

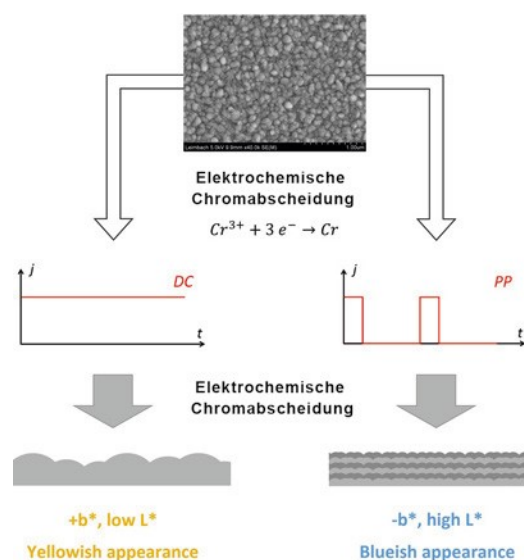
## Abscheidung von dekorativen Chromschichten mittels niederfrequenter Pulsabscheidung zur Anpassung des optischen Erscheinungsbilds

Von Martin Leimbach<sup>1)</sup>, Christoph Tschaar<sup>1,2)</sup>, Udo Schmidt<sup>1)</sup> und Andreas Bund<sup>1)</sup>



Zum online-Artikel

Das optische Erscheinungsbild von galvanisch abgeschiedenen Chromschichten ist eines der wichtigsten Kriterien für deren dekorative Anwendung. Für die dekorative Verchromung werden zunehmend Elektrolyte auf Basis von dreiwertigem Chrom als Ersatz für die bisher verwendeten Elektrolyte auf Basis von sechswertigem Chrom eingesetzt. Chrom aus Elektrolyten mit dreiwertigen Chromverbindungen neigt jedoch dazu, bei Dicken über 100 nm einen gelblichen Farbton zu haben, was für die meisten Anwendungen unerwünscht ist. Die Farbverschiebung hängt mit einer Änderung der Oberflächenmorphologie aufgrund des Wachstums der Chromkeime zusammen. Durch die Verwendung von gepulstem Strom mit Einschaltzeiten im Bereich von Sekunden wird das unerwünschte Kornwachstum unterdrückt und die Bildung frischer Kerne begünstigt. Dadurch bilden sich kompakte Chromschichten mit feinerem Gefüge und verbesserten Farbwerten. Ein bläuliches Aussehen und ein hoher Glanz werden bis zu einer Dicke von mehr als 200 nm beibehalten. Basierend auf den Ergebnissen wird eine Kombination aus konstantem und gepulstem Strom vorgeschlagen, die ein ähnliches visuelles Erscheinungsbild ergibt wie nur bei gepulstem Strom, jedoch die angestrebte Schichtdicke in deutlich kürzerer Zeit erreicht.



### Hinweis

Der vorliegende Artikel wurde in der Erstfassung im Journal of Applied Electrochemistry in englischer Sprache veröffentlicht unter der folgenden Bezeichnung:

M. Leimbach, Chr. Tschaar, U. Schmidt, A. Bund: Low-frequency pulse plating for tailoring the optical appearance of chromium layers for decorative applications; Journal of Applied Electrochemistry, 50 (2020), p. 489–499, <http://doi.org/10.1007/s10800-020-01406-3>

### 1 Einleitung

Die galvanische Abscheidung von Chrom für dekorative Anwendungen spielt in der Oberflächenveredelungsindustrie eine herausragende Rolle, insbesondere in den Industriebereichen Sanitär, Automobil, Ladenbau, Haushaltswaren oder Beschichtung von Kunststoffen (um nur die wichtigsten zu nennen) [1]. Bei diesen Anwendungen sind Chromschichten in der Regel mehrere hundert Nanometer dick und zeigen in Kombination mit darunter liegenden Schichten aus Glanz- oder Halbglanznickel einen sehr guten Glanz und eine hohe Korrosionsbeständigkeit [2]. Verfahren mit auf diese Anwendung hin optimierten Chromsäureelektrolyten sind seit vielen Jahrzehnten Stand der Technik bei der dekorativen Verchromung [3]. Die Verwendung von sechswertigen Chromverbindungen wird jedoch aufgrund ihrer Toxizität und

