INDUSTRIELLE GEMEINSCHAFTSFORSCHUNG

# Schlussbericht vom 31.07.2025

zum IGF-Vorhaben FKZ 22217 BR/FE 1

## Thema

Entwicklung eines Verfahrens zur außenstromlosen Abscheidung von Chrom aus Chrom(III)-Elektrolyten für den industriellen Einsatz

## Berichtszeitraum

01.02.2023 bis 31.07.2025

## Forschungsvereinigung

Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V. (DGO)
Giesenheide 15
40724 Hilden

## Forschungseinrichtung(en)

**FE1:** Technische Universität Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik
Gustav-Kirchhoff-Straße 6
98693 Ilmenau

**FE2:** Fraunhofer-Gesellschaft e.V., Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP
Geiselbergstraße 69
14476 Potsdam

INDUSTRIELLE GEMEINSCHAFTSFORSCHUNG

# Inhaltsverzeichnis


**1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse ..... 3**

1.1 Arbeitspaket 1: Elektrolytenentwicklung und – characterisierung ..... 3

1.2 Arbeitspaket 2: Charakterisierung der Elektrolytsysteme ..... 6

1.3 Arbeitspaket 3: Charakterisierung abgeschiedener Chromschichten ..... 12

1.4 Arbeitspaket 4: Abschließende Bewertung der Ergebnisse ..... 20

**2 Verwendung der Zuwendung ..... 21**

**3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit ..... 21**

**4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten ..... 22**

**5 Wissenstransfer in die Wirtschaft ..... 22**

**6 Durchgeführte Transfermaßnahmen ..... 22**

**7 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit ..... 23**

**8 Literaturverzeichnis ..... 23**

# 1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Chrombeschichtungen werden in verschiedenen Industriesektoren für funktionale und dekorative Anwendungen eingesetzt. Aufgrund ihrer hohen Härte und Verschleißfestigkeit eignen sie sich für funktionelle Zwecke. Ihre hohe Reflektivität und Korrosionsbeständigkeit ermöglichen dekorative Anwendungen. Beide Beschichtungsarten werden traditionell durch galvanische Abscheidung aus Cr(VI)-Elektrolyten hergestellt. Aufgrund der Toxizität von Cr(VI)-Ionen für Mensch und Umwelt und daraus folgender Regulation werden diese jedoch zunehmend durch Cr(III)-Elektrolyte ersetzt [1,2]. Cr(III)-Elektrolyte sind für dekorative Beschichtungen kommerziell verfügbar; die galvanische Abscheidung funktioneller Chromschichten aus Cr(III)-Lösungen wurde bisher jedoch nicht erfolgreich entwickelt. Die Hauptprobleme bei der Reduktion von Cr(III) zu metallischem Chrom sind: 1) das negativere Reduktionspotential des Cr(III)-Ions im Vergleich zum Reduktionspotential von Wasserstoff, was gleichzeitig die Wasserstoffentwicklung sowie eine Erhöhung des pH-Wertes begünstigt, 2) die Bildung polymerer Hydroxidstrukturen, die Cr-Ionen binden und deren Verfügbarkeit einschränken, sowie 3) die kinetische Trägheit des Aqua-Cr-Komplexes ($[Cr(H_2O)_6]^{3+}$). Zur Überwindung dieser Hürden werden Cr(III)-Komplexe mit organischen Liganden (Formiate, Oxalate, Acetate, Glycin) [3,4,5] sowie verschiedene Additive (Borsäure, Natriumdodecylsulfat, Polyethylenglycol [6] und Nickelsalze [7]) im Elektrolytbad eingesetzt. Dies erlaubt die Herstellung funktionaler Beschichtungen, die jedoch häufig eine hohe Oberflächenrauheit aufweisen [1,8,9]. Eine alternative Methode wäre die außenstromlose Abscheidung. Dieses autokatalytische Verfahren benötigt keine elektrische Energie, sondern lediglich ein Reduktionsmittel, und ermöglicht die gleichmäßige Beschichtung von Bauteilen mit komplexer Geometrie und inneren Hohlräumen. Es hat sich erfolgreich für Kupfer-, Nickel-, Nickellegierungs- und Nickelkompositbeschichtungen etabliert [10,11], wobei kommerziell insbesondere Nickel-Phosphor- und Nickel-Bor-Schichten von Bedeutung sind [12,13]. Ziel des Projekts war die Entwicklung eines Verfahrens zur außenstromlosen Abscheidung von Chromschichten aus Chrom(III)-Komplexen. Zur Erreichung dieses Ziels wurden die im Rahmen der Arbeitspakete vorgesehenen Aktivitäten durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

## 1.1 Arbeitspaket 1: Elektrolytenentwicklung und – charakterisierung

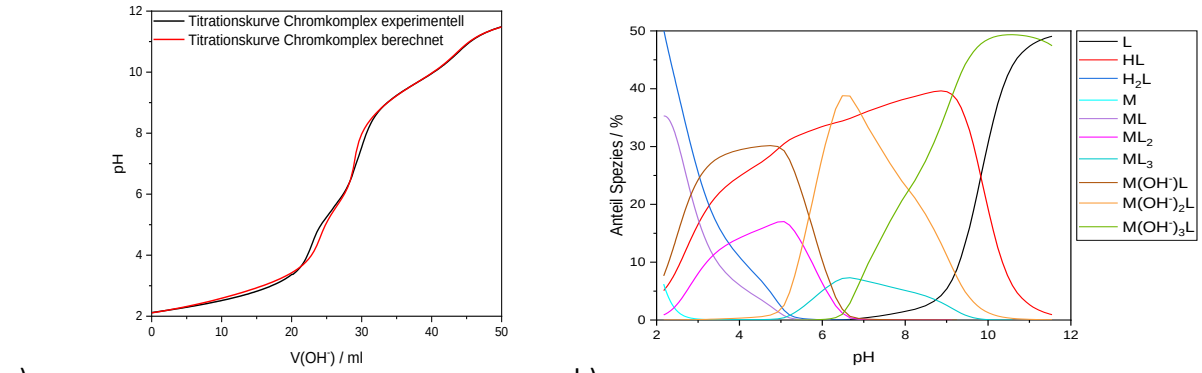
**AP 1.1 Auswahl von Komplexbildnern für Cr(III)-Ionen (Fraunhofer IAP)**

In einer ersten Literaturrecherche wurden Hydroxycarbonsäuren, Carbonsäuren sowie weitere Verbindungen wie Chitosan, Gallussäure, Aminosäuren (Histidin, Methionin, Asparaginsäure, Glutaminsäure) und Peptide (Aspartam) als vielversprechende Komplexbildner identifiziert. In der zweiten Phase des Arbeitspakets wurden verschiedene Komplexe zunächst in niedrigen Konzentrationen (5 mM) aus Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat hergestellt. Die erfolgreiche Bildung der Cr-Komplexe ließ sich fast immer an einer Farbänderung der Lösung erkennen und wurde zusätzlich mittels UV/VIS-Spektroskopie überwacht. Der pH-Wert der Komplexlösungen bei einer Konzentration von ca. $c(Cr^{3+}) \sim 5$ mM lag abhängig vom eingesetzten Komplexbildner im Bereich zwischen 2 und 4,5. Innerhalb dieses pH-Bereichs waren alle hergestellten Komplexe stabil, und es wurden nach mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur oder nach mehrtägiger Lagerung bei 80 °C (AP 1.2 und 2.2) keine sichtbaren Veränderungen beobachtet. Vorläufige Experimente wurden an der Technischen Universität Ilmenau in Zusammenarbeit mit der Firma Aqua Titan durchgeführt (Experimente in der Hull-Zelle mit Chitosan und Natriumhypophosphit).

**AP 1.2 Stabilitätsuntersuchungen von Cr-(III)-Komplexen**

Für die Stabilitätsuntersuchungen der Komplexe bis in den alkalischen Bereich (pH 11–12) wurden die Lösungen mit 0,1 M KOH titriert und sowohl pH-Wert als auch Leitfähigkeit erfasst. Für alle untersuchten Komplexe konnte gezeigt werden, dass sich die Zusammensetzung des jeweiligen Komplexes mit steigendem pH-Wert verändert, was sich beispielsweise durch Farbänderung nachweisen ließ. Aufgrund der erhöhten Konzentration an Hydroxidionen ($OH^-$) erfolgt ein teilweiser Austausch der Liganden in der Koordinationssphäre des zentralen Cr(III)-Ions. Dies führt zur Bildung von Mischkomplexen bzw. einer Verteilung unterschiedlicher Komplexe zusammengesetzt aus $Cr^{3+}$, dem jeweiligen Komplexbildner, den Chlorid-Gegenionen ($Cl^-$) der Ausgangsverbindung sowie $OH^-$-Ionen. Während der Titrationen zeigte sich, dass einige Komplexe unter alkalischen Bedingungen, teilweise sogar bereits unter neutralen oder leicht sauren Bedingungen, nicht

ausreichend stabil waren. Dies führte zur Bildung schwerlöslicher Chromhydroxid-Verbindungen, die anschließend als grünlicher Niederschlag ausfielen. Für die bis in den alkalischen Bereich stabil bleibenden Komplexe wurden Titrationskurven aufgenommen, an deren Daten mithilfe der Software BEST [14] unter Abschätzung der Stabilitätskonstanten und Verteilung der jeweiligen Spezies eine theoretisch berechnete Titrationskurve gefittet wurde (Abb. 1 a) und b)). Damit ließ sich abschätzen, dass der Austausch eines Liganden (L) gegen ein $OH^-$-Ion bereits im pH-Wertebereich zwischen 4 und 5 beginnt und dass mit steigendem pH-Wert zunehmend $OH^-$-Ionen gebunden werden.




a) b)

Abbildung 1 a) gemessene und theoretisch mit BEST gefittete Titrationskurve für einen Cr-Iminodiessigsäurekomplex (c($Cr^{3+}$) = 5 mM); titriert mit 0,1 M KOH b) Berechnete Speziesverteilung des Chrom-Iminodiessigsäurekomplexes abgeleitet aus der Titrationskurve aus (a). M = $Cr^{3+}$, L = Ligand deprotoniert, HL und $H_2L$ = Ligand protoniert zunehmend gebunden.

Der entscheidende Faktor für die Stabilität von Cr(III)-Komplexen im basischen Bereich (pH > 9) ist die Stärke der letzten Ligandenbindung im Vergleich zu den $Cr^{3+}$–$OH^-$-Bindungen. Ist diese zu schwach (beispielsweise bei Cr-(III)-Komplexen mit Gallussäure, Chitosan und Zimtsäure), fällt die Verbindung als Chrom-Hydroxid ($Cr(OH)_3$) aus. Daher wurden im AP 1.3 an der TU Ilmenau überwiegend Cr(III)-Komplexe mit Aminosäuren (L-Histidin, L-Asparaginsäure, L-Glutaminsäure und L-Methionin) sowie mit D-Gluconsäure und Iminodiessigsäure verwendet. Die Komplexe – insbesondere jene mit Komplexbildnern aus dem Aminosäurenbereich – blieben über mehrere Wochen sowohl im sauren pH-Bereich als auch im alkalischen Bereich (bis pH 11–12) stabil in Lösung (AP 2.2). Diese Lösungen wurden auch in höheren Konzentrationen von c($Cr^{3+}$) = 100 mM hergestellt, wobei keine Löslichkeitsprobleme bei den Cr-(III)-komplexen auftraten. Die pH-Werte lagen zwischen 1-3. Da die Komplexe aus Cr(III)-chlorid ($CrCl_3$) hergestellt wurden, enthielten die Lösungen außerdem $Cl^-$-Ionen in einer Konzentration von 300 mM. Bei einem Projekttreffen der Partner mit dem Projektbeirat äußerten die Mitglieder des PbA Bedenken hinsichtlich einer möglichen negativen Wirkung der $Cl^-$-Ionen, insbesondere auf Beschichtungen von Stahlsubstraten. Als Alternative zu $CrCl_3$ wurde Cr-(III)-methansulfonat (Cr-Met-Sulf) vorgeschlagen. Dieses wurde umgehend beschafft und die Tests zur Komplexbildung, Stabilität und Lagerfähigkeit mit den vielversprechendsten Kandidaten wurden wiederholt. Es wurden keine Unterschiede zu den aus $CrCl_3$ hergestellten Komplexen festgestellt.

**AP 1.3 Auswahl und Charakterisierung von Reduktionsmitteln (TU Ilmenau)**
**I.1 Untersuchung des Verhaltens potenzieller Reduktionsmittel [15-18]**

Nach einer Literaturrecherche wurde zunächst Natriumhypophosphit ($NaH_2PO_2$) als Reduktionsmittel für die Reduktion der Cr-Komplexe ausgewählt, und dessen Oxidationspotential ($E_{Ox}$) wurde mittels Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV, Scanrate: 10 mV/s vom Leerlaufpotential in absteigender Richtung) in einer Drei-Elektroden-Anordnung bei pH 3, 5 und 7 bestimmt. Die Lösungen enthielten zusätzlich Borsäure (20 g/L) und NaCl (10 g/L). In Absprache mit den Projektpartnern wurden Messingsubstrate mit Nickelbeschichtung (Ni-Ms-Substrat, d(Ni) ≈ 2 µm) sowie Chrom-Nickel-beschichtete Substrate (Cr-Ni-Ms-Substrat, d(Cr) ≈ 0,5 µm) verwendet. Der für die Herstellung der Substrate angewandte Ablauf ist in Tabelle 1 dargestellt.

