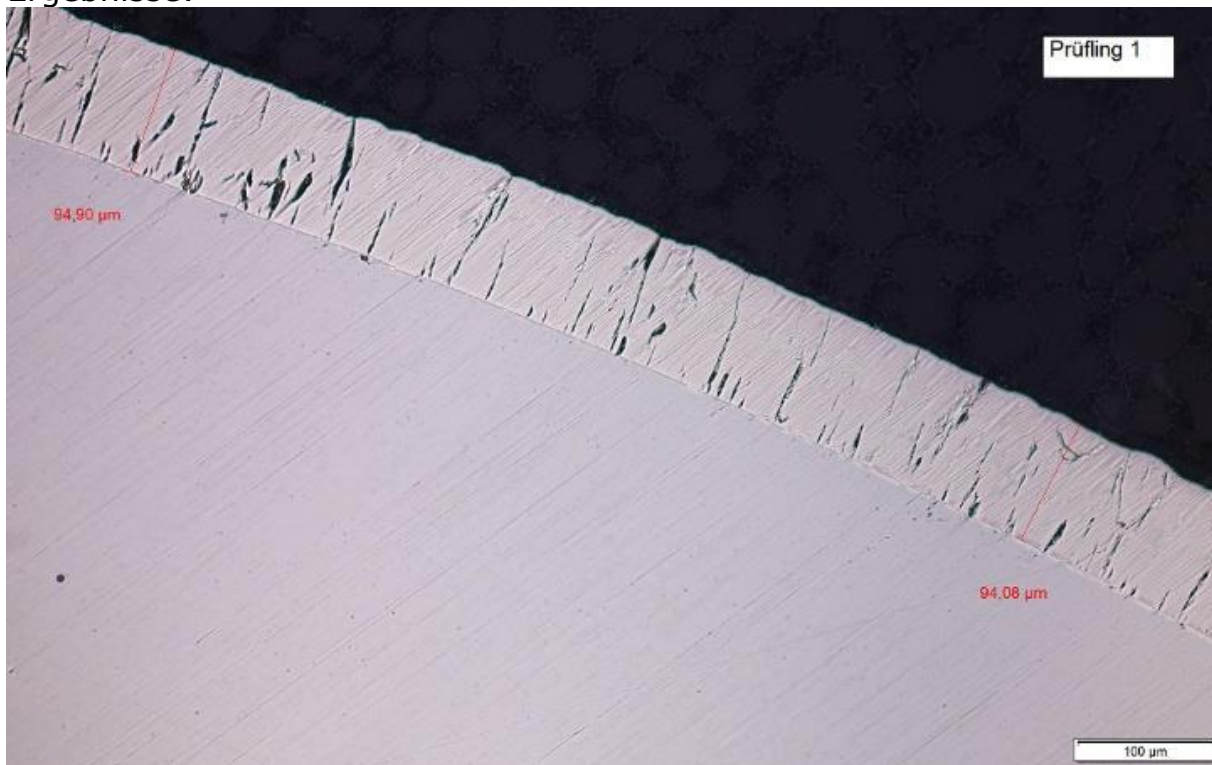


Bild 13: Abscheidung Cr 95, Abscheide-Parameter: Tabelle 5, Lichtmikroskop Querschliff: Abscheidung: mikrorissig. Schichtdicke ca 94µm