Karzinogenität immer mehr eingeschränkt [4, 5]. So wurden in den 1970-er Jahren Abscheidungsverfahren auf Basis von dreiwertigen Chromsalzen als weniger schädliche Alternative zu Chromsäureelektrolyten mit Chrom(VI) in die Industrie eingeführt [6]. Die Reduktion von dreiwertigem Chrom in den Elektrolyten erfolgt in zwei Schritten:



Üblicherweise werden dem Elektrolyten organische Substanzen zugesetzt, um die Effizienz der Reaktion gemäß Gleichung <2> zu erhöhen [7, 8]. Heute sind in Europa, Nordamerika und Ostasien zwar eine Vielzahl kommerziell erhältlicher Elektrolyte auf Basis von dreiwertigen Chromverbindungen verfügbar [9]. Allerdings erfüllen die technisch einsetzbaren Prozesse auf Basis der dreiwertigen Chromverbindungen die Anforderun-

gen in Bezug auf die Optik nicht vollständig. Während Chrom aus einem Chrom(VI)elektrolyten ein bläuliches Aussehen besitzt, ist für die Schichten aus den meisten Chrom(III)elektrolyten ein leicht gelber oder dunkler Farbton charakteristisch [10]. Außerdem ist die Reproduzierbarkeit einer bestimmten Farbe nur bedingt möglich. Dies ist eindeutig auf ein mangelndes grundlegendes Verständnis der Einflussfaktoren auf das optische Erscheinungsbild zurückzuführen. Neben ästhetischen Überlegungen sind diese Aspekte von entscheidender Bedeutung, wenn galvanisch verchromte Teile verschiedener Lieferanten gemeinsam verbaut werden. Ziel ist es, einen prozessstabilen Farbton im blauen Bereich des Farbspektrums zu erhalten, der dem Erscheinungsbild von Teilen aus Chrom(VI)elektrolyten möglichst nahekommt. Letztere gelten nach wie vor als Benchmark für die dekorative Verchromung [11].

In einer vorhergehenden Publikation der Autoren [12] wurde gezeigt, dass die Farbe der

<sup>1)</sup> Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, Technische Universität Ilmenau, Gustav-Kirchhoff-Straße 6, D-98693 Ilmenau

<sup>2)</sup> Hansgrohe SE, Auestraße 5-9, D-77761 Schiltach

## Unser Portfolio $\hat{=}$ Ihr Nutzen!

Chromschicht von der Morphologie der Oberfläche abhängt und durch geringe Mengen an Verunreinigungen beeinflusst wird. Bei der Abscheidung aus einem dreiwertigen Chromelektrolyten nehmen die Korngröße und die Rauheit während des Schichtwachstums zu. Dies führt zu einer Farbverschiebung von bläulich bei sehr geringer Dicke zu gelblich bei Dicken über 100 nm. Im Gegensatz dazu bleiben die Oberflächenmorphologie und das visuelle Erscheinungsbild bei Chromschichten aus sechswertigen Elektrolyten nahezu konstant.

Um ein bläuliches Aussehen für ein dreiwertiges System und gleichzeitig eine gute Beständigkeit der Beschichtung zu erzielen, muss eine feinkörnige Oberflächenstruktur für Schichtdicken von mehreren hundert Nanometern realisiert werden. Durch die Anwendung von gepulstem statt des sonst gebräuchlichen konstanten kathodischen Stroms kann das Kornwachstum aufgrund der periodischen Unterbrechung des Abscheidungsprozesses unterdrückt werden [13]. Mit dem Beginn jedes Stromimpulses erfolgt die Bildung von frischen Keimen, so dass in der Summe eine insgesamt feinkörnige Kristallstruktur vorliegt.