*Tabelle 1 – Parameter zur Herstellung der Substrate Ni-Ms und Cr-Ni-Ms*

| Substrate | Behandlung |
|---|---|
| Ni-Ms | • Entfettung: 4 min alkalisches Reinigungsbad HSO Uni 1 (50 g/L) bei 2 A/dm$^2$, Platin als Gegenelektrode (CE)<br>• Ni-Abscheidung aus Elpelyt GS 6 Glanz-Ni-Lösung (j = 5 A/dm², t = 2 min, T = 60 °C) |
| Cr-Ni-Ms | • Entfettung, Ni-Abscheidungen<br>• Cr-Abscheidung aus Elektrolyt Saphir 2000 (pH 3.2, 10 min, 50 °C, 5 A/dm$^2$, Referenzelektrode (RE) Ag/AgCl, KCl (gesättigt), Gegenelektrode (CE) Metallmischoxidanode (MMO: Blech aus Titan-Streckmetall beschichtet mit Tantal- und Iridiumoxid) |

Für die Lösungen mit 0,1 M $NaH_2PO_2$ konnten aufgrund der geringen Konzentration an Hypophosphit-Ionen keine Oxidationssignale detektiert werden, während für Lösungen mit 0,2 M auf den Substraten Ni-Ms und Cr-Ni-Ms die Oxidationspotentiale der Ionen bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

*Tabelle 2 – Parameter zur Bestimmung der Oxidationspotentiale von Hypophosphit-Ionen auf den Substraten Ni-Ms und Cr-Ni-Ms.*

| Substrate | pH 3 | | pH 5 | | pH 7 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{ox}$ (V) | I (µA) | $E_{ox}$ (V) | I (µA) | $E_{ox}$ (V) | I (µA) |
| Ni-Ms | ----- | ----- | ----- | ----- | -0.64 | < 1 |
| Cr-Ni-Ms | -0.68 | 210 | -0.68 | 262 | -0.66 | 11 |

Da die in Tabelle 2 dargestellten anodischen Ströme niedrig blieben, wurde die Hypophosphitkonzentration auf 0,4 M erhöht und die Experimente mit diesen Lösungen bei pH 3 in Gegenwart des Cr-Ni-Ms-Substrats wiederholt. . Das Oxidationspotential der Ionen wurde bei –0,87 V ermittelt; die Oxidationsströme nahmen jedoch deutlich ab, da dieses Potential näher am Wasserstoffentwicklungs-Potential liegt. Da der Einsatz von Hypophosphit unter neutralen und sauren Bedingungen zu niedrigen Stromwerten führte, wurden in Absprache mit den Projektpartnern anders Reduktionsmittel untersucht, nämlich Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$) und Rongalit C (Natriumhydroxymethylsulfinat, $HOCH_2SO_2Na$), die unter stark alkalischen Bedingungen aktiv sind. Ihre Oxidationspotentiale wurden analog zu den Untersuchungen mit Hypophosphit bestimmt, jedoch wurde ein Quecksilber/Quecksilberoxid-Elektrode (Hg/HgO) in 1 M KOH als Referenzelektrode verwendet. Als Elektrolyte dienten wässrige Lösungen (Borsäure (20 g/L), NaCl (10 g/L)) mit und ohne $Na_2S_2O_4$ (0,04 und 0,12 M), Rongalit C (0,1; 0,4 und 0,6 M) sowie zusätzlich $NaH_2PO_2$ (0,2 M). Eine Übersicht über die ermittelten $E_{ox}$-Werte ist in Tabelle 3 dargestellt.

*Tabelle 3 – Oxidationspotentiale der Reduktionsmittel*

| **Reduktionsmittel** | **Konzentration / mol/l** | **$E_{Ox}$ (Oxidationspotential ) / V** |
|---|---|---|
| **Hypophosphit** | 0,20 | -0,84 |
| **Dithionit** | 0,04 | -0,98 |
| | 0,12 | -1,11 |
| **Rongalit C** | 0,10 | -0,42 |
| | 0,40 | -0,25 |
| | 0,60 | -0,28 |

Den Ergebnissen zufolge wären Hypophosphit und Dithionit die geeignetsten Reduktionsmittel. Allerdings zeigten Messungen mit der Quarz-Mikrowaage an Cr/Ni/Au-Substraten, dass mit Dithionit lediglich Schichten von weniger als 1 nm erhalten wurden, während mit Rongalit bei Raumtemperatur Schichtdicken von 10 nm erzielt wurden. Daher wurden im weiteren Verlauf ausschließlich Experimente mit 0,2 M Hypophosphit- und 0,4 M Rongalit-Lösungen durchgeführt. Untersuchungen mit höheren Rongalit-Konzentrationen erfolgten nicht, da diese Lösungen unmittelbar nach der Herstellung zur Ausfällung neigten.

**I.2 Charakterisierung der Cr-Komplexe mit elektrochemischer Quarzkristall-Mikrowaage (EQCM)**
Um Informationen zur Reduktion und Abscheidungsverhalten der Cr(III)-Komplexe zu gewinnen wurden an deren Lösungen mithilfe einer 3-Elektroden-Anordnung (RE: Hg/HgO-Elektrode; CE: MMO-Elektrode) unter Einsatz einer Quarzkristall-Mikrowaage (EQCM) (Schwingquarze von Fil-Tech mit einer Resonanzfrequenz von 5 MHz) das OCP für 2 min bestimmt und anschließend LSV (Scanrate: 10 mV; von -2 bis 0 V vs. RE) durchgeführt., Dabei wurde gleichzeitig über die Frequenzänderung des Quarzkristalls die Abscheiderate bestimmt. Als WE wurde eine mit Ni und anschließend mit Cr beschichtete Goldelektrode (WE; Cr-Ni-Au-Elektrode, Teilschritte zur Beschichtung: s. Tabelle 1 mit t = 2 min für Ni- und t = 7 min für Cr-Abscheidung) auf einem schwingenden Quarzkristall (A = 1,2 $cm^2$) in der EQCM genutzt. Lösungen von Cr-Komplexen auf $CrCl_3$-Basis mit folgenden Liganden (x (Cr:Ligand) = 1:2) wurden bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 11 (Anpassung mit NaOH, NaCl 10 g/L, $H_3BO_3$ 20 g/L) untersucht: L-Histidin (Cr-Hist-Cl, D-Glutaminsäure (Cr-Glut-Cl), L-Methionin (Cr-Met-Cl), Iminodiessigsäure (Cr-Imin-Cl), D-Gluconsäure (Cr-Gluc-Cl) und L-Asparaginsäure (Cr-Asp-Cl). Die Frequenz des Quarzkristalls nimmt mit zunehmender Beschichtungszeit ab, was mit der Abscheidung der Cr-Komplexe auf dem Cr-Ni-Au-beschichteten Quarzkristall erklärt werden kann. Aus der Frequenzabnahme wurden in Tabelle 4 die Gesamtmassen der Abscheidung und die Schichtdicken für die sechs betrachteten Cr-Komplexe berechnet.

*Tabelle 4 – Gesamtmassen und Schichtdicken der aus Cr-Komplexen abgeschiedenen Schichten auf dem mit Au, Ni und Cr beschichteten Quarzkristall der EQCM*

| | **Masse / µg** | **Dicke / nm** |
|---|---|---|
| **Glutaminsäure** | 2,4 | 2,7 |
| **Asparaginsäure** | 1,3 | 1,5 |
| **Gluconsäure** | 2,5 | 0,9 |
| **Iminodiessigsäure** | 1,8 | 2,1 |
| **Methionin** | 2,7 | 3,1 |
| **Histidin** | 1,4 | 1,5 |

Für Cr-Met-Cl (2,7 µg (3,1 nm)) und Cr-Glut-Cl (2,4 µg (2,7 nm)) ergaben sich die größten Schichtdicken, weshalb sich in den folgenden Arbeitspaketen v.a. auf diese Komplexe konzentriert wurde. Die Schichtdickenwerte fielen gering aus, da gleichzeitig die Reduktion von Chrom(III)-Ionen und die Reduktion von Wasserstoff erfolgten sowie aufgrund der niedrigen Temperatur (Raumtemperatur).

**AP1.4 – Untersuchung des Bedarfs weiterer Komponenten**
Im Rahmen des Arbeitspakets AP1.4 wurde zum einen der Einfluss der Verwendung einer Puffersubstanz auf die konstante Konzentration von $OH^-$-Ionen untersucht, die an den Oxidationsreaktionen von Hypophosphit und Rongalit beteiligt sind. Hierzu wurde in Absprache mit den Projektpartner:innen 3-Cyclohexylaminopropan-1-sulfonsäure (CAPS) eingesetzt. CAPS ermöglichte die Aufrechterhaltung eines pH-Wertes über 10 während der Reaktion und verhinderte die Sedimentation und Ölbildung in den Bädern, die den mit Methansulfonat vorbereiteten Chrom-Methionin-Komplex enthielten. Gleichzeitig konnte die Schichtdicke der abgeschiedenen Schicht erhöht werden. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Natriumchlorid- und Natriumsulfat-Ionen auf die Abscheidung von Schichten auf Ni-Ms-Substraten untersucht. Die Electroless-Versuche zeigten, dass nur die Kombination aus Chrom-Glutaminsäure-Komplex, NaCl und Rongalit oder aus Chrom-Methionin-Komplex ,Natriumsulfat und Hypophosphit zur Bildung vollständiger bzw. teilweiser Chrom-haltiger Schichten führte. Die beobachtete Wirkung der Chlorid-Ionen ist darauf zurückzuführen, dass Chlorid-Ionen die Passivität der in alkalischer Umgebung gebildeten Nickeloxidschicht zerstören [19]. Zusätzlich verbesserte die Zugabe von Nickel-Ionen zum Bad des Chrom-Methionin-Komplexes (hergestellt mit Chromchlorid) die Gleichmäßigkeit der abgeschiedenen Schicht.

## 1.2 Arbeitspaket 2: Charakterisierung der Elektrolytsysteme

**AP2.1 Beschichtung mit variablen Prozessparametern (Fraunhofer IAP)**

Die erste Abscheidungsexperimente mit variablen Prozessparametern an Stahlblechen (A = (1–2) × (1,5–5) cm²) in Cr(III)-Elektrolyten (V = 5–40 ml) durchgeführt. Dabei wurden die Temperatur (ϑ = 50 – 90 °C), die pH-Werte (3 und 11,5) sowie die Konzentrationen der Reduktionsmittel (c = 20–500 mM) und der Cr(III)-Komplexe (c = 10–100 mM) variiert. Es wurden keine Nebenreaktionen beobachtet, die auf eine grundsätzliche Inkompatibilität der verwendeten Chelatbildner oder der resultierenden Cr(III)-Komplexe mit den verschiedenen Bedingungen und Beschichtungslösungen hinweisen.

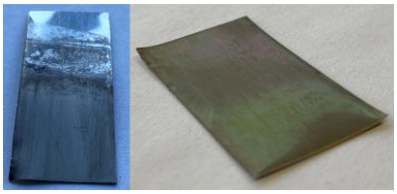


*Abbildung 2 - Außenstromlos beschichtete Stahlbleche aus Cr(III)-Elektrolyten. Links: beschichtet bei pH 3, rechts: beschichtet bei pH 11,5*

Es trat jedoch Gasentwicklung (Wasserstoff) insbesondere im sauren pH-Bereich (pH 3) auf. Obwohl die Stahllamellen nach der Behandlung in der Beschichtungslösung eine modifizierte Oberfläche zeigten, wurde keine glänzende, metallische und klar abgeschiedene Cr-Schicht beobachtet (s. Abb. 2). Die morphologische, strukturelle und chemische Charakterisierung der Schichten wurde anschließend für spätere Beschichtungen durchgeführt (s. AP2.3). Für die an der TU Ilmenau durchgeführten Beschichtungstests mit hochkonzentrierten Lösungen von Cr(III)-Komplexen wurden am Fraunhofer IAP Lösungen mit c($Cr^{3+}$) = 500 mM hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe im Allgemeinen auch bei hohen Konzentrationen in Lösung bleiben. In einigen Lösungen, die Chelatbildner wie Asparaginsäure enthielten, wurde nach einigen Tagen eine leichte Sedimentbildung beobachtet, was mit einem Überschuss an nicht komplexierter Asparaginsäure erklärt werden kann, die in wässriger Lösung eine geringe Löslichkeit aufweist.

**AP 2.1 TU Ilmenau**

**2.1.1- Außenstromlose Abscheidung von Cr aus Chrom(III)-Komplexen mittels elektrochemischer Quarzkristall-Mikrowaage (EQCM)**

Zur Untersuchung der außenstromlosen Abscheidung von Cr(III)-Komplexen wurden weiterführende Versuche mit der EQCM durchgeführt (WE: Cr-Ni-Au-Elektrode; d(Ni) = 0,5 µm, d(Cr) = 0,35 µm; Teilschritte siehe Tab. 1), mit dem Ziel die abgeschiedene Masse sowie das Potenzial zu bestimmen, bei dem die Chromabscheidung einsetzt. Als Referenzelektrode (RE) wurde eine Hg/HgO-Elektrode (0,1 M KOH) eingesetzt.

Die Experimente erfolgten bei pH 11 und 22 °C in Elektrolyten, die Rongalit C (0,4 M) oder Dithionit (0,1 M) als Reduktionsmittel enthielten, in Kombination mit dem Komplex 0,1 M Cr-Glut-Cl. Die Ergebnisse zeigten, dass unter Verwendung von Rongalit C als Reduktionsmittel Schichten mit einer Dicke von ca. 10 nm abgeschieden werden konnten. Unter denselben Bedingungen wurde bei Einsatz von Dithionit keine Schichtbildung beobachtet, sodass dieses System bei 22 °C für eine außenstromlose Cr-Abscheidung ungeeignet ist. Zudem führten Cr-Met-Cl-Komplexe bei Verwendung von Rongalit C als Reduktionsmittel bei 25 °C ebenfalls nicht zur Schichtbildung.