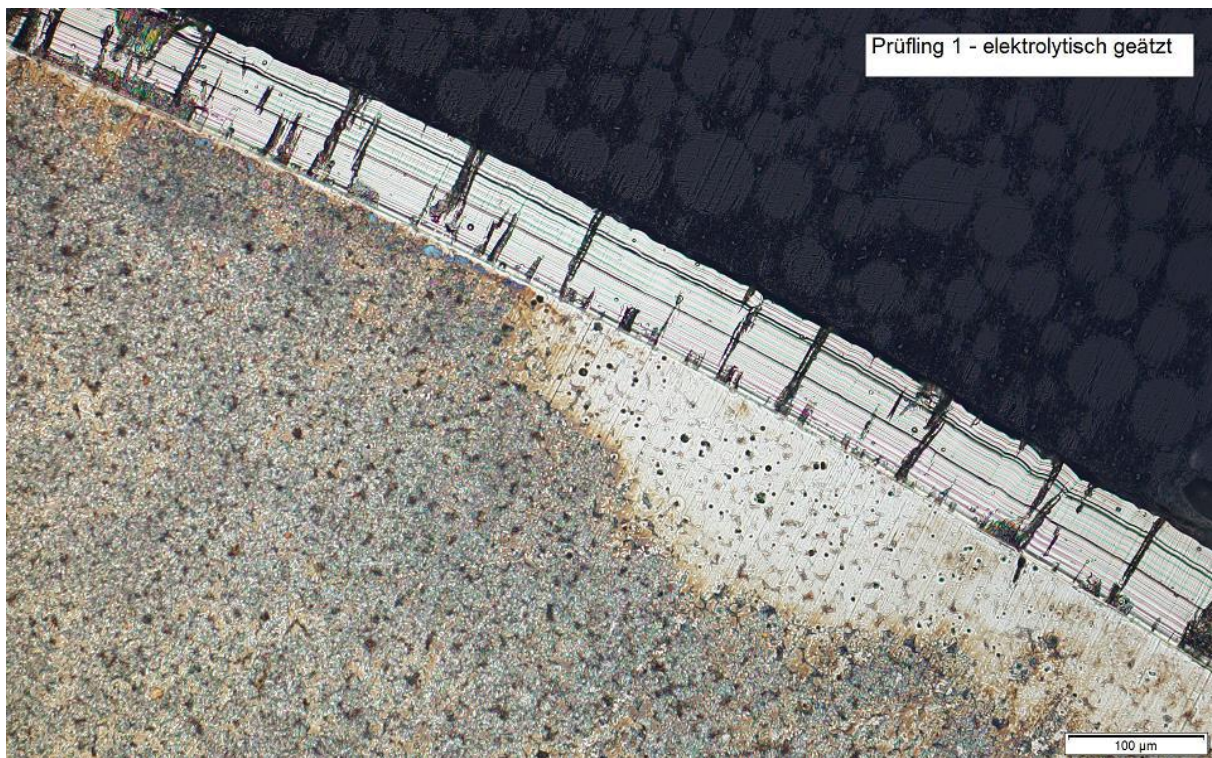


Bild 14: Abscheidung Cr 95, Abscheide-Parameter: Tabelle 5, Lichtmikroskop Querschliff: Der Schliff wurde geätzt um die Gefüge-

Strukturen besser zu erkennen. Abscheidung: mikrorissig, laminar, Schichtdicke ca 94 μ m

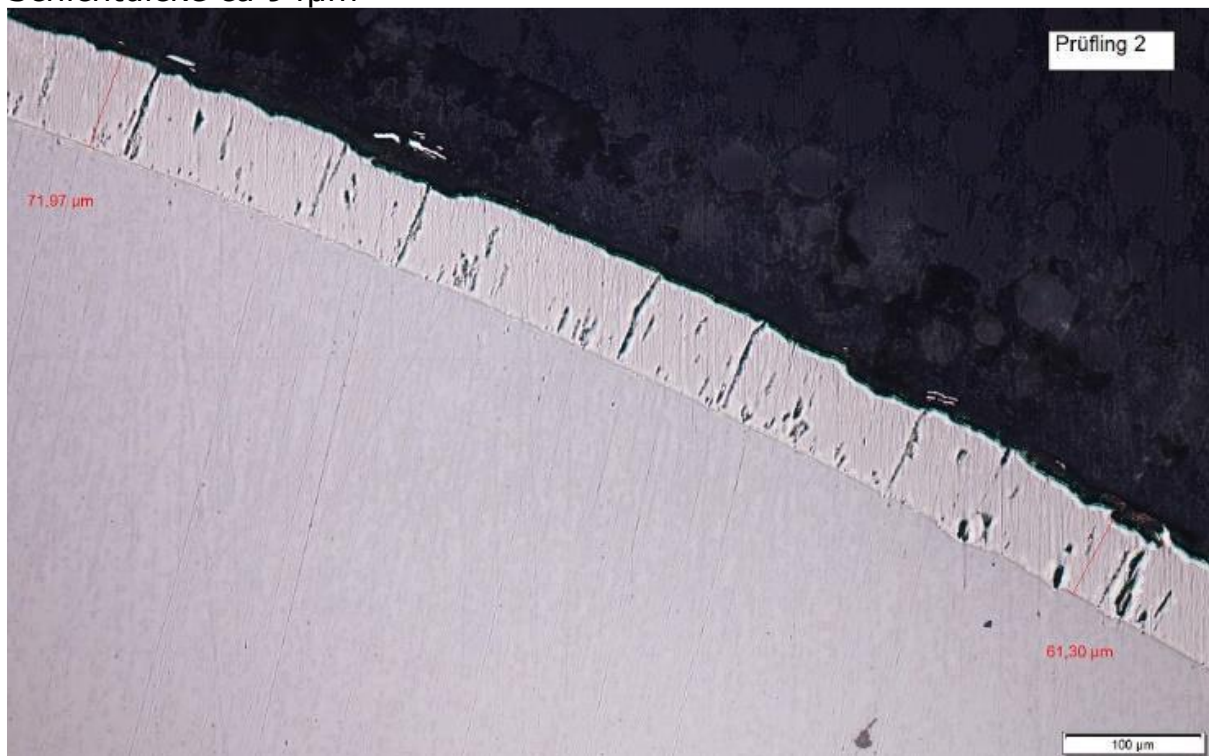


Bild 15: Abscheidung Cr 110, Abscheide-Parameter: Tabelle 5, Lichtmikroskop Querschliff: Abscheidung: mikrorissig, Schichtdicke ca 70 μ m,