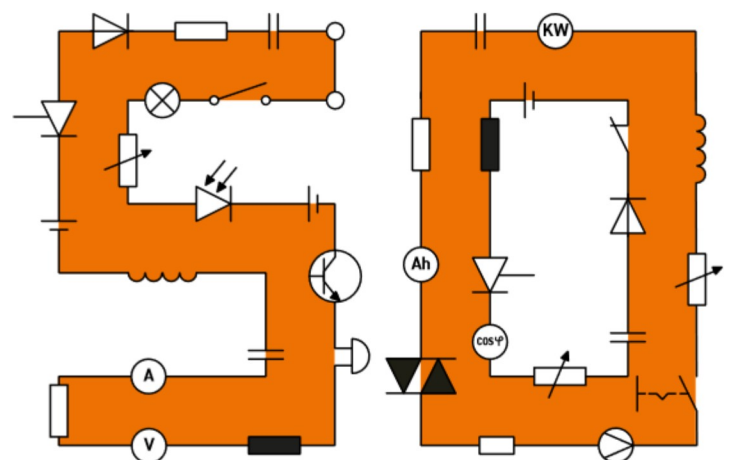
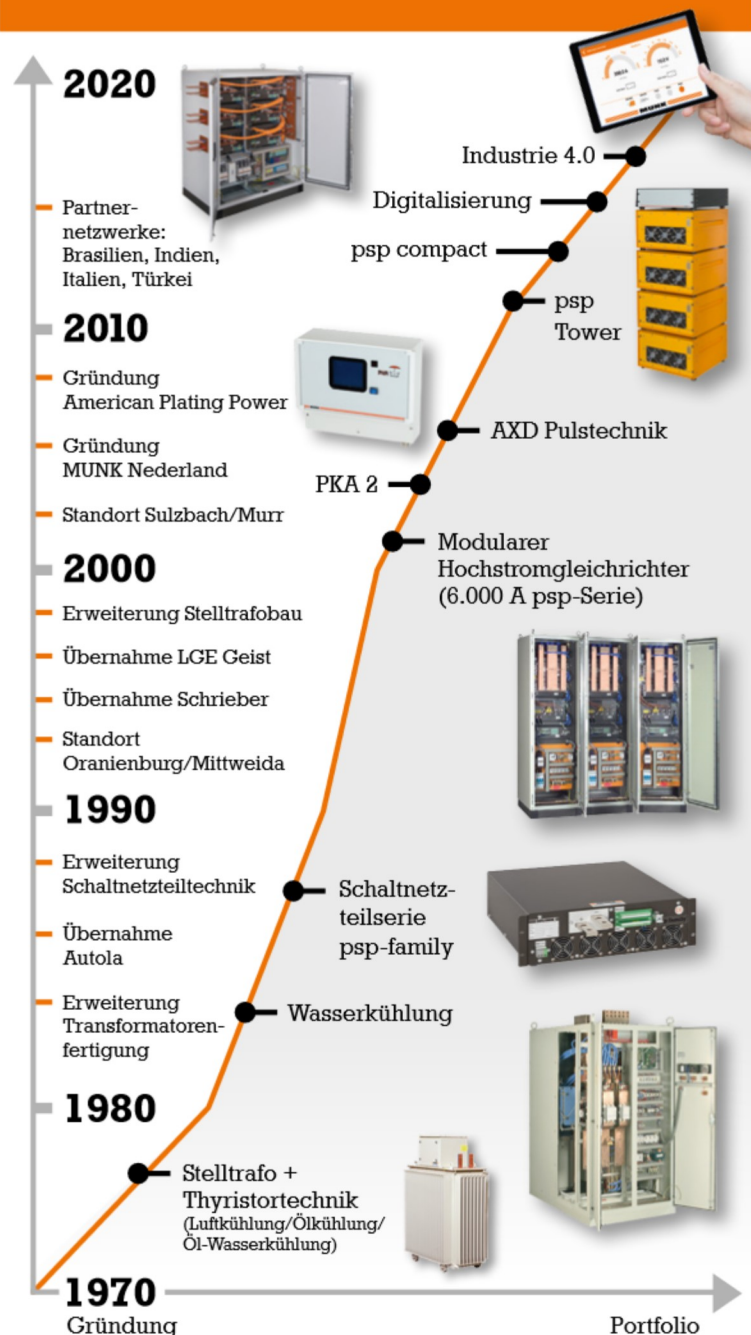
Puls- und Pulsumkehrbeschichtung wurden sowohl für die Abscheidung aus sechswertigen [14-16] als auch dreiwertigen [17-19] Systemen angewendet, meist bei Frequenzen zwischen 10 Hz und 10 kHz. Bei diesen Bedingungen wurde für die Chromabscheidung eine erhöhte Stromausbeute beobachtet. Dies wurde dadurch erklärt, dass während der Strompausen adsorbierter Wasserstoff von der Oberfläche entfernt wird und Chromionen an die Elektrodenoberfläche nachgeliefert werden können [20]. Dieser Effekt beeinflusst die Kornstruktur und Texturbildung der Chromschichten, was zu verbesserten mechanischen Eigenschaften [21] und einer höheren Korrosionsbeständigkeit führt [22]. Entsprechende Ansätze waren bisher vor allem darauf ausgerichtet, dickere Chromschichten für funktionelle Anwendungen herzustellen. Sie legten weniger Wert auf das optische Erscheinungsbild. Für die Anpassung der Farbe einer Chromoberfläche durch Verfeinern der Oberflächenmorphologie im Nanometerbereich, scheinen allerdings Pulsdauern und Ausschaltzeiten im Bereich von Sekunden günstig zu sein [23]. Ein neuerer Ansatz diskutiert die Anwendung der Niederfrequenz-Pulsbeschichtung mit Frequenzen von unter 1 Hz zur Verringerung der inneren Spannung von Chromschichten [24, 25].

