

Fachaufsatz

# Einfluss von Carbonsäuren auf die galvanische Abscheidung von Chrom aus dreiwertigen Elektrolyten

Ausschlaggebend für die Entwicklung eines trivalenten Hartchromelektrolyten ist die Reglementierung der EU (REACH, Verordnung (EG) Nr. 1907/2006), die Verwendung hexavalenter Chromverbindungen einzuschränken. Während die Substitution von Glanzchromverfahren durch dreiwertige Chrom-Elektrolyte möglich ist, ist der Ersatz sechswertiger Hartchromverfahren durch die umweltfreundlicheren und nicht kanzerogenen Cr(III)-Varianten herausfordernd.<sup>[1], [2]</sup>

Um einen Ersatz für hexavalente Chromelektrolyte zu finden, wurden Oxalsäure<sup>[3], [4]</sup>, Malonsäure, Äpfelsäure und Glykolsäure auf ihre Komplexbildung und Wirkung in Chrom-Elektrolyten auf Basis von Cr(III)-Sulfaten hin untersucht.<sup>[5], [6]</sup>

Die untersuchten Carbonsäuren- und Chrom-Lösungen wurden mit Leitsalz, Puffer und Netzmittel ergänzt und die resultierenden Elektrolyte hinsichtlich ihrer Abscheidungen untersucht. Die Elektrolyte zeigten in Hullzellenversuchen für hohe Carbonsäure-Konzentrationen eine hohe Schichtdicke und helle Farbe der Schicht (Abb. 1). Es zeigte sich, dass die höchsten Schichtdicken mit den oxalsäure- und malonsäurehaltigen Elektrolyten erzielt werden können (Tab. 1).

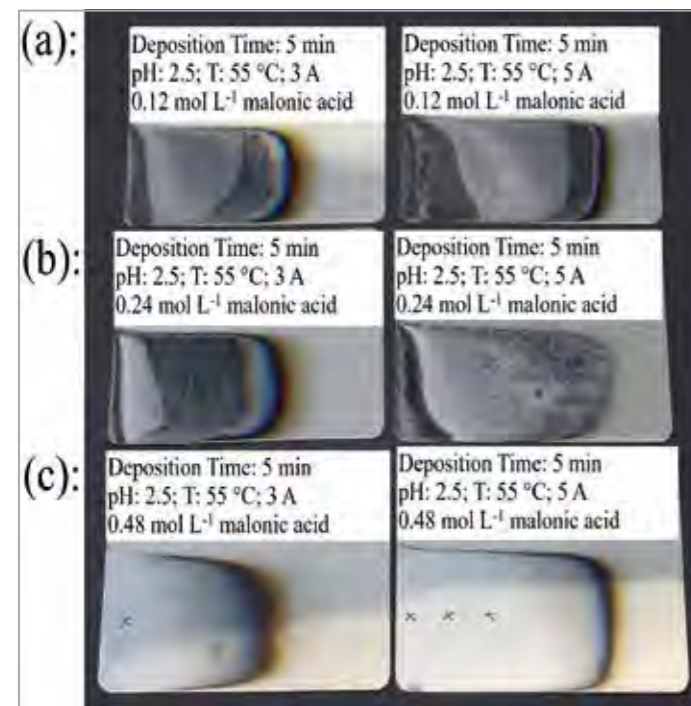


Abbildung 1: Mit dem Malonsäure-Elektrolyten beschichtete Hullzellenbleche. (a) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links); 0,12 mol l<sup>-1</sup> Malonsäure; (b) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links); 0,24 mol l<sup>-1</sup> Malonsäure; (c) pH 2,5; 5 A Zellstrom (rechts), 3 A Zellstrom (links); 0,48 mol l<sup>-1</sup> Malonsäure. Die Markierungen auf den Blechen zeigen die Punkte, an denen die Schichtdicken gemessen wurden.