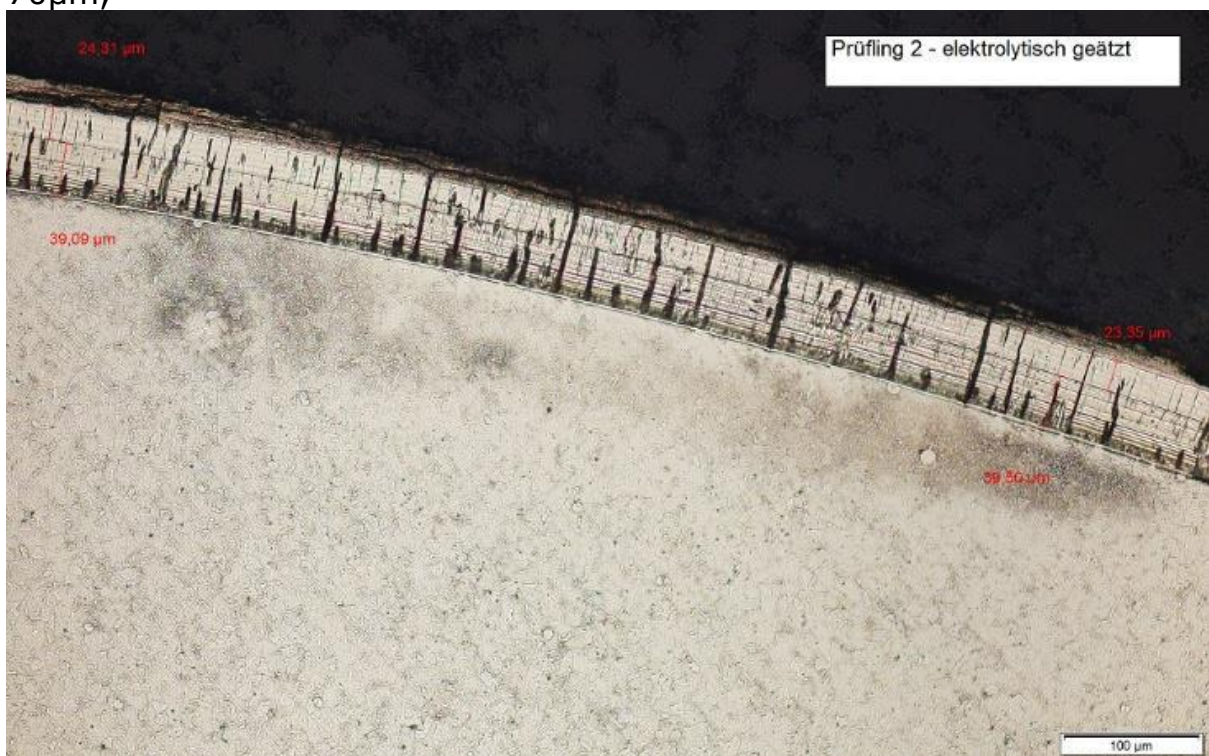


Bild 16: Abscheidung Cr 110, Abscheide-Parameter: Tabelle 5, Lichtmikroskop Querschliff: Der Schliff wurde geätzt um die Gefüge-Strukturen besser zu erkennen. Abscheidung: mikrorissig, laminar, Schichtdicke ca 50 μ m

Zusammenfassung:

Ein positiver Einfluss von Pulsstrom, (mit verschiedenen Pulsformen) konnte nicht festgestellt werden. Auch mit Hilfe von Pulsstrom sind die Chrom-Schichten rissig.

Legierungsabscheidung:

Tabelle 6

- Cr III-Sulfat:	103 g/L
- Ammoniumchlorid	109 g/L
- Borsäure:	80 g/L
- Ammoniumbromid	10 g/L
- Ammoniumformiat..	30 g/L
- Vanadium V -Sulfat	3 g/L
- Na-Wolframat	5 g/L
- Natriumdioktylsu.-succinat:	1 ml (10%)
- pH:	2,7
- Temperatur:	32°C
- Stromdichte:	10 A/dm ²
-	

Ergebniss:

Es konnte kein Wolfram mitabgeschieden werden. Vanadium wurde punktuell mit abgeschieden. Die Schicht was extrem mikrorissig.