Abb. 3 zeigt die abgeschiedene Masse in Abhängigkeit von der Zeit während des außenstromlosen Prozesses für Chrom(III)-glutaminsäure-Komplex. Die Steigung der Kurve stellt ein Maß für die Abscheidungsrate dar. Es wurde festgestellt, dass die abgeschiedenen Massen gering sind, dass die Abscheidungsrate im Zeitverlauf stark schwankt und dass der gesamte Prozess offenbar selbstlimitierend ist. Dies könnte auf eine zu niedrige Prozesstemperatur oder auf eine zu starke Komplexierung des $Cr^{3+}$-Ions zurückzuführen sein.

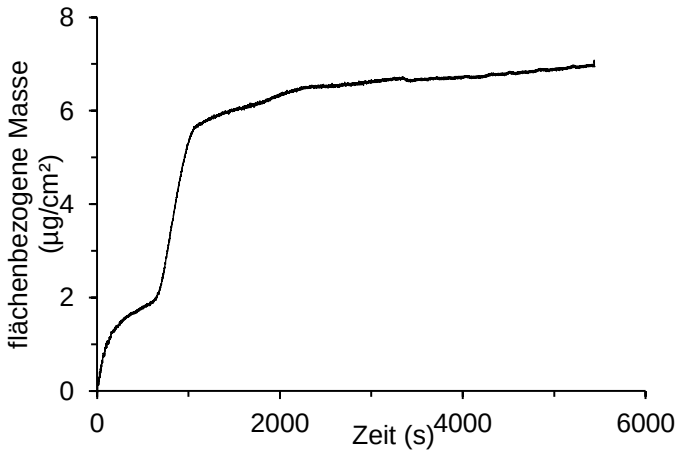



*Abbildung 3 – Änderung der abgeschiedenen Masse während einer EQCM-Messung zur außenstromlosen Abscheidung von Chrom aus Chrom(III)-glutaminsäure-Komplex*

Da die Versuche mit der Quarzkristall-Mikrowaage sowie die vorläufigen Außenstromlos-Tests lediglich zu Schichten von bis zu 10 nm auf Cr-Ni-Ms führten und der Abscheidungsprozess offenbar selbstlimitierend war, wurden in den folgenden Experimenten andere Substrate verwendet: Zn-beschichteter Stahl (Zn-St), reiner Stahl (St), Messing (Ms) und Ni-beschichtetes Messing (Ni-Ms). Es wurden die Chrom(III)-Komplexe in der Hull-Zelle bei pH 3,2 und 11 bewertet und die Stabilität der Kombination aus Chrom-Komplexen und Reduktionsmitteln in Anwesenheit von Nickelpulver sowie einer Palladiumlösung überprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 beschrieben.
Chrom(III)-Komplexe mit einem Verhältnis x (Cr:Ligand) = 1:3 wurden getestet, da sie selbst bei pH 11 stabil blieben. Außerdem wurde der Cr(III)-Prekursor von $CrCl_3$ auf Chrom-Methansulfonat umgestellt, um den Angriff durch verbleibende $Cl^-$-Ionen auf St-Substrate zu vermeiden.
Zur Vereinfachung der Identifizierung der Komplexe wird im FolgendenS diese Notation verwendet:

- Cr(III)-Glutamat-Komplexe basierend auf $CrCl_3$ (Cr-Glut-Cl) und Chrom-Methansulfonat (Cr-Glut-Sulf).
- Cr(III)-Methionin-Komplexe basierend auf $CrCl_3$ (Cr-Met-Cl) und Chrom-Methansulfonat (Cr-Met-Sulf).
- Cr(III)-Histidin-Komplexe basierend auf $CrCl_3$ (Cr-His-Cl) und Chrom-Methansulfonat (Cr-His-Sulf).
- Cr(III)-Asparaginsäure-Komplexe basierend auf $CrCl_3$ (Cr-Asp-Cl) und Chrom-Methansulfonat (Cr-Asp-Sulf).

**AP 2.1.2 Versuche mit der Hull Zelle**

Zunächst wurde mit Hull-Zellenversuchen bestimmt, ob und bei welchen Stromstärken die untersuchten Cr(III)-Komplexe sich abschieden. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

*Tabelle 5 – Experimentelle Parameter der Hull-Zell-Versuche*

| | |
|---|---|
| Elektrolyte | 40 ml 0,1 M wässrige Lösungen der Cr(III)-Komplexe |
| genutzte Liganden (x(Cr:Ligand) = 1:3) | Glutaminsäure, Methionin, Asparaginsäure |
| genutzte Präkursoren | $CrCl_3$ bzw. Cr-Methansulfonat |
| Leitsalz | $Na_2SO_4$ |
| pH | 3,2 und 11 |
| Arbeits-Elektrode (WE) | Stahl |
| Vorbehandlung der WE | HCl 30%; $H_2SO_4$ 10% 30 s |
| Gegen-Elektrode (CE) | mit Iridium- und Tantaloxid beschichtetes Gitter aus Titan-Streckmetall (MMO) |
| Abscheideparameter | $I$ = 0,5 – 2 A, 15 min, Raumtemperatur |

Bei pH 11 war es nicht möglich, eine Beschichtung auf dem Stahlsubstrat mit den in Tabelle 5 angegebenen Cr(III)-Elektrolyten zu erzielen. Dies kann mit der geringen Löslichkeit einiger Cr(III)-Komplexe (Präzipitation und Sedimentation:Cr-Met-Sulf) sowie der niedrigen Reaktivität der stabilen Cr(III)-Komplexe bei den verwendeten Stromdichten erklärt werden.

Bei saurem pH (~3,2) konnten folgende Schichten abgeschieden werden:

- Für **Cr-Glut-Cl** und **Cr-Met-Cl**: nichtmetallische Schichten im Bereich hoher Stromdichten.
- Für **Cr-Met-Sulf**: graue Schichten im Bereich hoher Stromdichten.
- Für **Cr-Asp-Sulf**: metallisch aussehende Schichten im Bereich niedriger Stromdichten.

In allen Experimenten bildeten sich Blasen und Schaum, was auf eine Bevorzugung der Wasserstoffentwicklung gegenüber der Reduktion von $Cr^{3+}$-Ionen hinweist. Alle Experimente zeigten Schwierigkeiten bei der galvanischen Abscheidung von Cr aus den verwendeten Cr(III)-Komplexen, sowohl unter sauren als auch alkalischen Bedingungen. Nur bei den Hull-Zellen-Versuchen mit **Cr-Asp-Sulf** konnte eine metallisch aussehende Schicht bei hohen Stromstärken (2 A) abgeschieden werden.

**AP 2.1.3 Bewertung der Stabilität der Elektrolytbäder**

Da bei den ersten Experimenten zur außenstromlosen Cr-Abscheidung (AP 2.1.1 und AP 2.1.2.) die Abscheidungen auf Ni-Ms-Substraten nur auf einige Bereiche beschränkt waren, wurden Experimente zur Bewertung der Reaktivität der Cr(III)-Komplexe durchgeführt. Ziel war es zu prüfen, ob die begrenzte Abscheidung auf die Inaktivität des Bades oder der Ni-Oberfläche der Substrate zurückzuführen war.
Dem Vorschlag des projektbegleitenden Ausschusses (PbA) folgend wurden Stabilitätsexperimente unter Zugabe von Ni-Pulver oder $PdCl_2$-Lösung zu den Cr(III)-Elektrolyten mit Reduktionsmitteln (RM) unter Standardreaktionsbedingungen durchgeführt. Die experimentellen Parameter finden sich in Tabelle 6.

*Tabelle 6 – Experimentelle Parameter für Stabilitätsversuche an Cr(III)-Elektrolyten*

| | |
|---|---|
| Elektrolyte | 20 ml, 0,1 M wässrige Lösungen der Cr(III)-Komplexe |
| genutzte Liganden (x(Cr:Ligand) = 1:3) | Glutaminsäure, Methionin, Asparaginsäure, Histidin |
| genutzte Präkursoren | $CrCl_3$ bzw. Cr-Methansulfonat |
| Leitfähigkeitssalze | 10 g/L NaCl bzw. 13,5 g/L $Na_2SO_4$ |
| Reduktionsmittel | Hypophosphit (0,2M), Rongalit C (0,4M) |
| Reaktionsbedingungen | T = 80°C; pH = 11 |

Die Elektrolyte mit Cr-Met-Cl, Cr-Met-Sulf, Cr-Glut-Cl, Cr-Glut-Sulf, Cr-Asp-Cl und Cr-Asp-Sulf mit Hypophosphit als RM zeigten nach Zugabe der $PdCl_2$-Lösung eine starke Reaktion (Oleierung, Fällung). Im Gegensatz dazu war die Reaktion nach Zugabe von Ni-Pulver schwächer. In allen Fällen wurde Gasentwicklung beobachtet außer für die Elektrolyte mit Cr-His-Cl und Cr-His-Sulf.
Die Elektrolyte mit Cr-Met-Cl, Cr-Met-Sulf, Cr-Glut-Cl, Cr-Glut-Sulf, Cr-His-Cl und Cr-His-Sulf mit Rongalit C als RM zeigten nach Zugabe der $PdCl_2$-Lösung schwache Reaktionen (Bildung von 3D-Aggregaten, schwarze Partikel). Mit Ni-Pulver reagierte nur der Elektrolyt mit Cr-Met-Sulf schwach (Blasen an der Oberfläche, höherer Viskosität).
Daraus wurde geschlossen, dass die Elektrolyte mit Hypophosphit in Gegenwart von Ni-Pulver und $PdCl_2$-Lösung reaktiv sind. Daher wurde die Durchführung außenstromloser Abscheidungsexperimente mit Hypophosphit priorisiert. Nachdem die möglichen Kombinationen von Komplexbildnern und Reduktionsmitteln identifiziert worden waren (Cr-Glut-Cl und Rongalit, Cr-Met-Cl und Hypophosphit sowie Cr-Met-Sulf und Hypophosphit, wurden gemäß dem vorgelegten Arbeitsplan Beschichtungsversuche im Becherglas-Maßstab (Lösungsvolumen: 40 ml) durchgeführt.

**AP 2.1.4 Außenstromlose Abscheidungen**

Die außenstromlosen Abscheidungsexperimente wurden auf Ms-, Ni-Ms-, St-, Zn-St- sowie St mit einer Aluminium-Zink-Legierungsschicht (AlZn-St, 10 % Zn) durchgeführt. Als Elektrolyte wurden die Cr(III)-Komplexe (x(Cr:Ligand) = 1:3) verwendet. Die Parameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

*Tabelle 7 – Experimentelle Parameter zur außenstromlosen Abscheidung auf metallischen Substraten*

| | |
|---|---|
| Elektrolyte | 40 ml 0,1 M Cr(III)-Komplex |
| genutzte Liganden (1:3) | Glutaminsäure, Methionin |

| | |
|---|---|
| genutzte Präkursoren | $CrCl_3$ bzw. Cr-Methansulfonat |
| Reduktionsmittel | Rongalit (0,4 M), Hypophosphit (0,2 M) |
| Anzahl der genutzten Elektrolytbäder | 1 oder 2 (nacheinander) |
| Leitfähigkeitssalz | 10 g/L NaCl (hauptsächlich für Ms- und Ni-Ms-Substrat); 13,5 g/L $Na_2SO_4$ (hauptsächlich für Zn- und AlZn-St) |
| Puffersubstanz | 46 g/L CAPS |
| pH-Wert, Temperatur, Dauer | 11, T = 80 °C, 40min |
| Vorbehandlung | Ms-Substrat:<br>• Entfettung: 4 min alkalisches Reinigungsbad HSO Uni 1 (50 g/L) bei *I* = -60 mA<br>• Dekapierung: 30 s mit $H_2SO_4$ (10%)<br>Ni-Ms-Substrat:<br>• Entfettung, Ni-Abscheidung aus Elpelyt GS 6 Glanz-Ni-Lösung (*j* = 5 A/dm², t = 2 min, T = 60°C)<br>• Aktivierung: 4 min alkalisches Reinigungsbad HSO Uni 1 (50 g/L) bei *I* = -60 mA<br>• Dekapierung: 30 s mit $H_2SO_4$ (10%)<br>St-Substrat:<br>• Entfernung der Zn-Schutzschicht: HCl 10%<br>• Dekapierung: 30 s mit $H_2SO_4$ 10%<br>Zn-St- und AlZn-St-Substrat:<br>• Aktivierung der Zn-Schicht: HCl 0,5M 5s<br>• Dekapierung: 30 s mit $H_2SO_4$ 10% |

Experimente wurden ebenfalls bei Temperaturen unter 80 °C durchgeführt, jedoch wurde dabei nur die Bildung kleiner Ablagerungen auf den Substraten beobachtet. Nach der Abscheidung im Elektrolytbad wurde jedes Substrat entnommen, abgespült, getrocknet und charakterisiert. Bei Verwendung mehrerer Elektrolytbäder wurde das Substrat zunächst im ersten Bad unter Standardbedingungen (pH = 11, T = 80 °C, t = 40 min) beschichtet, abgespült und anschließend in das nächste Bad gegeben, um die Abscheidung fortzusetzen. Nach dem letzten Bad wurde das Substrat behandelt, wie zuvor beschrieben. Die Proben wurden routinemäßig mit RFA und optischer Mikroskopie analysiert. Aus den Spektren und der Signalintensität wurde die Schichtdicke der metallischen Cr-Schicht abgeschätzt. Die erhaltenen Werte sind vergleichbar, werden jedoch nicht als absolute Werte betrachtet, da die meisten abgeschiedenen Schichten zwar Cr enthielten, jedoch nicht in metallischer Form vorlagen. Gemäß dem Arbeitsplan wurden Änderungen an den zuvor angegebenen Standardbedingungen (Elektrolytzusammensetzung und Abscheidungsparameter) vorgenommen, und der Einfluss dieser Änderungen auf den Abscheidungsprozess wurde mittels Schichtdickenmessungen mit RFA sowie durch den Einsatz des optischen Mikroskops ermittelt.