Carbonsäuren	Schichtdicke d in µm	pH-Wert	L*	a*	b*
Malonsäure	2,79	2,50	83,34	-0,05	0,71
	1,96	3,00	83,05	-0,04	0,99
Oxalsäure	0,98	2,50	81,42	0,12	1,64
	0,43	3,00	78,63	0,06	1,66
Äpfelsäure	-	2,50	-	-	-
	0,11	3,00	78,05	0,51	2,42
Glykolsäure	0,25	2,50	78,10	0,43	1,63
	0,19	3,00	78,67	0,46	1,24

Tabelle 1: Schichtdicke und L\*a\*b-Farbwerte, abgeschieden aus dem Variante-1-Elektrolyten mit einer Säurekonzentration von 0,48 mol l<sup>-1</sup>. Der pH-Wert betrug 2,5 bzw. 3. Es wurde ein Strom von 5 A, für 5 min an die Zelle angelegt.

Die elektrochemischen Untersuchungen mittels Elektrochemischer-Quarz-Mikro-Waage (EQCM) und Zyclovoltammetrie (CV) bestätigten diese Ergebnisse.<sup>[7], [8], [9], [10], [11]</sup> Die durchschnittliche Stromausbeute des Elektrolyten mit Malonsäure ist mit einem Wert von 10,8 Prozent am höchsten (Abb. 2). Für die Elektrolyte mit Oxalsäure, Äpfelsäure und Glykolsäure wurden Stromausbeuten von 7,3 Prozent, 0,4 Prozent bzw. 1,6 Prozent ermittelt. Für den carbonsäurefreien Elektrolyten konnte keine Abscheidung nachgewiesen werden. Der Einsatz von Malonsäure oder Oxalsäure scheint am vielversprechendsten für die Entwicklung effizienter Chrom-Elektrolyte zu sein.<sup>[6]</sup>

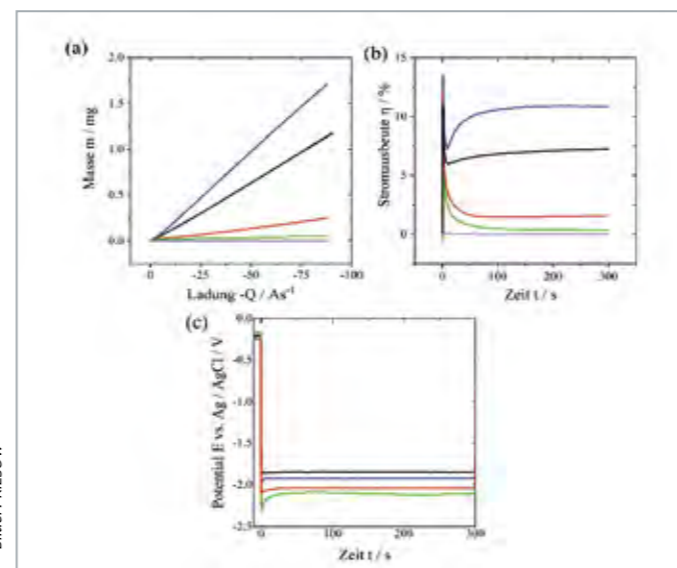


Abbildung 2: Abgeschiedene Masse als Funktion der geflossenen, elektrischen Ladung (a), Bestimmung der Stromausbeute der Elektrolyte (b) und gemessenes Potenzial gegenüber der Zeit (c) für die Elektrolyte mit Malonsäure (blau), Oxalsäure (schwarz), Äpfelsäure (grün), Glykolsäure (rot) und ohne Carbonsäure (violett)

	Stange	Beschichtungsdauer t in min	Schichtdicke		
			oben d in µm	mitte d in µm	unten d in µm
Malonsäure	g	20	17,5 ± 0,4	15 ± 0,5	16 ± 0,3
	8	5	2,4 ± 0,3	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1
	h	5	2,4 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1
	j	60	20,1 ± 0,4	17,0 ± 0,9	21,2 ± 1,2
	14	60	18,4 ± 0,4	17,7 ± 0,5	20,0 ± 0,8
	k	60	19,7 ± 0,7	16,8 ± 1,3	16,2 ± 1,2
Oxalsäure	m	5	0,9 ± 0,3	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,3
	n	5	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1
	o	20	4,0 ± 0,2	2,6 ± 0,1	3,9 ± 0,1
	p	20	1,9 ± 0,3	1,8 ± 0,2	3,6 ± 0,1
	q	60	8,5 ± 0,1	6,1 ± 0,4	5,4 ± 1,0
	r	120	14,2 ± 2,0	11,2 ± 0,5	10,6 ± 1,0