Die Pulsabscheidung ist eine leistungsstarke Technik, bei der der Strom über verschiedene Parameter über einen weiten Bereich geändert werden kann. Für die vorliegende Arbeit wurden zwei verschiedene Pulsvarianten für die galvanische Abscheidung von Chrom aus einem dreiwertigen Elektrolyten ausgewählt. Die Ergebnisse werden mit Proben verglichen, die bei konstantem Strom aus der selben Lösung beschichtet wurden. Farbwerte wurden gemessen und REM-Bilder der Chromoberflächen aufgenommen, um das optische Erscheinungsbild und die morphologischen Eigenschaften der Schichten zu bewerten. Für das Niederfrequenz-Pulsregime wurden verschiedene Stadien des Schichtwachstums beobachtet, so dass Rückschlüsse auf die Keimbildung und das Wachstum von Chrom gezogen werden können. Die Ergebnisse der vorhergehenden Arbeit der Autoren über die Beziehungen von Farbe und Morphologie von galvanisch abgeschiedenen Chromschichten [12] wurden als Grundlage für die Interpretation der Ergebnisse herangezogen.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Probenvorbereitung

Als Substrate wurden polierte Messingbleche (Größe 5 x 7,5 cm<sup>2</sup>) verwendet. Die Bleche wurden mit einem handelsüblichen alkali-



# OBERFLÄCHEN

**Tab. 1: Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten zur Abscheidung von Glanznickel (ORION 4000, Kiesow Dr. Brinkmann GmbH & Co. KG) [26]**