**AP 2.1.4.1 Experimente mit Glutaminsäure-Cr(III)-Komplexen und Rongalit C als Reduktionsmittel**
**Cr-Glut-Cl (Substrate: Ms, Ni-Ms, St, Zn-St und AlZn-St)**

Die Experimente zeigten, dass Cr aus Elektrolyten, die Cr-Glut-Cl enthalten, nicht direkt auf reinen Ms-Substraten abgeschieden werden konnte. Auf Ni-Ms-Substraten konnten hingegen kleine Bereiche mit Cr erhalten werden. Eine sukzessive Abscheidung aus einem zweiten oder dritten Elektrolysebad führte jedoch lediglich zu einer Verschiebung der Bereiche nach links auf dem Substrat, ohne eine Zunahme der Schichtdicke zu bewirken.

Zur Abscheidung dickerer Metallschichten wurde Aluminium (Al) in verschiedenen Konfigurationen und Formen als Elektronendonor an das Ni-Ms-Substrat gekoppelt. Al reagiert mit $OH^-$-Ionen unter Bildung von $Al(OH)_3$ und Freisetzung von 3 $e^-$[20,21]. Unter Verwendung einer strukturierten Al-Folie konnten Cr-Bereiche auf dem Substrat abgeschieden werden, mit Schichtdicken von $d_{max}$(Cr, RFA) ~ 32 nm (ein Bad) und $d_{max}$(Cr, RFA) ~ 52 nm (zwei Elektrolysebäder). Die mit nur einem Elektrolysebad erhaltene Beschichtung war nicht homogen und bedeckte die Oberfläche nicht vollständig, während diejenige mit zwei Elektrolysebädern eine makroskopisch durchgehende Schicht bildete.

Unter Verwendung einer glatten, ebenen Aluminiumfolie wurden Schichten mit Cr-Gehalten und Schichtdi-

cken von $d_{max}$(Cr, RFA) ~ 64 nm (ein Elektrolysebad) bzw. $d_{max}$(Cr, RFA) ~ 114 nm (zwei Elektrolysebäder) erhalten. Die mit einem Bad gewonnene Schicht ist partiell und bedeckt etwa 70 % der Ni-Ms-Oberfläche, während die mit zwei Bädern erzeugte Schicht eine größere Fläche abdeckt. Während der Herstellung der Beschichtungen wurde die Bildung einer großen Anzahl von Blasen beobachtet, was auf das gleichzeitige Auftreten der Wasserstoffentwicklung während der Abscheidung der Schichten hinweist. Den Ergebnissen zufolge können auf Ni-Ms in Anwesenheit von Aluminium – unabhängig von dessen Morphologie – ausgedehntere und dickere Beschichtungen erzielt werden, im Gegensatz zu den Beobachtungen beim reinen Ni-Ms-Substrat. Ebenso werden größere Schichtdicken mit der glatten Aluminiumfolie erreicht, da dies auf eine größere Kontaktfläche zwischen Substrat und Aluminium zurückzuführen ist.
Bei Verwendung von Stahlsubstraten wurde ein Unterschied in der Schichtdicke der Beschichtungen in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand beobachtet. So betrug die maximale Schichtdicke auf dem unbehandelten Stahlsubstrat 62 nm, während beim Abscheiden auf aktiviertem Stahl die maximale Schichtdicke innerhalb von 35 Minuten 113 nm erreichte. In diesen Experimenten wirkt Zink zusammen mit Rongalit als Elektronendonor, ähnlich wie Aluminium, bietet jedoch den Vorteil, dass es im Gegensatz zu Aluminium ein schwächeres Reduktionsmittel ist und die Wasserstoffentwicklungs in geringerem Maße fördert. Darüber hinaus ermöglicht die Aktivierungsbehandlung, dass eine größere Anzahl von zinkfreien, nicht oxidierten Atomen für die Elektronenspende verfügbar ist, wodurch die Schichtdicke der Beschichtung um 82 % zunimmt. Die Verwendung eines zusätzlichen Elektrolysebads führte lediglich zu Beschichtungen mit ähnlicher Schichtdicke, da die Zinkatome des Substrats bereits in die Grundschicht der ersten Beschichtung eingebunden sind und somit nicht mehr zur Verfügung stehen. Unter Verwendung des AlZn-St-Substrat konnte die größte Schichtdicke $d_{max}$(Cr, RFA) = 146 nm abgeschieden werden. Der Vorteil der Verwendung dieses Substrats bestand nicht nur darin, dass nur eine begrenzte Menge an verfügbarem Aluminium vorhanden war, sondern auch darin, dass die Viskosität des Elektrolyten während der Reaktion nur geringfügig anstieg.

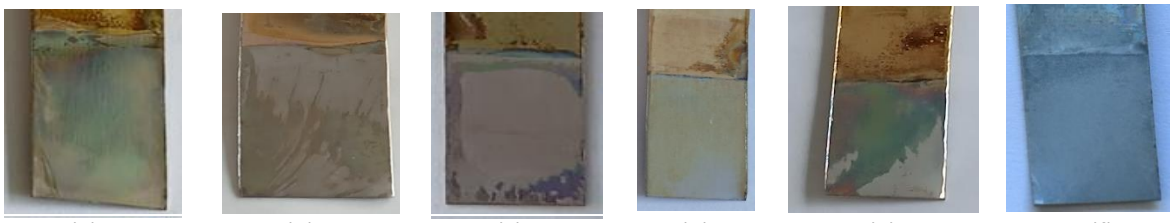
**AP 2.4.1.2 Experimente mit Cr(III)-Methionin-Komplexen und Hypophosphit als Reduktionsmittel**
**Cr-Met-Cl**
Für Abscheidung aus Cr-Met-Cl-Elektrolyten auf Ni-Ms-Substraten wurden ungleichmäßige Cr-haltige Schichten erhalten mit Schichtdicken von $d_{max}$(Cr, RFA) < 20 nm (ein Elektrolytbad) und $d_{max}$(Cr, RFA) ~ 26 nm (zwei Elektrolytbäder). Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Abscheidungen von Cr-Glut-Cl und Rongalit auf Ni-Ms mit Cr-Met-Cl und Hypophosphit war es möglich, vollständige Schichten zu erhalten.

Auf aktivierten Stahlsubstraten wurden ebenfalls vollständige, jedoch nicht homogene Schichten erhalten, mit einem größeren dmax(Cr,RFA) = 62 nm. Dies kann durch die Beteiligung des auf der Stahloberfläche vorhandenen Zinks als Elektronendonor erklärt werden. Da Methionin auf der Oberfläche von Ni und Zink adsorbiert und die aktiven Stellen von Ni und Zn blockiert [22], wurden Experimente mit der halben Konzentration an Cr-Met-Cl (0,05 M) durchgeführt, um mehr freie Plätze auf der Substratoberfläche zur Verfügung zu stellen. Allerdings verringerte sich die maximal erzielte Schichtdicke leicht auf $d_{max}$(Cr, RFA) = 53 nm. Folglich ermöglicht die Verwendung der Kombination Cr-Met-Cl mit Hypophosphit die Erzeugung vollständiger Abscheidungen auf Ni-Ms und Stahl. Besonders vorteilhaft ist dabei die Verwendung von aktiviertem Stahl als Substrat, da sie eine größere Schichtdicke begünstigt. Die erzielten Schichtdicken sind jedoch geringer als jene, die mit Cr-Glut-Cl erreicht werden.
**Cr-Met-Sulf**
In Tabelle 8 sind die $d_{max}$(Cr,RFA) der unter verschiedenen Bedingungen mit Cr-Met-Sulf, Hypophosphit und unterschiedlichen Substraten erhaltenen Beschichtungen angegeben.

*Tabelle 8– $d_{max}$(Cr, RFA) der auf verschiedenen Substraten und unter unterschiedlichen Bedingungen erzeugten Beschichtungen*

| Substrate / Parameters | 80°C, 1 bath, CAPS | 80°C, 1 bath, ohne CAPS | 80°C, 2 bath | 82°C, 1 bath | T>82°C, 1 bath |
|---|---|---|---|---|---|
| Ni-Ms | 37 nm | 23 nm | 156 nm | 34 nm | 22 nm |
| St- treated | 47 nm | - | - | - | - |
| St- activated | 79 nm | - | - | - | - |
| AlZn-St | 74 nm | - | - | - | - |

Alle unter den angegebenen Bedingungen erhaltenen Beschichtungen stellen Schichten dar, die das Substrat vollständig bedecken, jedoch nicht homogen sind (s. Abb. 4). Wie die Werte in Tabelle 8 zeigen, wurden die größten Schichtdicken bei 80 °C mit zwei Elektrolytbädern auf Nickel sowie bei 80 °C mit einem einzelnen Bad auf Stahl erzielt. Bei Verwendung eines einzelnen Bades wurden die dickeren Schichten auf Stahl abgeschieden, was auf die kombinierte Wirkung von Zink und Hypophosphit-Ionen zurückzuführen ist.
Alle in der Tabelle angegebenen Schichtdicken liegen über den mit einem Cr-Met-Cl-Bad erzielten Werten. Dies deutet auf eine höhere Reaktivität des Cr-Met-Sulf hin. Ähnliche Schichtdicken werden sowohl mit aktiviertem Stahl als auch mit der AlZn-Legierung erzielt, jedoch ist die Beschichtung bei aktiviertem Stahl gleichmäßiger. Im Falle der Legierung beeinträchtigt das Aluminium die Chromabscheidung, da es die Wasserstoffentwicklung begünstigt.



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

*Abbildung 4 – Erhaltene Filme von Cr-Met-Sulf und Hypophosphit: a) bei 80 °C mit einem Elektrolytbad auf Ni-Ms ohne CAPS b) bei 80 °C mit einem Elektrolytbad auf Ni-Ms mit CAPS c) bei 80 °C mit zwei Elektrolytbädern auf Ni-Ms, d) bei 82 °C mit einem Elektrolytbad auf Ni-Ms, e) bei T > 82 °C mit einem Elektrolytbad auf Ni-Ms, f) bei 80 °C mit einem Elektrolytbad auf Zn-St*

**Experimente mit Cr(III)-Met-Sulf und Rongalit C als Reduktionsmittel**
Bei Verwendung von Rongalit C als RM ergaben nur NaCl-Lösungen diskontinuierliche Cr-Schichten mit $d_{max}$(Cr, RFA) < 20 nm auf Ni-Ms-Substraten. Eine Variation zwischen einem oder zwei elektrolytischen Bädern zeigte keinen Unterschied. Im Fall des AlZn-St-Substrats war die erhaltene Beschichtung heterogen mit $d_{max}$(Cr, RFA) = 170 nm. Dies zeigt, dass Zink und Aluminium ebenfalls den Abscheidungsprozess in Gegenwart von Rongalit und Cr-Met-Sulf unterstützen, ebenso wie beim Einsatz des Komplexes Cr-Glut-Cl.

Es wurden Proben aus Ni-Ms und Stahl zur Beschichtung mit dekorativen Chromschichten (Rieger Metallveredlung GmbH & Co. KG) sowie mit funktionellen Chromschichten (LKS Kronenberger GmbH) eingesandt, und die Schichtdicken dieser Beschichtungen wurden gemessen, um sie mit den an der TU Ilmenau hergestellten Proben zu vergleichen. Die dekorativen Schichten auf Ni-Ms, die von Rieger GmbH abgeschieden wurden, erreichten eine Dicke zwischen 71 und 140 nm. Diese Werte sind vergleichbar mit denjenigen der im Labor hergestellten Proben (maximaler Wert: 156 nm). Im Fall der von Rieger GmbH hergestellten Chromschichten auf Stahl erfolgte die Abscheidung hauptsächlich an den Rändern, während im Zentrum lediglich Schichtdicken im Bereich von <10 nm bis 33 nm nachgewiesen wurden. Die an der TU Ilmenau hergestellten Schichten waren hingegen dicker und zeigten Dickenwerte im Bereich von 62 bis 113 nm. Alle an der TU Ilmenau präparierten Schichten waren dünner als die funktionellen Chromschichten auf Nickel (6–13 µm) und Stahl (5–11 µm), die von LKS Kronenberger GmbH hergestellt wurden.

**AP2.2 und AP2.3 Untersuchung von Verwendungsdauer und Lagerfähigkeit und Bestimmung von Abscheideraten**
Die 0,1 M Lösungen der Komplexe waren bei saurem pH-Wert zwei Monate lang stabil. Die Stabilität der 0,5 M Asparaginsäure-Komplexe betrug hingegen nur ein bis zwei Wochen. Es war nicht möglich, die Abscheidungsrate der Komplexe mit der Quarzwaage zu bestimmen, da bei der Versuchstemperatur die Frequenzschwankungen durch die Temperatur im Vergleich zu den frequenzbedingten Änderungen durch die Deposition erheblich sind.

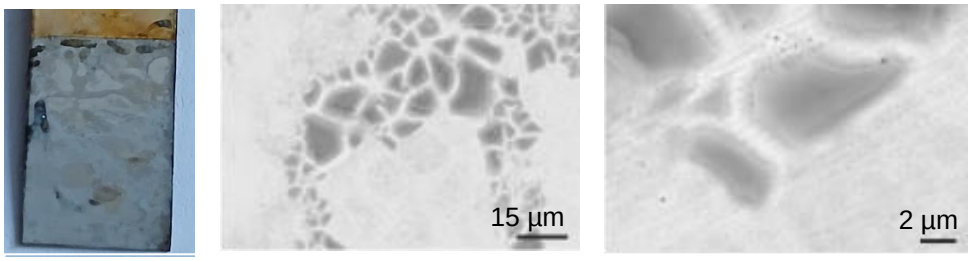
## 1.3 Arbeitspaket 3: Charakterisierung abgeschiedener Chromschichten

**AP3.1 – Morphologische, strukturelle und chem. Charakterisierung**
In diesem Arbeitspaket wurden die Beschichtungen mit größeren Schichtdicken mittels optischer Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert. Da die Schichten größtenteils nicht homogen waren, wurden die Proben weder mit der Rasterkraftmikroskopie (AFM) noch durch Röntgendiffraktion untersucht.