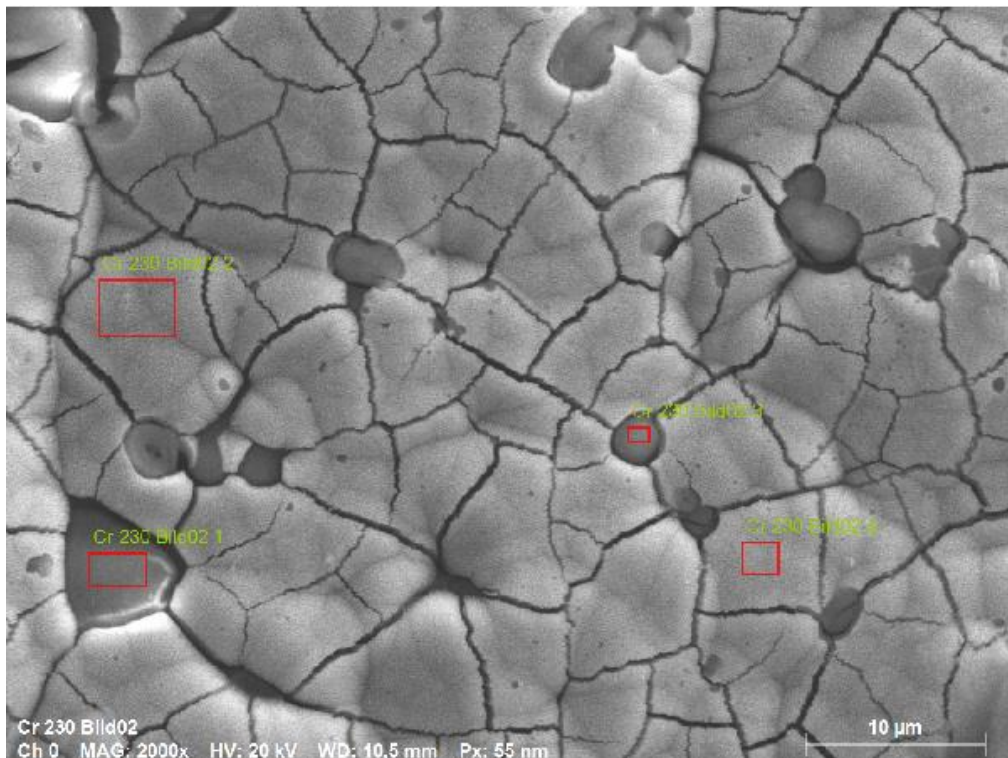


Bild 17: Abscheidung Cr 230, Abscheide-Parameter: Tabelle 6, REM-Aufsicht Hier erkennt man eine ausgeprägte Mikro-Rißigkeit, die dunklen Stellen zeigen einen erhöhten Vanadiumgehalt Vergrößerung: 2000x