Parameter	Zahlenwert
Nickel (Ni <sup>2+</sup> )	75 g/l (1,3 mol/l)
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	40 g/l (0,6 mol/l)
Borsäure (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	18 g/l (0,5 mol/l)
Nickelzusatz 520	15 ml/l
Nickelzusatz TR A	3 ml/l
pH-Wert	4,4
Temperatur	55 °C

schen Elektrolytreiniger (HSO Uni 1, Herbert Schmidt GmbH, Solingen) entfettet. Dazu wurde über einen Zeitraum von 4 min eine kathodische Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> angelegt. Als Anodenmaterial diente Edelstahl. Nach dem Entfetten wurden die Proben zur Aktivierung in 10-Vol.-%ige Schwefelsäure getaucht und mit 10 µm Nickel aus einem handelsüblichen hellen Nickelelektrolyten [26] beschichtet. In *Tabelle 1* sind die Kenndaten des Nickelelektrolyten aufgeführt. Als Anodenkörper wurde schwefeldepolarisiertes Nickel verwendet.

Die Abscheidung von Chrom erfolgte aus einem handelsüblichen Elektrolyten auf Basis von Chrom(III)sulfat (SAPHIR 2000, Kiesow Dr. Brinkmann GmbH & Co. KG) bei pH 3,2 und einer Temperatur von 55 °C [27]. Die Abscheidung erfolgte in einem Becherglas mit zwei parallel angeordneten Metalloxid-anoden (De Nora GreenChrome®). Während der Abscheidung wurden die Probenbleche parallel zu den Anoden mit einer Geschwindigkeit von 6 cm/s bewegt, um die Entfernung von anhaftenden Wasserstoffblasen von der Oberfläche zu unterstützen und den Massentransport zu erleichtern. Der gleiche Aufbau wurde sowohl für Abscheideversuche mit konstantem als auch mit gepulstem Strom verwendet. Für die Abscheidung mit Pulsstrom wurde ein BioLogic SP-150-Potentiostat mit VMP3B-20-Booster (20 A / 20 V) verwendet.

Die Chromabscheidung mittels Gleichstrom (DC) wurde bei 5 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt. Entsprechend dem praktisch anwendbaren Dickenspektrum von dekorativen Chromschichten [2] wurden etwa 500 nm als maximale Chromschichtdicke mit äquidistanten Zwischenschritten gewählt. Die Abscheidedauer wurde von 1 min bis 14 min variiert, entsprechend Schichtdicken von 40 nm bis 550 nm. Die Pulsabscheidungen wurden mit einer Pulsstromdichte von 5 A/dm<sup>2</sup> durchge-

führt. Bei höheren Stromdichten nimmt die Effizienz der Chromabscheidung aufgrund der Bildung von Chromhydroxiden in der Nähe der Elektrodenoberfläche schnell ab, so dass eine weitere Erhöhung der Pulsstromdichte nachteilig ist [28]. Es wurden zwei verschiedene Pulsvarianten verwendet. Für das Frequenzregime von 1 Hz wurde mit einer Einschaltzeit von 0,5 s und einer Ausschaltzeit von 0,5 s gearbeitet. Die Dauer der Beschichtung betrug 14 min. Die zweite, niederfrequente Pulsbeschichtung wurde mit einer Einschaltzeit von 15 s und einer Ausschaltzeit von 22,5 s durchgeführt. Die Abscheidungszeit wurde von 37,5 s (ein Puls) bis 15 min und 37,5 s (25 Pulse) variiert. Mit jeder gewählten Abscheidebedingung wurde eine Probe hergestellt.