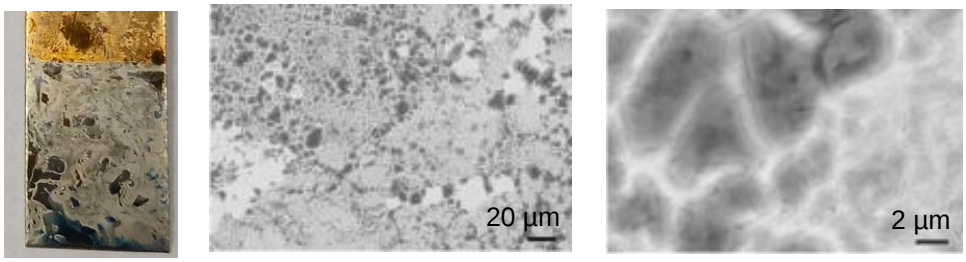
**Abscheidungen von Cr-Glut-Cl und Rongalit**

Es wurden die Proben untersucht, die mit zwei Bädern von Cr-Glut-Cl sowie mit den strukturierten und glatten Aluminiumfolien erhalten wurden (Abb.5 und 6). Beide Proben stellen nicht-homogene Schichten dar (ohne CAPS).Die REM/EDX-Analyse zeigte, dass die mit einer strukturierten Aluminiumfolie hergestellte Probe eine heterogene Oberfläche aufweist (Abb.5). Diese Oberfläche besteht aus drei Schichten: einer dünnen Basisschicht, einer amorphen Schicht und einer kompakten Schicht. Die amorphe Schicht besteht hauptsächlich aus einer Al-O-Verbindung, und die kompakte Schicht zerfällt in Schuppen, wenn die Schichtdicke zunimmt. Die Schuppen enthalten Chrom, Schwefel, Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Die XPS-Analyse ergab, dass die Schicht defekt bzw. sehr dünn ist, da in allen untersuchten Bereichen stets das Nickelsignal nachgewiesen wurde. Die Schicht enthält Al (7 at %), Cr (5 at %), S (2 at %) sowie Spuren von Natrium in einigen Bereichen. Da der einzige Bestandteil des Bades, der Schwefel enthält, Rongalit ist, würde dies die Beteiligung von Rongalit als Reduktionsmittel bestätigen. Da die Proben in den XPS-Messungen nicht einer Oberflächenreinigung mittels Ar-Ionenätzung unterzogen wurden, da dabei die Gefahr der Veränderung der Oberfläche durch den hochenergetischen Ionenstrahl besteht, verbleibt auf der Oberfläche stets auch eine nicht klar definierte Menge an adsorbierten Kohlenstoffverbindungen, was die genaue Analyse der Schichten und ihrer Zusammensetzung erschwert. Daher wurden lediglich Vergleiche zwischen den Gewichtsanteilen von Chrom und Schwefel in den Schichten vorgenommen. Die mit der glatten Folie erhaltene Probe stellt ebenfalls eine nicht-homogene Schicht dar, die aus einer Basisschicht besteht, auf der sich eine diskontinuierliche Schicht mit Schuppen befindet, wie in Abb.6 zu sehen ist. Diese Beschichtung enthält eine höhere Menge an Cr (6,7 at %) und leicht weniger S (1,3 at %). Der höhere Chromgehalt und die größere Dicke dieser Schicht (wie im vorherigen Abschnitt angegeben) dürften mit der größeren Kontaktfläche zusammenhängen, die durch die glatte Aluminiumfolie bereitgestellt wird. Selbst das mit nur einem Bad erhaltene Abscheidungsverhalten enthält einen höheren Chromanteil (8 %) als die Probe, die mit 1 oder 2 Elektrolytbädern und der strukturierten Aluminiumfolie oder mit 2 Elektrolytbädern und der glatten Aluminiumfolie hergestellt wurde. Ihre Schichtdicke ist jedoch geringer als die der Probe, die mit zwei Elektrolytbädern und der glatten Aluminiumfolie präpariert wurde.




(a) (b) (c)

*Abbildung 5 – Schicht, nach sukzessiver Abscheidung aus zwei Elektrolytbädern mit Cr-Glut-Cl und Rongalit C auf einem Ni-Ms-Substrat umwickelt mit strukturierter Al-Folie: (a) Fotografie, (b) REM-Mikrograph bei 1000x und (c) bei 5000x*

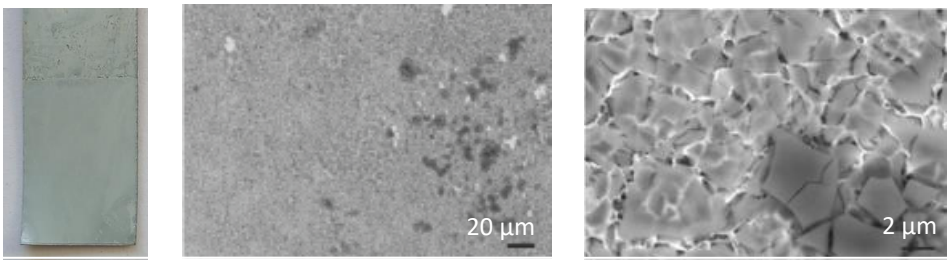



(a) (b) (c)

*Abbildung 6 – Schicht, nach sukzessiver Abscheidung aus zwei Elektrolytbädern mit Cr-Glut-Cl und Rongalit C auf einem Ni-Ms-Substrat umwickelt mit glatter Al-Folie: (a) Fotografie, (b) REM-Mikrograph bei 400x, und (c) bei 5000x*

Es wurden auch die auf aktiviertem Stahl erhaltenen Abscheidungen charakterisiert. Da es keine erheblichen

Unterschiede in der Schichtdicke zwischen den Proben mit einem und zwei Bädern gab, wird hier nur die Charakterisierung der mit einem Bad erhaltenen Probe beschrieben. In den REM-Mikrographien (s. Abb. 7) ist bei 400-facher Vergrößerung eine nahezu vollständige Schicht zu erkennen, mit nur wenigen unbedeckten Stellen. Bei 5000-facher Vergrößerung ist die Struktur des Zinksubstrats unter einem Abscheidungsfilm sichtbar, der an der Oberfläche Schuppen enthält. Laut der XPS-Analyse enthält die Beschichtung Cr 8,7 At.-% und S 1,4 At.-%. Auf Grundlage der präsentierten Ergebnisse für die Substrate Ni-Ms und Stahl lässt sich schließen, dass der maximale Chromgehalt 8 at % beträgt und der Schwefelgehalt in den Beschichtungen stets niedriger ist als der Chromgehalt (Cr/S-At%-Verhältnis: 2,5 – 6,21). Außerdem begünstigt der Einsatz von mehr Aluminium lediglich dessen Einbau in die Beschichtung zulasten der eingelagerten Chrommenge.



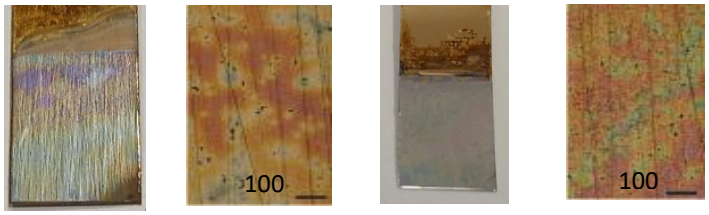

(a) (b) (c)

*Abbildung 7 – Mit Cr-Glut-Cl auf aktiviertem Stahl abgeschiedene Schicht: (a) Foto, (b) REM bei 400x, (c) REM bei 5000x*

**Abscheidungen von Cr-Met-Cl, Cr-Met-Sulf und Hypophosphit**

**Cr-Met-Cl**

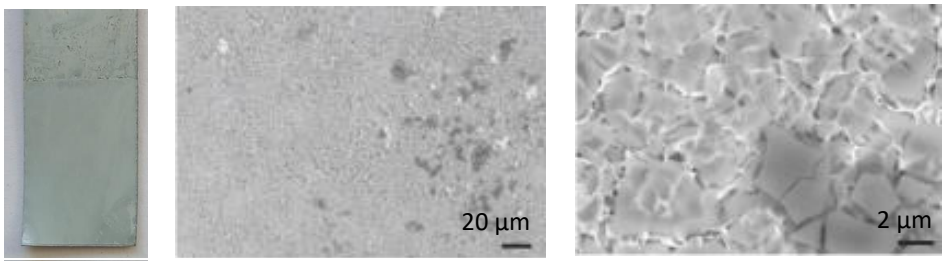
Die durch ein bzw. zwei Elektrolytbäder auf Ni-Ms abgeschiedenen Proben wurden mittels optischer Mikroskopie untersucht (Abb. 8). Beide Proben bilden durchgehende Schichten aus; jedoch zeigt die erste Probe Bereiche mit unterschiedlichen Farbkontrasten, während die zweite Probe auf makroskopischer Ebene eine homogene Schichtmorphologie aufweist. In Abbildung 8(b), die das optisch-mikroskopische Bild der nur mit einem Elektrolytbad abgeschiedenen Probe darstellt, lässt sich eine hohe Dichte an Agglomeraten auf der Probenoberfläche erkennen, wohingegen die mit zwei Elektrolytbädern erhaltene Probe eine deutlich geringere Anzahl an Agglomeraten zeigt (Abb. 8(d)).




(a) (b) (c) (d)

*Abbildung 8 – Deposits, abgeschieden aus dem Cr-Met-Cl-Komplex unter Verwendung von Hypophosphit: (a) Fotografie des Deposits aus einem Bad, (b) Lichtmikroskopische Aufnahme von (a) bei 400x, (c) Fotografie des Deposits aus zwei Bädern, (d) Lichtmikroskopische Aufnahme von (c) bei 400x*

Die REM-Aufnahmen beider Proben sind in Abb. 9 dargestellt. Abb. 9a bei 5000-facher Vergrößerung zeigt, dass die mit einem Elektrolytbad abgeschiedene Schicht eine kontinuierliche Lage mit Agglomeraten bildet. Aufgrund der geringen Schichtdicke sind die Substratlinien sowie einzelne Poren erkennbar. Hingegen weist die durch zwei Elektrolytbäder erzeugte Abscheidung eine dünne, teilweise aufgebrochene Schicht mit einigen Agglomeraten im Mikrometerbereich auf (Abb.9b).

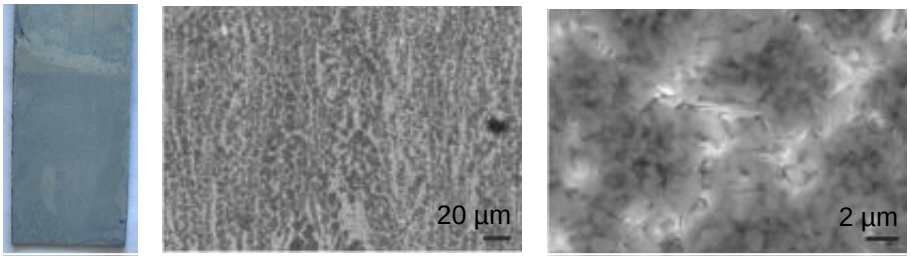



(a) (b) (c)

*Abbildung 9 – REM-Aufnahmen der mit Cr-Met-Cl abgeschiedenen Beschichtungen bei 5000x: (a) aus einem Bad, (b) aus zwei Bädern*

Die EDX-Analyse zeigte, dass sowohl die Schicht als auch die Agglomerate in beiden Abscheidungen hauptsächlich aus Chrom, Schwefel und Sauerstoff bestehen. Beide Abscheidungen bestanden aus Cr und S, wobei die Atomprozente relativ ähnlich waren: etwa 6 % für Chrom und 7,6 % für Schwefel. Die Ergebnisse der XPS-Analyse zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Messpunkten auf der Oberfläche. Außerdem weist das Spektrum nahezu keine Nickel-Beiträge auf. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die erhaltene Schicht mehrere Nanometer dick und homogen ist.

Es wurde ebenfalls eine Probe charakterisiert, die aus dem Cr-Met-Cl-Elektrolytbad auf aktiviertem Stahl abgeschieden wurde (mit CAPS). Die REM-Mikrographien (Abb. 10) zeigen die Zinkstruktur des Substrats, auf der sich eine aufgebrochene Schicht befand, ähnlich wie zuvor für das Ni-Ms-Substrat beschrieben. Die aufgebrochene Schicht wies Schuppen auf, auf denen einzelne Körner wuchsen. Die Korngröße beträgt etwa 340 nm, und in den Schuppen konnten Chrom und Schwefel nachgewiesen werden (EDX). Die Atomprozente von Chrom und Schwefel in der Schicht betrugen 6,7 % bzw. 9,3 %. Dieser Schwefelgehalt ist leicht erhöht (18,3 %) im Vergleich zu den Überzügen, die auf Ni-Ms abgeschieden wurden.