Tabelle 2: Mittlere Schichtdickenwerte für Chromschichten auf vernickelten Stahlstäben, abgeschieden aus den Elektrolyten mit einer Carbonsäure-Konzentration von 0,48 mol l<sup>-1</sup> bei 17 A dm<sup>-2</sup> und unterschiedlichen Beschichtungszeiten

Die Elektrolyte mit Oxalsäure und Malonsäure wurden auf ihre praktische Leistungsfähigkeit untersucht. Zur Musterbearbeitung wurden Stahlstangen verwendet. Aufgrund ihrer einfachen und einheitlichen Geometrie konnten sie gleichbleibend behandelt werden, wodurch eine gute Vergleichbarkeit gewährleistet war. Es zeigte sich, dass die Schichtdicke aus dem Oxalsäure-Elektrolyten bei gleichen Bedingungen deutlich geringer war, als aus dem malonsäurehaltigen Elektrolyten (Tab. 2).

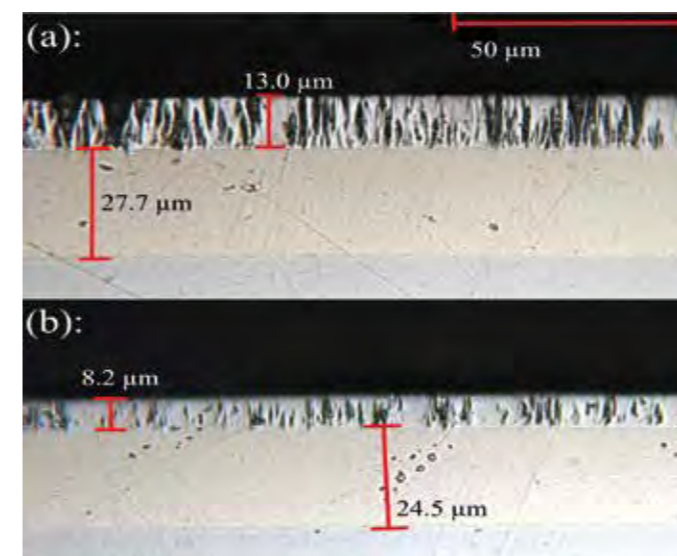


Abbildung 3: Optisches Bild der Querschnitte der mit Chrom beschichteten Proben (a) r, 120 min, 17 A dm<sup>-2</sup> und (b) q, 60 min, 17 A dm<sup>-2</sup> aus einem oxalsäurehaltigen Elektrolyten

Mittels Schlibfbild wurde gezeigt, dass die Schicht aus dem oxalsäurehaltigen Elektrolyten deutlich rissiger und strukturierter ist, was auf deutlich höhere innere Spannungen zurückgeführt werden kann (Abb. 3). Zusätzlich konnten abgelöste Partikel der Chromschicht im Elektrolyten nachgewiesen werden, was auf ein Abplatzen der Chromschicht hinweist.<sup>[6]</sup>

Die Schicht aus dem Malonsäure-Elektrolyten war im Vergleich dazu deutlich dichter, zeigte aber ebenfalls Risse und eine blumenkohlartige Oberfläche (Abb. 4).