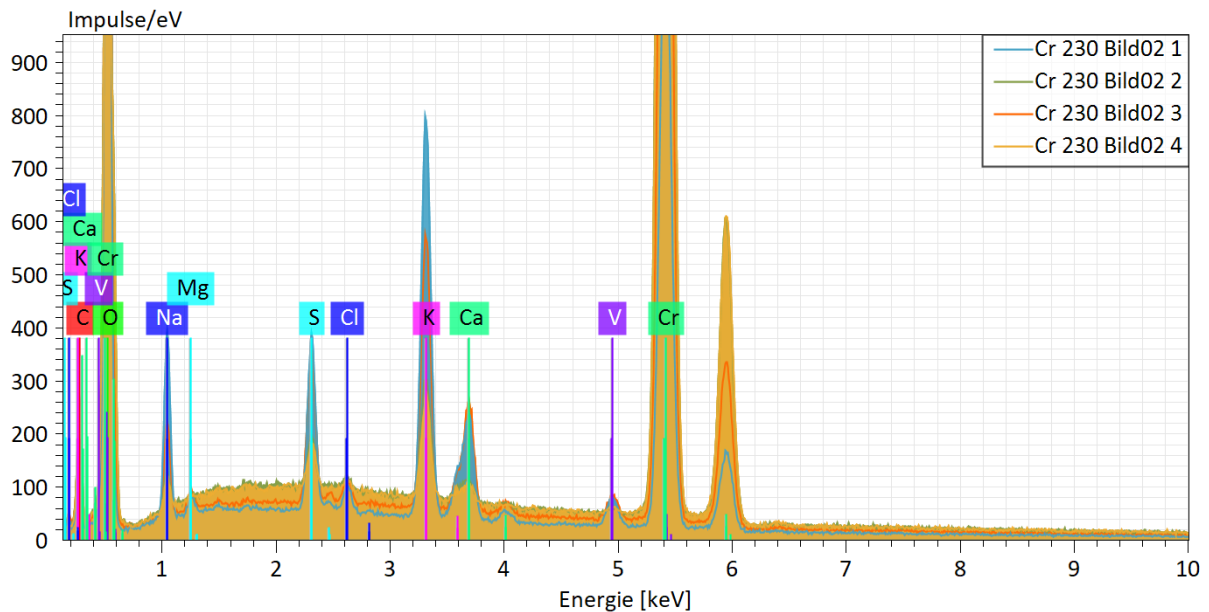


Bild 18: EDX-Diagramm der im Bild 18 abgebildeten Schicht.

Normierte Massekonzentration [%]

Spectrum	C	O	Na	Mg	S	Cl	K	Ca	V	Cr
Cr 230 Bild02 1	3,72	51,01	3,77	0,24	2,39	0,40	7,57	2,48	0,98	27,43
Cr 230 Bild02 2	5,35	12,73	0,82	0,06	0,52	0,14	1,59	0,36	0,14	78,28
Cr 230 Bild02 3	4,31	37,27	1,94	0,25	1,87	0,32	4,24	2,06	0,60	47,14
Cr 230 Bild02 4	5,38	11,33	0,76	0,05	0,45	0,12	1,36	0,31	0,14	80,08

Tabelle 7: Normierte Massenkonzentrationen aus der EDX-Verteilung. Die Messpunkte 2 und 4 zeigen einen erhöhten Vanadium (Schwefel und Sauerstoff)-Anteil.

Zusammenfassung der Legierungsabscheidung (Mn, V, W, Mo):

Die üblichen Elemente, die sich in der Umgebung vom Chrom, im PSE, befinden können nicht so eingebaut werden, dass sie einen positiven Effekt auf die Chromschicht bewirken. Beim Vanadium könnte es sein, dass nur ungelöstes Vanadiumsulfat eingebaut wurde. Da sich bei den Versuchen keine erfolgreichen Legierungsschichten herstellen lassen, wurde dieser Weg abgebrochen.

Fazit:

Die in der Literatur beschriebenen Cr III-Schichten bezogen sich vorwiegend auf dünne, dekorative Schichten. Dicke Cr III-Schichten waren zum Zeitpunkt 2019 bis Mitte 2021 [1] noch nicht eingesetzt worden. Die finnische Firma „Savroc,,“ nutzte schon Cr III-Schichten, aber nur in Verbindung mit chemisch Nickel-Schichten und sehr hohen „Temperungen“ bei ca. 600°C. Der Ansporn bei diesem Projekt war die Abscheidung von Cr III-Schichten, die nicht getempert werden müssen und ähnliche Eigenschaften wie Cr VI-Schichten aufweisen. Um dies zu erreichen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen:

Komplexbildner

Dispersionsabscheidung

Pulsplating

Legierungsabscheidung

Neben der Abscheidung von dünnen schwarzen Schichten, voluminösen Schichten und keinen Schichten konnten vereinzelt brauchbare Cr III-Schichten erzeugt werden. Diese hatten aber durchgehende Mikrorisse und konnten nicht reproduzierbar abgeschieden werden. In der kurzen Zeit konnten keine Chrom III-Schichten abgeschieden werden, die den Anforderungen entsprachen. Man muss hier noch viel Grundlagenentwicklungen durchführen, da das Chrom III-Ion extrem lange Austauschrate der Komplex-Liganden hat [4]. Dadurch wird auch die störende Verolung gefördert.

Nachdem Mitte 2020 Fachfirmen [2, 3] brauchbare Schichten publizierten und in größerem Maßstab bemusterten, wurde die Entwicklung eingestellt.

Literaturverzeichnis:

1: Michael Hekli und Martin Mader: Substitution von Chrom VI -Schichten;
womag/Ausgabe/2020/06/01

2: Technical Data sheet, Fa Atotech: BLUCRB Released on: 02.03.2020, Doc.-No.: 7053

3:H.Betz, M.Farabani: F&E-Kooperation zwischen Coventya und Betz-Chrom ;
womag/Ausgabe/2021/01-02/28

4:D.M.P. Mingos, Essential Trends in Inorganic Chemistry, Oxford First Indian Edition 2004