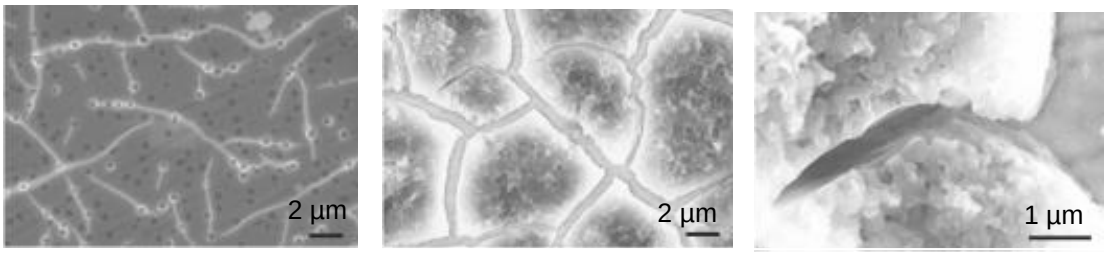

(a) (b) (c)

*Abbildung 10 – Mit Cr-Met-Cl auf einem aktivierten Zn-St-Substrat abgeschiedene Schicht: (a) Fotografie, (b) REM-Mikrograph der Oberfläche bei 400x und (c) bei 5000x*

Bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Überzügen, die mit Cr-Met-Cl auf Ni-Ms und Stahl hergestellt wurden, ist der Atomanteil an Schwefel höher als derjenige an Chrom. Dies steht im Gegensatz zu den mit Cr-Glut-Cl erzeugten Überzügen, bei denen die Abscheidungen mit Chrom angereichert sind. Darüber hinaus konnte in keiner der Proben eine Phosphor-Präsenz nachgewiesen werden, dies würde die geringe Beteiligung von Hypophosphit an der Bildung der Abscheidung bestätigen, welche hauptsächlich durch die Zinkionen gefördert wird.

**Cr-Met-Sulf und Hypophosphit**

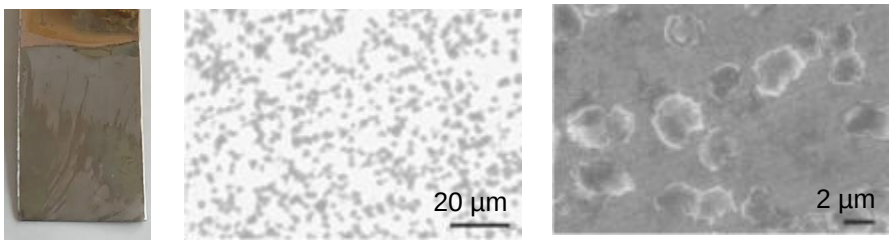
Die untersuchten Abscheidungen wurden mit einem Elektrolytbad und mit zwei Elektrolytbädern ohne Zusatz von CAPS hergestellt (Abb. 11). Wie in Abb. 11a gezeigt, handelt es sich bei der Oberfläche der mit einem Elektrolytbad abgeschiedenen Schicht um eine mehrere Nanometer dünne, weitgehend homogene Lage mit einigen Agglomeraten auf der Schichtoberfläche; zudem ist eine große Anzahl von Poren in der Nickelschicht erkennbar. Hingegen weist die mit zwei Elektrolytbädern erzeugte Abscheidung eine heterogene Oberfläche auf, die aus zwei unterschiedlichen Bereichen besteht: einer mattgrauen Oberfläche und einer metallisch erscheinenden Oberfläche. Die mattgraue Oberfläche stellt eine kompakte Schichtstruktur von mehreren Hundert Nanometern Dicke dar (ca. 400 nm, s. Abb. 11c), die in Flakes aufbricht, während die andere Oberfläche eine sehr dünne Schicht bildet. Beide Oberflächen enthalten Cr, S und O, wobei die dünne Schicht nur eine geringe Menge dieser Elemente aufweist. Die XPS-Analyse ergab, dass die Zusammensetzung beider Oberflächen weitgehend ähnlich ist, mit einem Atomprozentsatz von 5,3 % Chrom und 7,9 % Schwefel für die aus einem einzigen Elektrolytbad abgeschiedene Schicht sowie 5,4 % Chrom und 8,7 % Schwefel für die mit zwei Elektrolytbädern erzeugte Schicht. Dies impliziert, dass durch das zweite Elektrolytbad die gleichen Schwefel- und Chromanteile in die Schicht eingebaut werden, wodurch die Schichtdicke auf etwa 400 nm anwächst.




(a) (b) (c)

*Abbildung 11 – REM-Aufnahmen der mit Cr-Met-Sulf abgeschiedenen Beschichtungen: a) aus einem Bad bei 5000x b) aus zwei Bädern bei 5000x c) bei 20000x*

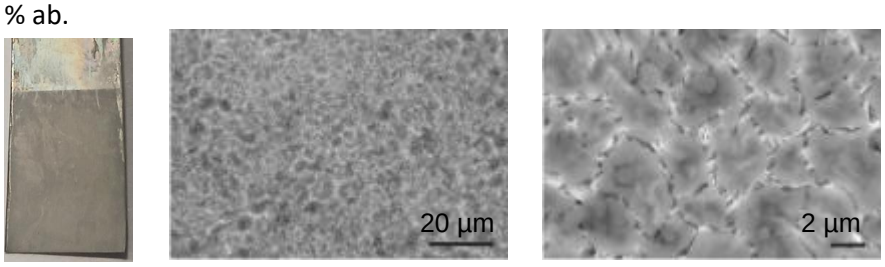
Die Morphologie der Oberfläche veränderte sich bei der Abscheidung aus einem Elektrolytbad mit CAPS (s. Abb. 12). Die REM-Analyse des rosafarben markierten Bereichs in Abb. 12a) zeigt, dass die Beschichtung in diesem Bereich heterogen ist und zwei unterschiedliche Oberflächentypen aufweist: eine mattgraue Oberfläche und eine metallisch erscheinende Oberfläche. Der analysierte rosafarbene Bereich ist im Gegensatz zur Oberfläche der Probe ohne CAPS nicht frakturiert. Beide Oberflächentypen weisen Agglomerate von einigen Mikrometern Größe auf, die sich auf einer dünnen Schicht oberhalb der Nickelschicht befinden. Auf der mattgrauen Oberfläche sind die Agglomerate dichter ausgeprägt und beginnen zu koaleszieren, wodurch sich eine dickere Schicht bildet (Abb. 12c). Die Beschichtung enthält nach den an verschiedenen Stellen der Deposition durchgeführten XPS-Analysen 5,4 At.-% Cr und 7 At.-% S. Zusätzlich wurden Spuren von Natrium detektiert.




(a) (b) (c)

*Abbildung 12 – Schicht, die mit einem elektrolytischen Bad mit Cr-Met-Sulf auf einem Ni-Ms-Substrat abgeschieden wurde: (a) Fotografie, (b) REM-Aufnahmen des oberen rosafarbenen Bereichs bei 1000x und (c) bei 5000x*

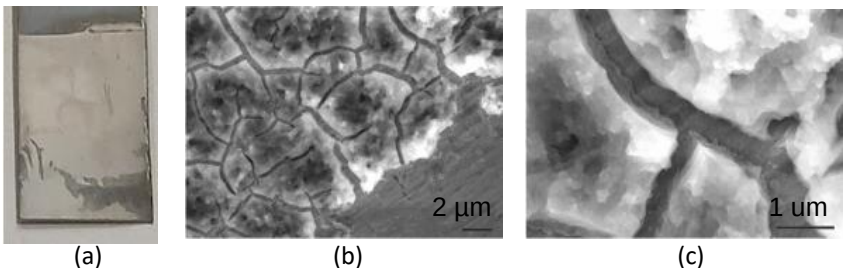
Es wurden auch Proben untersucht, die mit Cr-Met-Sulf auf unbehandeltem Stahl (Abb. 13) und auf Stahl nach einer langen Behandlungsdauer zur Entfernung von Zink von der Oberfläche (Abb. 14) abgeschieden wurden. Abb. 13a) zeigt deutlich die Bildung einer dunkleren Schicht in dem Bereich, der mit dem Bad in Kontakt war, bei der auf unbehandeltem Stahl hergestellten Probe. Die REM/EDX-Analyse der Probe ergab, dass die Oberfläche homogen ist und sich eine dünne, schuppige Schicht über der Zinkschicht bildet. Die Schuppen bestehen hauptsächlich aus Chrom, Schwefel, Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Da im Spektrum ebenfalls Zink nachgewiesen wurde, wurde geschlossen, dass die Schicht sehr dünn ist oder Defekte aufweist. Die XPS-Analyse zeigte, dass die Probe im Durchschnitt S (6,3 At.-%) und Cr (5,6 At.-%) enthält, wobei die Verteilung der Elemente nicht homogen ist. Der Cr-Gehalt liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei Schichten, die aus Cr-Glut-Elektrolyten auf Ni-Ms-Substraten abgeschieden wurden. Der S-Gehalt nahm jedoch um etwa 35 % ab.




(a) (b) (c)

*Abbildung 13 – Schicht, die durch ein elektrolytisches Bad mit Cr-Met-Sulf auf einem verzinkten Stahl-Substrat erhalten wurde: (a) Fotografie, (b) REM-Aufnahmen des oberen rosafarbenen Bereichs bei 1000x und (c) bei 5000x*

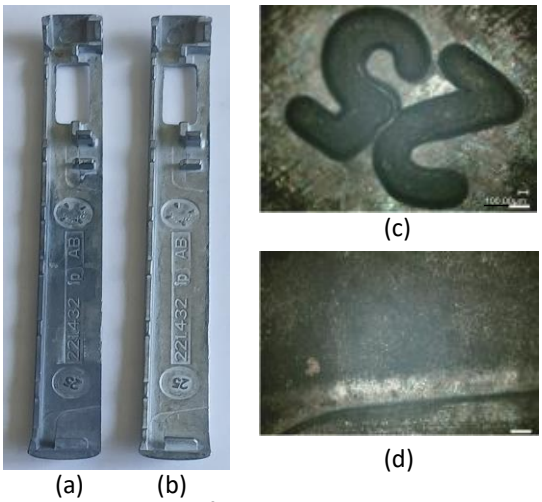
Abb. 14 zeigt die  für eine Stahlprobe aufgenommenen Bilder, die einer Zinkentfernung unterzogen wurde. Die Oberfläche  der Deposition ist heterogen und besteht aus einer dicken, schuppigen Schicht und einer dünnen, amorphen Schicht. Die obere schuppige Schicht bildet eine kompakte, geschichtete Struktur, die laut den REM-Mikrographien (s. Abb. 14) etwa 400 nm dick ist und in Schuppen fragmentiert. Dieser Wert ist ungefähr 8,5-mal so hoch wie der mittels RFA gemessene Wert (47 nm). Die Zusammensetzung der Probe ähnelt stark der des unbehandelten Stahlsubstrats (Cr: 5,7 At.-%, S: 6,6 At.-%). Im XPS-Spektrum wurde kein Eisen nachgewiesen, was auf das Vorhandensein einer intakten Schicht hindeutet, die die Eisenoberfläche mindestens 5 nm bedeckt. Zusätzlich wurden Spuren von Natrium detektiert.




(a) (b) (c)

*Abbildung 14 – Beschichtung, die durch ein Elektrolyt-Bad mit Cr-Met-Sulf auf St-Substrat erhalten wurde: (a) Fotografie, (b) REM-Aufnahme bei 5000x und (c) bei 20000x*

Um die Fähigkeit des Bades zur gleichmäßigen Beschichtung von Teilen mit komplexen Geometrien zu bewerten, wurden polierte, kommerzielle Zn-Druckgusssubstrate (s. Abb. 15a) verwendet und ein Bereich von 1,5 cm Höhe mit komplexer Geometrie auf der Rückseite des Substrats mit dem Bad für 40 min bei 80°C in Kontakt gebracht. In Abb. 15 sind die Fotografien des Zn-Substrats vor (rechts) und nach (links) dem Depositionsprozess dargestellt. Die erhaltene Beschichtung erscheint auf makroskopischer Skala homogen, bedeckt die Zahl 25 das umliegende Gebiet und die Querlinie vollständig. Die RFA-Messungen zeigten jedoch, dass die Dicke der Schicht zwischen d(Cr, RFA) = 45 und 105 nm variiert.



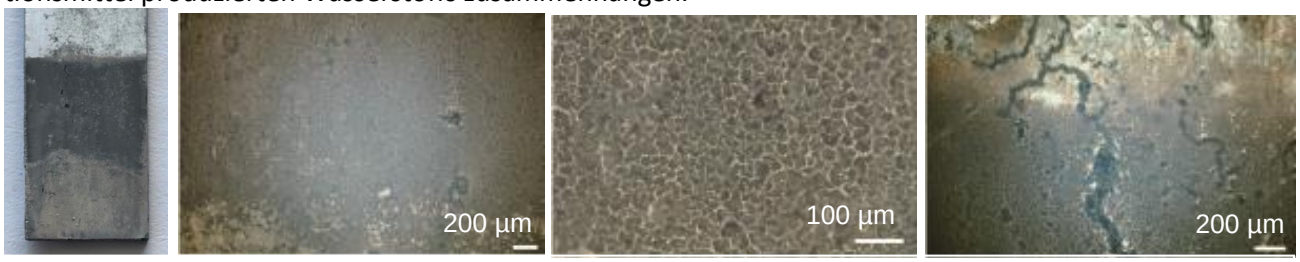
(a) (b) (c) (d)

*Abbildung 15 - Proben, die mit einem Cr-Met-Sulf-Elektrolytbad mit Hypophosphit und CAPS auf Zn-Druckguss-Substraten erhalten wurden: Fotografien nach (a) und vor (b) der Behandlung, (c) optische Mikroskopaufnahme der Zone um die Zahl bei 100x (d) der unteren Zone der Probe bei 100x*

**Cr-Met-Sulf und Rongalit**

Die Probe wurde aus dem Cr-Met-Sulf-Bad mit Rongalit auf einem Stahlsubstrat mit einer AlZn-Schicht erhalten. Die Aufnahmen der Lichtmikroskopie (Abb. 16) zeigen, dass die Schicht im zentralen Bereich schuppig ist, wo die Dicke über 100 nm liegt, und im unteren Bereich dünn ist. Einige zusätzliche Strukturen mit einer Dicke zwischen 216 und 301 nm sind in Abb. 16d dargestellt. Hier wurde erneut der Stützeffekt der Anwesenheit von Aluminium oder Zink auf die Schichtdicke beobachier, wenn Rongalit als Reduktionsmittel

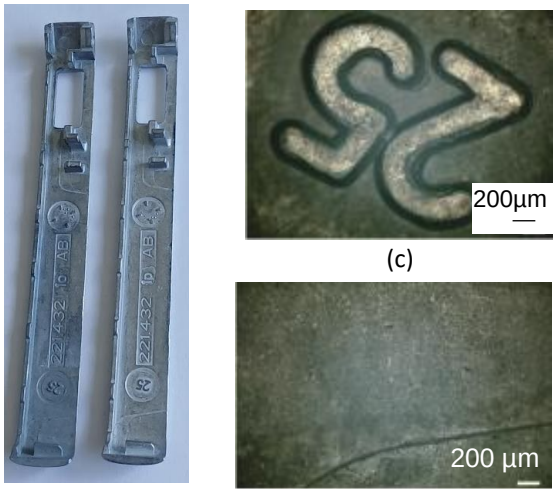
verwendet wird. Die Reduktionswirkung im Falle von Aluminium könnte mit der Wirkung des als Co-Reduktionsmittel produzierten Wasserstoffs zusammenhängen.