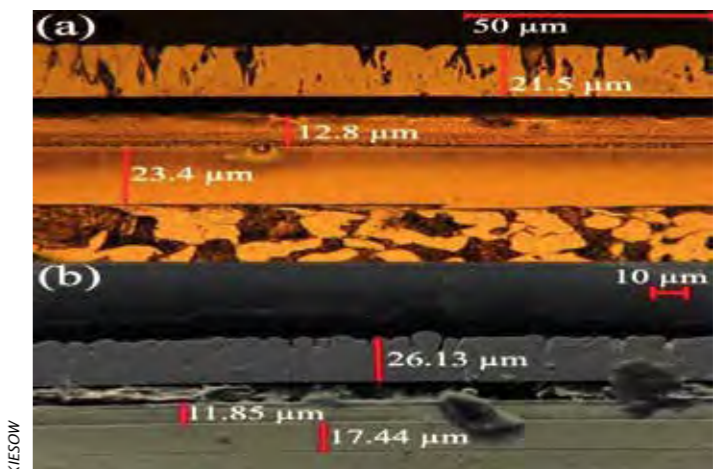
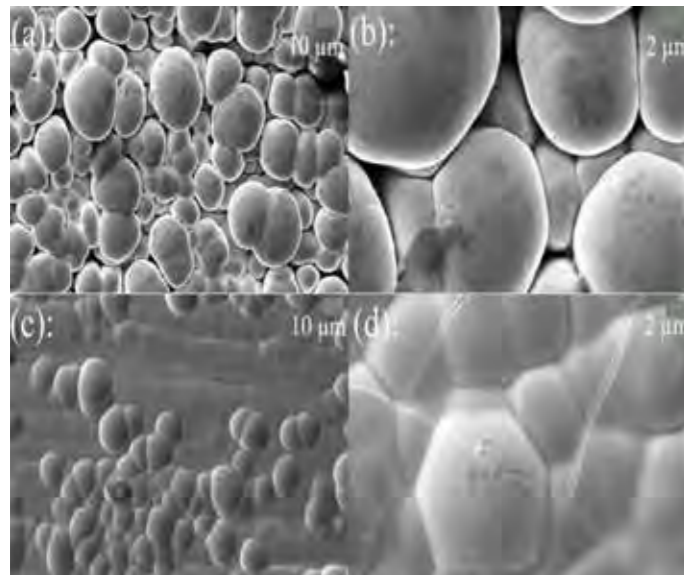


Abbildung 4: (a) Mikroskop-Aufnahme und (b) REM-Bild des Querschnitts der mit Chrom beschichteten Probe 14 mit Stromunterbrechung (60 min, 17 A dm<sup>-2</sup>), aus einem malonsäurehaltigen Elektrolyten. Durch das Anätzen des Schiffs werden die einzelnen Schichten besser unterscheidbar.

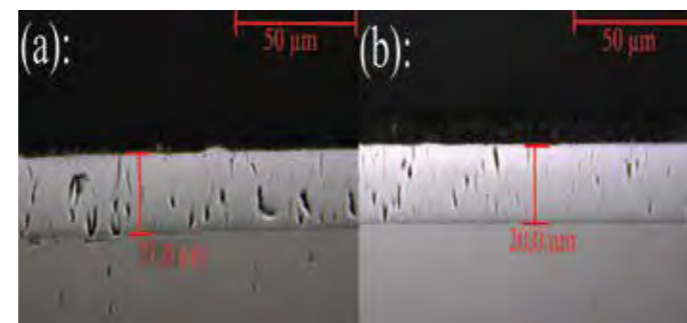
■■■ Im Lichtmikroskop und REM zeigte sich, dass das Kornwachstum deutlich dominanter ist als die Keimbildung, was zur beschriebenen Schichtstruktur führt. Durch eine einminütige Stromunterbrechung nach einer Beschichtungszeit von fünf Minuten ließ sich die Korngröße minimieren. Durch eine weitere Optimierung der Badpa-



**Abbildung 5:** REM-Aufnahmen von Chromschichten aus dem malonsäurehaltigen Elektrolyten, mit einer Beschichtungszeit von 5 h bei 17 A dm<sup>-2</sup>, ohne Stromunterbrechung (a und b) und einer Beschichtungszeit von 90 min bei 17 A dm<sup>-2</sup>, mit Stromunterbrechung (c und d)

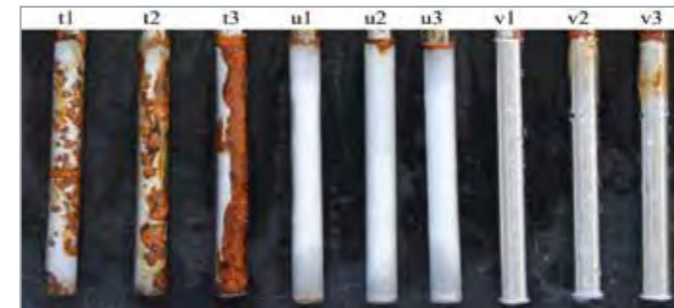
parameter konnten Schichtdicken von bis zu 85 µm erreicht werden, wobei der tropfenförmige Schichtaufbau weiterhin vorliegt (Abb. 5 a, b). Bei Schichtdicken von (25 ± 5) µm konnten dichte und glattere Abscheidungen hergestellt werden (Abb. 5 c, d).