## 2.2 Charakterisierung der Schichten

Die Farbmessungen wurden nach den Empfehlungen der International Commission on Illumination (CIE) [29] vorgenommen. Die Proben wurden mit sichtbarem Licht mit einem standardisierten D65-Spektrum bestrahlt. Das Spektrum des reflektierten Lichts wurde unter einem Winkel von 8° zur Senkrechten erfasst. Sowohl das gerichtete als auch das diffus reflektierte Licht wurden für die Analyse berücksichtigt. Es wurde ein Spektralphotometer CM-700d (Konica Minolta) mit einem Messfleck von 6 mm verwendet. Aus den gesammelten Spektraldaten wurden die Farbwerte im L\*a\*b\*-System gemäß den ASTM-Richtlinien abgeleitet [30]. Pro Probe wurden zwölf Positionen unter gleichen Bedingungen vermessen und die Durchschnittswerte für jede Probe berechnet. Die Dicke der Chromschichten wurde mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) (Gerät: Fischerskop XDV) bei einer Spannung von 50 kV, einem Messfleck von 3 mm und einer Messzeit von 30 s pro Position bestimmt. Es wurden die selben Proben wie für die Farbmessungen untersucht. Die Dickenwerte wurden für jede Probe aus neun, gleichmäßig über die Oberfläche verteilten Positionen ermittelt und daraus ein Durchschnittswert berechnet.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und elektronendispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurden mit einem SEM Hitachi S4800 mit Sekundärelektronendetektor bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV beziehungsweise 10 kV durchgeführt. Aus jeder Probe wurde ein Ausschnitt mit einer Fläche von etwa einem Quadratdezimeter für die Untersuchung mittels RfM entnommen.

**Tab. 2: Parameter der linearen Regression von L\*a\*b\* über der Schichtdicke (Regressionsgleichung  $y = ax + b$ ) für die bei Gleichstrom (5 A/dm<sup>2</sup>) abgechiedenen Schichten**

Kurve	a	b	R <sup>2</sup>
L*	-0,0030 ± 0,0005	83,5 ± 0,2	0,73
a*	0,00014 ± 0,00011	-0,71 ± 0,004	0,05
b*	0,0032 ± 0,0002	-0,51 ± 0,007	0,96

Korngröße und Porendurchmesser wurden aus den mikroskopischen Aufnahmen gewonnen.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Abscheidung mit Gleichstrom (DC)

Die Farbwerte L\*, a\* und b\* der mit Gleichstrom verchromten Proben sind in *Abbildung 1* gegen die Dicke der Chromschicht aufgetragen. Der Parameter L\* gibt die Helligkeit in einem Bereich von 0 (schwarz) bis 100 (weiß) an. a\* und b\* repräsentieren die Richtungen des Farbtons, wobei ein positiver Wert für a\* als rot, ein negativer Wert für a\* als grün, ein positiver Wert für b\* als gelb und ein negativer Wert für b\* als blaue Richtung des Farbtons zu sehen sind. Farblosigkeit entspricht a\* = b\* = 0. Für jeden Parameter wurde eine lineare Regression vorgenommen, um Tendenzen bei den Daten erkennen zu können (*Tab. 2*).

Das Verhältnis zwischen Farbe und Dicke entspricht qualitativ dem der früheren Arbeit der Autoren [12], das heißt mit abnehmender Dicke nimmt L\* ab und b\* zu. a\* hängt nur gering von der Dicke der Chromschicht ab, wie aus dem niedrigen Korrelationskoeffizienten (R<sup>2</sup> = 0,05) hervorgeht. Standardabweichungen liegen im erwarteten Bereich für die Farbmessung galvanisch abgeschiedener Chromschichten [10, 12].

**Lesen Sie weiter unter [womag-online.de](http://womag-online.de)**

WOMag-online-Abonnenten steht der gesamte Beitrag zum Download zur Verfügung. Die Inhalte der weiteren Abschnitte sind:

- Abscheidung mit 1 Hz Pulsfrequenz
- Wachstum der Chromschicht
- Pulsabscheidung mit niedriger Frequenz
- Kombination aus Gleichstrom- und Pulsstromabscheidung

Der Gesamtumfang des Beitrags beträgt etwa 7 Seiten mit 9 Abbildungen, 3 Tabellen und 30 Literaturhinweisen.