(a) (b) (c) (d)

*Abbildung 16 – Beschichtung aus Cr-Met-Sulf-Elektrolytbad auf einem ZnAl-St-Substrat: (a) Fotografie, (b) optische Mikroskopaufnahme des zentralen Bereichs bei 100×, (c) Bereich bei 400×, (d) großflächige Struktur bei 100x*

Die zuvor beschriebenen Druckgusssubstrate aus Zink wurden in ein Bad aus Cr-Met-Sulf und Rongalit gegeben, und die erhaltene Beschichtung erschien makroskopisch homogen (siehe Abb. 17a). Die RFA-Messungen zeigten jedoch, dass die Schichtdicke nicht gleichmäßig ist und zwischen d(Cr, RFA) = <10 –70 nm variiert. Im Vergleich zur mit Hypophosphit erhaltenen Beschichtung zeigt sich, dass die mit Rongalit C abgeschiedene Schicht feiner ist und den Innenbereich, der in Abb. 17b dargestellt ist, nicht vollständig bedeckt. Dieser Unterschied im Ausmaß der Beschichtung lässt sich durch die geringere Reaktivität bzw. die höhere Stabilität des Komplexes erklären. Dies wurde bereits in den Experimenten mit Cr-Met-Cl und Cr-Met-Sulf auf Stahl beobachtet, bei denen die Beschichtung im Fall von Cr-Met-Sulf dicker ist.



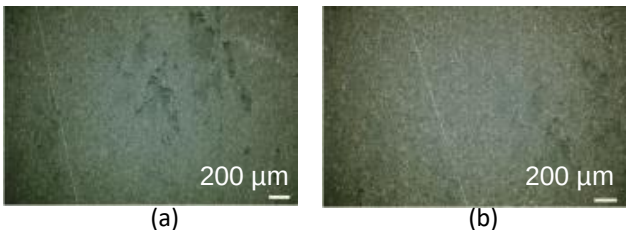

(a) (b) (c) (d)

*Abbildung 17 – Beschichtungen aus Cr-Met-Sulf-Elektrolytbad mit Rongalit C auf Zn-Druckgusssubstrat: a) Fotos des Substrats nach (a) und vor der Behandlung (b), c) optische Mikroskopaufnahme des Bereichs um die Zahl bei 100x, d) des unteren Bereichs der Probe bei 100x*

**AP3.2 – Untersuchung der mechanischen Eigenschaften**

Die mechanischen Eigenschaften hinsichtlich Haftung am Substrat sowie Verschleiß- und Abriebverhalten wurden untersucht. Im Fall von Haftfestigkeit wurde zunächst der Gitterschnitttest oder der Biegetest über einen Dorn erwogen. Da die Schichtdicke der Beschichtungen jedoch im Nanometerbereich lag, wurde der Thermoschocktest als Alternative herangezogen. Dieser Test liefert lediglich eine Abschätzung der Haftung auf dem Substrat, basierend auf den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat. Die Versuchsbedingungen wurden in einem internen Protokoll der TU Ilmenau in Anlehnung an die Norm ISO 2819:2017 festgelegt. Dafür wurde die Probe in Wasser von Raumtemperatur auf 90 °C erhitzt, die Temperatur für 3 Minuten konstant gehalten und schließlich die Probe abrupt in Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden vor und nach dem Test mit optischer Mikroskopie an bestimmten Punkten bewertet und hinsichtlich beobachtbarer Strukturen und Schichtkontinuität verglichen. Es wurden Schichten aus Proben aus Cr-Met-Sulf- und Cr-Met-Cl-Elektrolyten mit CAPS und Hypophosphit auf aktivierten Zn-St

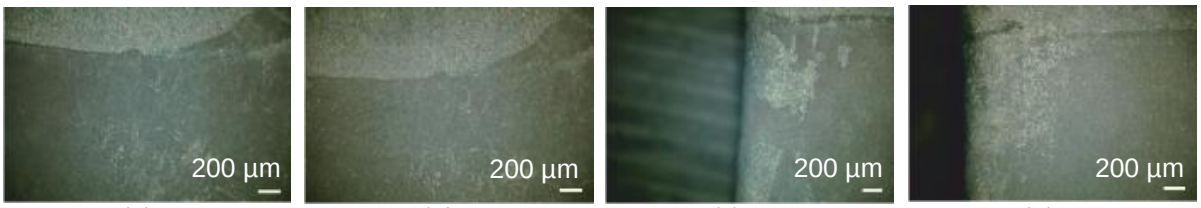
Substraten hergestellt. Die aus Cr-Met-Sulf-Elektrolyt abgeschiedene Schicht hatte eine Dicke im Bereich von $d_{max}$(Cr, RFA) = 37 - 71 nm. Die Bilder der Probe vor und nach dem Test sind in Abb. 18 dargestellt. Sie zeigen, dass die meisten Strukturen auf der Schicht teilweise oder vollständig abgelöst wurden, während die Basisschicht erhalten blieb.




(a) (b)

*Abbildung 18 – Bilder von Beschichtungen aus Cr-Met-Sulf-Elektrolytbad mit Hypophosphit und CAPS auf aktiviertem Zn-St-Substrat: Optische Mikroskopaufnahme a) vor und b) nach dem Thermoschock-Test bei 100x*

Die mit Cr-Met-Cl erhaltene Schicht wies ein $d_{max}$(Cr, RFA) von 28 bis 59 nm auf. Die Oberflächenbilder sind in Abb.19 dargestellt. Den Bildern zufolge zeigt die Oberfläche keine nennenswerten Veränderungen, mit Ausnahme des Ablösens eines kleinen Bereichs in der oberen linken Ecke, in der Nähe der Zone, die nicht mit der Lösung in Kontakt war (Abb. 19d).




(a) (b) (c) (d)

*Abbildung 19 – Bilder von Beschichtungen aus Cr-Met-Cl-Elektrolytbad mit Hypophosphit und CAPS auf aktiviertem Zn-St-Substrat: Optische Mikroskopaufnahme a) und c) vor und b) und d) nach dem Thermoschock-Test bei 100x*

Das Verhalten gegenüber Verschleiß und Abrieb wurde mit dem linearen Abrasionsgerät TABER (Modell 364) bewertet. Dieses Gerät simuliert den Verschleiß durch Reibung (Materialverlust durch Scheuern). Es wurden 500 Zyklen bei einer Geschwindigkeit von 60 Zyklen pro Minute und einer Amplitude von 25 mm mit dem Abrasivmaterial CS-10F (für weiches Material) durchgeführt. Getestet wurden eine unbehandelte Zn-St-Probe und eine Probe, die mit Cr-Met-Sulf-Elektrolyt mit CAPS und Hypophosphit auf aktiviertem Zn-St-Substrat hergestellt wurde (Belastung 850 g). Die RFA-Analyse bestätigte die Entfernung der Chrombeschichtung von der mit Cr-Met-Sulf erhaltenen Probe und das Vorhandensein von Zink in beiden Proben. Folglich ist die Beschichtung unter den angegebenen Belastungsbedingungen nicht verschleiß- und abriebfest.

**AP3.3 – Ermittlung von Korrosionsbeständigkeit und Farbwert**

Die Korrosionsbeständigkeit von aktiviertem Zn-St-Substrat sowie von Beschichtungen, die mit Cr-Met-Sulf und Cr-Met-Cl auf aktiviertem Zn-St-Substrat hergestellt wurden, wurden untersucht. Es wurden Polarisationsmessungen durchgeführt, um das Korrosionsverhalten in einer 5%-igen NaCl-Lösung gemäß den Vorgaben des Projektplans zu bestimmen. Jede Probe wurde in eine Zelle mit 5%-iger NaCl-Lösung gelegt; als RE wurde eine Kalomel-Elektrode KE10 verwendet, als CE eine Pt-Elektrode. Das OCP wurde 30 min lang aufgezeichnet, anschließend wurde das Potential von -1,4 V vs. OCP bis -0,34 V vs. OCP verschoben (1mV/s). Die exponierte Fläche betrug 1 cm².

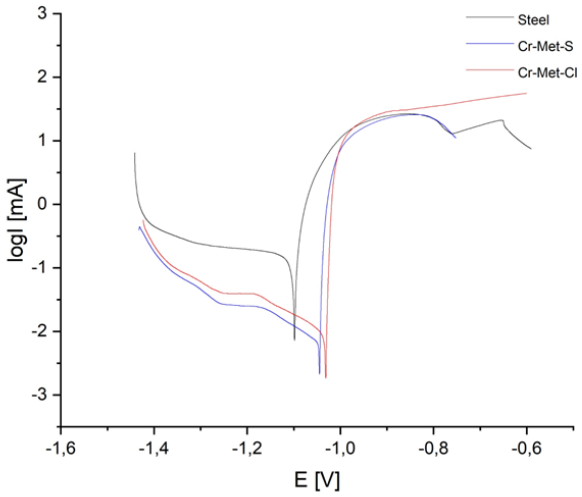



*Abbildung 20 – Tafel-Diagramm der Polarisationsmessungen in 5%iger NaCl-Lsg. an einem aktiviertem Zn-St-Substrat sowie an Proben, aus Cr-Met-Sulf-und Cr-Met-Cl- mit Hypophosphit und CAPS hergestellt wurden*

Aus dem Tafel-Diagramm wurden die mittleren Korrosionspotentiale ($E_{corr}$) der Proben bestimmt: $E_{corr}$ Zn-Stahl = -1080 mV, $E_{corr}$ Cr-Met-Sulf = -1050 mV und $E_{corr}$ Cr-Met-Cl = -1020 mV (s. Abb. 20). Dies zeigt, dass beide Proben mit Cr-haltigen Schichten, eine bessere Korrosionsbeständigkeit aufweisen als das aktivierte Zn-St-Substrat. Die Probe mit der besten Korrosionsbeständigkeit ist die aus Cr-Met-Cl-Elektrolyt hergestellte Probe. Die Korrosionsstromdichte konnte nicht bestimmt werden, da der Breakdown sehr nahe am Korrosionspotential auftritt. Beide Proben weisen eine höhere Polarisationsbeständigkeit und eine niedrigere kathodische Stromdichte als das Zn-St-Substrat auf. Das niedrigere Breakdown-Potential beider Proben sowie die niedrigere kathodische Stromdichte weisen auf eine geringere Wasserstoffentwicklung hin, wodurch sie im Vergleich zum Zn-St-Substrat stabiler wären.
Farbmessungen wurden an Proben durchgeführt, die mit Cr-Met-Sulf und Cr-Met-Cl auf aktiviertem Zn-St-Substrat hergestellt wurden, wobei die spiegelnde Reflexion (SCE) mit dem Spektrophotometer CM-700d (Konica Minolta) bestimmt wurde. Der SCE-Modus verhindert, dass die Farbe eines Objekts aufgrund von Unterschieden im Spiegelungsgrad unterschiedlich erscheint. Aus den Messungen wurden die Werte L*, a* und b* ermittelt. Die erhaltenen Werte für die auf Cr-Met-Sulf basierende Probe waren: L* = 70,6; a* = -3,25 y b* = -2,1 und für die Cr-Met-Cl-Probe: L* = 72,2; a* = -2,6 und b* = -0,7. Aus diesen Werten lässt sich schließen, dass die erste Probe dunkler, grüner und blauer im Vergleich zur zweiten Probe ist. Zusätzlich wurde der Glanz der oben genannten Proben mit einem Glanzmessgerät PGM100 (PCE Instruments) bestimmt. Da die Proben nicht glänzend sind, wurde ein Messwinkel von 85° verwendet. Der Glanzwert der auf Cr-Met-Sulf basierenden Probe betrug 16,2 GU, der der anderen Probe 17,5 GU. Dies weist darauf hin, dass die erste Probe eine höhere Oberflächenglanzintensität hat.