Der Vergleich zwischen den Schichten aus einem trivalenten und denen aus einem kommerziellen hexavalenten Elektrolyten zeigte, dass die Schichten und deren Eigenschaften nahezu identisch sind in Bezug auf Aufbau (Abb. 6), Stromausbeute (20 Prozent) und Härte (900 bis 100 HV).<sup>[12], [13]</sup>



**Abbildung 6:** Querschliff von Proben, die in dem trivalenten, malonsäurehaltigen Elektrolyten mit Stromunterbrechung (a) und in einem hexavalenten Elektrolyten<sup>[13]</sup> (b) beschichtet wurden.

Allerdings konnte ein mit der Schicht aus dem hexavalenten Chrom-Elektrolyten vergleichbarer Korrosionsschutz mit den dreiwertig verchromten Schichten nur durch den Einsatz einer Nickelzwischen-schicht erreicht werden (Abb. 7).



**Abbildung 7:** Ergebnisse des Korrosionstests (DIN EN ISO 9227) nach 48 Stunden. Verglichen werden Muster, die nur dreiwertig verchromt wurden (t1 – t3), dreiwertig verchromte Muster, die vorher vernickelt wurden (u1 – u3) und sechswertig verchromte Muster (v1 – v3).

**Literatur**

- <sup>[1]</sup> T. Petry, R. Knowles, R. Meads, An analysis of the proposed REACH regulation, Regul. Toxicol. Pharmacol. 44 (1) (2006) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2005.07.007>.
- <sup>[2]</sup> V.K. Gupta, A.K. Shrivastava, N. Jain, Biosorption of Chromium(VI) From Aqueous solutions by green algae spirogyra species, Water Research 35 (17) (2001) 4079–4085. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00138-5).
- <sup>[3]</sup> K. Nagata, A. Umayahara, R. Tsuchiya, Formation Constants of Chromium (III)-Oxalato Complexes, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38 (7) (1965) 1059–1061. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1059>.
- <sup>[4]</sup> E.A. Werner, XXXII.—Researches on chrom -organic acids. Part II. Certain chromoxalates. Red series, J. Chem. Soc. Trans. 53 (0) (1888) 404–410.
- <sup>[5]</sup> L. Büker, R. Dickbreder, R. Böttcher, S. Sadowski, A. Bund, Investigation of The Reaction Kinetics of Chromium(III) Ions with Carboxylic Acids In Aqueous Solutions and The Associated Effects on Chromium Deposition, J. Electrochem. Soc. (2020). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd1f4>.
- <sup>[6]</sup> L. Büker, R. Böttcher, M. Leimbach, T. Hahne, R. Dickbreder, A. Bund, Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings, Electrochimica Acta 411 (2022) 140054. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140054>.

In weiteren Untersuchungen ist der Einsatz von größeren Volumina interessant. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit lediglich Muster mit einer einfachen Geometrie beschichtet. Es gilt zu testen, ob der Elektrolyt auch zur Beschichtung komplexer Geometrien geeignet ist. Obgleich hohe Schichtdicken erhalten werden konnten, ist der Einfluss der Stromunterbrechung auf diese Systeme noch genauer zu untersuchen, da es ein Ziel sein muss, auch porenfreie Schichten von etwa 100 µm Dicke abscheiden zu können.

Diese Arbeit ist in enger Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis „Elektrochemie und Galvanotechnik“ von Prof. Dr. Andreas Bund der TU Ilmenau entstanden.

Lisa Büker, M. Sc.,  
KIESOW OBERFLÄCHENCHEMIE GmbH & Co. KG