## 1.4 Arbeitspaket 4: Abschließende Bewertung der Ergebnisse

1) Sowohl im sauren (pH 3,2) als auch im alkalischen Bereich (pH 11–12) konnten erfolgreich stabile Komplexe aus Aminosäuren (L-Histidin, L-Asparaginsäure, L-Glutaminsäure und L-Methionin) sowie D-Gluconsäure und Iminodiessigsäure hergestellt werden. Die hohe Stabilität der Komplexe erschwerte jedoch die galvanische sowie außenstromlose Abscheidung metallischer Cr-Schichten im sauren und alkalischen Bereich , was Hull-zellen- und EQCM-Experimente zeigten.
2) **Cr-Glut-Cl und Rongalit**
Es wurden Beschichtungen mit einer maximalen Schichtdicke von etwa 114 nm erhalten, wenn zwei Bäder mit Cr-Glut-Cl, Rongalit und Aluminium auf dem Substrat Ni-Ms eingesetzt wurden, sowie von 113 nm bei Verwendung desselben Elektrolyten mit Rongalit auf Stahl mit einer Zinkschicht. Sowohl Aluminium als auch Zink fungierten als Hilfselektroden, die zur Erhöhung der Schichtdicke der chromhaltigen Überzüge

beitrugen. Die maximale Schichtdicke, die mit einem Bad aus Cr-Glut-Cl und Rongalit erzielt wurde, wurde bei einem Stahlsubstrat mit einer Zink-Aluminium-Legierungsschicht erreicht (dmax(RFA) = 146 nm).

3) **Cr-Met-Cl und Hypophosphit**

Die dicksten Filme, die mit Cr-Met-Cl und Hypophosphit erhalten wurden, wurden auf Stahl abgeschieden (62 nm). Dieser Wert ist 2,4-mal höher als die Schichtdicke der Beschichtungen, die auf Ni-Ms mit einem (13 nm) oder zwei Elektrolytbädern (26 nm) erzielt wurden, da der Hauptreduktionsmittel Zink ist, wenn auch mit einem geringen Beitrag von Hypophosphit. Die Halbierung der Konzentration der Komplexlösung führte nicht zu einer Erhöhung der Schichtdicke.

4) **Cr-Met-Sulf und Hypophosphit**

Die mit zwei Bädern des Komplexes Cr-Met-Sulf auf Ni-Ms abgeschiedenen Schichten (156 nm) sind sechsmal so dick wie die mit zwei Bädern von Cr-Met-Cl auf demselben Substrat erhaltenen. Auf Stahlsubstraten wurde eine maximale Schichtdicke von 79 nm erreicht, wenn aktivierter Stahl, CAPS und ein einziges Bad eingesetzt wurden. Die Zugabe des Puffers CAPS zum Bad und die Temperaturerhöhung von 80 auf 82 °C führten zu einer Erhöhung der Schichtdicke, während die Zugabe von Nickelionen zum Bad die Homogenität der Abscheidung verbesserte.

5) Die auf Nickel an der TU Ilmenau abgeschiedenen Schichten weisen Schichtdicken im gleichen Bereich auf wie die kommerziell hergestellten dekorativen Proben.

6) Es konnten kontinuierliche, Chrom enthaltende Schichten auf Stahlsubstraten abgeschieden werden, was kommerziell bisher nicht möglich war.

7) Die abgeschiedenen Schichten sind sehr dünn im Vergleich zu den kommerziell hergestellten funktionellen Schichten.

8) Die mit SEM bestimmten Schichtdicken sind deutlich höher im Vergleich zu den mit RFA ermittelten. Die Beschichtungen bestehen aus zwei oder drei Oberflächen mit unterschiedlicher Morphologie und Dicke. Bei zunehmender Schichtdicke kommt es zu Rissbildungen, mit Ausnahme der Probe, die mit Cr-Met-Sulf und CAPS auf Ni-Ms präpariert wurde. Einige Schichten enthalten Agglomerate auf ihrer Oberfläche.

9) Die mit Cr-Glut-Cl hergestellten Beschichtungen sind mit Chrom angereichert, während die mit Cr-Met-(Cl,Sulf) erzeugten Schichten einen höheren Schwefelanteil (XPS) aufweisen. Metallisches Chrom konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

10) Laut Thermoschock-Test zeigte die mit Cr-Met-Cl erzeugte Beschichtung eine bessere Haftung am Substrat und eine höhere Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu der mit Cr-Met-Sulf abgeschiedenen. Die aus Cr-Met-Sulf abgeschiedene Schicht wies hingegen eine bessere Deckkraft auf Zinkbauteilen mit gekrümmten Oberflächen auf.

# 2 Verwendung der Zuwendung

* FE 1: Technische Universität Ilmenau
* Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

wiss. Mitarbeiterin Gisella Lucero: 6,25 PM für 2025 (01.01.2025 bis 31.03.2025: 75 %=2,25 PM, 01.04.2025 – 31.07.2025 = 100 % = 4 PM)

* Übriges Fachpersonal (Einzelansatz A.2 des Finanzierungsplans):

M.Sc Marius Engler: 5,25 PM für 2025 (1.1.2025 bis 31.07.2025: 75%)

* Hilfskräfte (Einzelansatz A.3 des Finanzierungsplans): keine Ausgaben
* Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): keine Ausgaben
* Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): keine Ausgaben

* FE 2: Fraunhofer IAP
* Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans): 10,26 PM
* Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): entfällt
* Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): entfällt

# 3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

**FE 1: Technische Universität Ilmenau**

Alle durchgeführten Arbeiten waren notwendig, ausreichend und geeignet, um die Projektziele zu erreichen.

Es wurden Experimente durchgeführt, um die optimalen Bedingungen der Elektrolyten und der Substrate für die Abscheidung von Cr-haltigen Schichten zu ermitteln. Als erste Referenzmaßnahme wurden Schichtdickenmessungen mittels RFA vorgenommen, um die Gewinnung von Beschichtungen mit einer Mindestschichtdicke zu gewährleisten, die als Grundlage für die Herstellung dickerer Abscheidungen dienen sollte. Die mechanischen Eigenschaften, die Farbe sowie die Korrosionsbeständigkeit der erhaltenen Beschichtungen wurden bewertet.

**FE 2: Fraunhofer IAP**

Die Beteiligung der im Rahmen dieses Projekts eingesetzten Mitarbeiter erfolgte entsprechend den Anforderungen der durchzuführenden Arbeiten (mit Ausnahme des Projektbeginns, der sich erheblich verzögerte). Die Entwicklung geeigneter Methoden zur Herstellung verschiedener Cr(III)-Komplexe, die Untersuchungen zu deren Stabilität bei unterschiedlichen Konzentrationen und pH-Bereichen sowie die Experimente zum Austausch von Precursoren oder Liganden erforderten einen erheblichen, für diese Forschungsphasen erwarteten Aufwand. Darüber hinaus wurden die Morphologie und die Zusammensetzung der erhaltenen Beschichtungen mittels REM, EDX und XPS charakterisiert.

# 4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Es war mit den durchgeführten Methoden nicht , außenstromlos metallisches Cr abzuscheiden und damit für industrielle Anwendungen zugänglich zu machen. Allerdings konnten dicke Schichten mithilfe des Systems Cr-Met-Cl bzw. -Sulf unter der Verwendung von Hypophosphit auf Zn-Stahl-und Ni-Ms-Blechen abgeschieden werden. Die Zn-Stahl-Bleche wiesen ein geringeres Korrosionspotential auf (von -1080 mV auf 1050 mV (Sulf) und 1080 mV (Cl)). und die Eine Schichtbildung konnte auch auf komplex geformten Teilen aus der Industrie nachgewiesen werden. Dies wurde von den Projektpartner:innen als interessante Möglichkeit für weitere Entwicklungen im Bereich des Korrosionsschutzes angesehen. Weiterhin wurden die Abscheidungen aus dem System Cr-Glut-Cl unter Verwendung von Rongalit C mithilfe von Al als interessant betrachtet, da es dadurch möglich war, inhomogene Schichten auf allen genutzten Substraten (Ni-Messing, Zn-Stahl, AlZn-Stahl) zu erzeugen, die einen wesentlich höheren Cr-Anteil (x (Cr:S) ~ 5,2 - 6,2) aufwiesen als die Schichten aus dem Cr-Met-System (x (Cr:S) ~ 0,6 - 0,9). Als potenzielle Erweiterung Zuletzt wurde aufgrund der Ergebnisse die Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten in Glove-Boxes diskutiert, um eine metallische Abscheidung zu erreichen.

Für Spezialanwendungen wird die Methode auch von den Industriepartnern als durchaus anwendbar gesehen. Aufgrund der Etablierung der Technik auch in der Industrie stelle sie für Spezialanwendungen eine Methode mit hohem Potential dar.

# 5 Wissenstransfer in die Wirtschaft

Alle Ergebnisse des Projektes wurden den beteiligten Industrie-Partnern in aufbereiteter Form zur Verfügung gestellt und mit ihnen diskutiert und eingeordnet. Die einzelnen Transfermaßnahmen finden sich in Abschnitt 6.

# 6 Durchgeführte Transfermaßnahmen

| Maßnahme | Ziel | Rahmen | Ort/Datum/Zeitraum |
|---|---|---|---|
| Projektbegleitender Ausschuss (PA) | Kontinuierliche Diskussion des Stands der Arbeiten und der erzielten Ergebnisse durch die Mitglieder des PA | Präsentation von Ergebnissen und Festlegung weiteres Vorgehen | **1)**Online (Kick-off), 12.01.2023, 13:00-15:30<br>**2)**Ilmenau, 29.06.2023, 09:00-15:00<br>**3)**Online, 01.12.2023, 09:00-11:00<br>**4)**Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP, Potsdam, 09.07.2024, 09:00 – 16:00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | **5)**Online, 28.11.2024, 09:00-10:30<br>**6)** Ilmenau 21.05.2025, 09:00 – 13:00 |
| Beratung | Information und Beratung interessierter Unternehmen (außerhalb des PA) durch beide FS | fortlaufend | fortlaufend |
| Akademische Ausbildung | - Anbieten von Themen für Studien-, Bachelor- und Masterarbeiten<br>- Darstellung der Methoden und Projektergebnisse in Vorlesungen | Studiengänge Werkstoffwissenschaft Elektrochemie und Galvanotechnik an der TU Ilmenau | fortlaufend |
| Publikation in Fachzeitschriften | Kurzdarstellung des Projekts | ZVO report | Ausgabe Mai 2023, Seite 55<br>Ausgabe Januar 2024, Seite 58<br>Ausgabe Jan 2025, Seite 61 |
| Publikation auf Konferenzen/ Fachausschüssen | Darstellung ausgewählter Ergebnisse | DGO-Fachausschuss Chemische Metallabscheidung | Sitzung am 13.09.2023 in Berlin<br>Sitzung am 11.09.2024 in Leipzig<br>Sitzung am 11.03.2025 in Aalen |

# 7 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

| **Maßnahme** | **Ziel** | **Rahmen** | **Ort/Datum/Zeitraum** |
|---|---|---|---|
| Publikation auf Konferenzen/Fach-ausschüssen | Darstellung ausgewählter Ergebnisse | DGO-Fachausschuss Chemische Metallabscheidung | Berlin, 25.09.25, Vortrag in ZVO Oberflächentage 2025 |

# 8 Literaturverzeichnis


1) Giovanardi R. and Orlando G. (2011), *Surf. Coat. Technol.*, 205, 3947–3955.
2) Protsenko V. (2023), *Reactions*, 4 (3),398-419.
3) Fernández D., Orozco G. and Torres J. (2020), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 15, 5741-5757.
4) Zeng Y., Zhang Z., Zhao W. and Zhang J. (2011), *Surf. Coat. Technol.,* 205, 4771–4775.
5) Mehdipour N., Rezaei M. and Mahidashti Z. (2020) *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 27, 4, 544-554.
6) Van N., Kwon S., Lee Y. J., Lee H. J and Lee K. (2012) *Surf. Coat. Technol.*, 206, 4349–4355.
7) He X., Zhou X. and Zhang X. (2010), *Adv. Mater. Res.*, 150-151, 1555-1559.
8)Leimbach M., Tschaar C., Zapf D., Kurniawan M., Schmidt U. and Bund A. (2019) *J. Electrochem. Soc.*, 166 (6), D205-D211.
9) Guillon R., Dalverny O., Fori B., Gazeau C and Alexis J. (2022), *Coatings*, 12, 354-367.
10) Ghosh S. (2019) *Thin Solid Films*, 669, 641-658.
11) Sugadar J., Lian J. and Sha W. (2013) *J. Alloys and Compd.*, 571, 183–204.
12) Chintada V., Gurugubelli T., Tamtam M. and Koutavarapu R. (2023) *Materials*, 16,6116-6142.
13) Fayyad E., Abdullah A., Hassan M., Mohamed A., Jarjoura G. and Farhat Z. (2018) *Emerg. Mater. Res.*, 1,3–24.
14) Motekaitis R.J. and Martell A.E. (1982) *Can. J. Chem.*, 60, 2403-2409.
15) Terskaya I., Budanov V., Makarov S. and Ermolina L. (2004) *Russ. J. Appl. Chem.*, 77, 2, 236 – 240.
16) Polenov Y. , Pushkina V., Egorova E., Labutin A. and Khalizov L. (2002) *Kinet. Catal.*, 43, 4, 465–468.
17) Gan X., Hu W., Zhang D. (2012) *Surf. Coat. Technol.*, 206,3405–3409.
18) Elendu O., Ojewumi M., Yeboah Y. and Kalu E. (2015) *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10,10792 – 10805.
19) El-Haleem S.M and El-Wanees (2011) *Mater. Chem. Phys.*, 128, 418–426.
20) Dai G., Wu S., Huang X., Wang M. and Wu R. (2023) *J. Mater. Sci.*, 58,3768–3789.
21) Zhang X., Wang F., Zhou Y., Liang A. and Zhang J. (2018) *Surf. Coat. Technol.*, 352, 42-48.
22) Wang K., Hong L. and Liu Z. (2008) *Ind. Eng. Chem. Res.*,47,6517-6524.