

SCHRIFTENREIHE GALVANOTECHNIK
UND OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Die galvanische Verchromung

Günther A. Lausmann
Jürgen N. Unruh

Zweite komplett überarbeitete Auflage
mit 247 Abbildungen und 66 Tabellen

Fachverlag für
• Oberflächentechnik – Galvanotechnik
• Produktion von Leiterplatten
und Systemen
(Baugruppenteknik)

EUGEN G.
LEUZE
VERLAG

104 JAHRE 1902 – 2006

BAD SAULGAU
GERMANY

Vorwort

Fachbücher können in dieser sich schnell bewegenden Zeit u.U. sehr bald ihre Aktualität verlieren.

Die erste Auflage von 1998 hat den Stand der Technik aus den 90er Jahren dargestellt. In der Zwischenzeit wurden mit den neuen Katalysatoren auf Basis von MSA industrielle Erfahrungen gesammelt, die nach dem aktuellen Stand beschrieben werden. Auch in Bezug auf abfallarme oder abfallfreie Anwendungen wurden Fortschritte erzielt.

Praxisnahe Anwendungsbeispiele werden in größerem Umfang als in der ersten Auflage beschrieben dargestellt. Der Umfang der Tabellen, die im praktischen Betrieb zur Verchromung benötigt werden, wurde erweitert.

Viele praktische Hinweise einschließlich der Untersuchung von Schadensursachen und Fehlerbeseitigung wurden überarbeitet und auf den neuesten Stand gebracht.

Die Funktion des Korrosionsschutzes durch Mikroporen in dekorativen Chromschichten auf Kunststoff wird nach neuesten Kenntnissen beschrieben. Ebenso die Testmethoden für Kurzzeittest. Der theoretische Teil wurde nahezu unverändert belassen.

Auf Grund der Chrom(VI)diskussionen wurden weitere aktuelle Recyclingtechniken beschrieben. Es soll hier noch einmal mit aller Deutlichkeit darauf hingewiesen werden, dass galvanisch abgeschiedenes Chrom im abgeschiedenen Zustand keine gesundheits-schädigenden Reaktionen hervorruft.

Auf vielseitigen Wunsch wird das Buch im *Leuze Verlag* auch in englischer Sprache erscheinen, da es kein aktuelles Fachbuch in englischer Sprache gibt. Einzelne Themen können von der deutschen Version abweichen.

Nach wie vor kann das Buch zur Entscheidungsfindung herangezogen werden, ob ein galvanischer Prozess im Vergleich zu anderen Technologien technische oder ökonomische Vorteile bietet.

Die Grundlagen und Informationen für die Forschung wurden ebenfalls ergänzt und aktualisiert. Umrechnungstabellen in nicht metrische Einheiten wurden eingeleitet. Schwefelmessungen wurden praxisgerecht überarbeitet.

1 Geschichte der Verchromung

Chrom ist erst seit ungefähr 200 Jahren bekannt. Trotzdem ist seine Geschichte mit einer Reihe interessanter Entwicklungen verbunden.

Im Jahre 1766 entdeckte *J.G. Lehmann* in der Nähe von Jekaterinenburg ein Mineral, das er auf Grund seiner Farbe und seines Bleigehaltes „Sibirisches Rotbleierz“ nannte. Heute wird dieses Erz auch als Krokotit bezeichnet. Dreißig Jahre lang stritten sich die Wissenschaftler um seine Zusammensetzung, bis es im Jahre 1797 schließlich *L.N. Vauquelin* gelang, das darin versteckte Metall darzustellen, wobei heute auf Grund von Kristallform und Farbe des damals erhaltenen Stoffes klar ist, dass *Vauquelin* zunächst Chromkarbid herstellte. Auch um den Namen „Chrom“, den Freunde *Vauquelins* vorschlugen, gab es zunächst Streit, weil *Vauquelin* selbst fand, dass das Chrom sich als Metall durch keine besondere Farbe auszeichnet. Auf die außerordentliche Farbigkeit seiner Verbindungen wies jedoch *Vauquelin* selbst als erster hin.

Die elektrolytische Chromabscheidung wurde ca. 50 Jahre nach der Entdeckung des Chroms in Angriff genommen. Als erster schlug *A.C. Becquerel* 1843 [1] vor, das Chrom aus gemischt zwei- und dreiwertigen Lösungen abzuscheiden. Sein Elektrochemiebuch war sicher verantwortlich dafür, dass sich sowohl die Arbeiten *Junots* [2 - 4] zu seinen Patenten, als auch das Interesse *Bunsens* [5] auf solche Lösungen richtete.

Der erste, der Chrom aus sechswertigen Lösungen abschied, war sicher *A. Geuther* [6]. Er verwendete Lösungen mit einem Gehalt von 50 g/l bis 143 g/l CrO_3 und stellte fest, dass die Chromsäure an der Kathode unter gleichzeitiger Wasserstoffabscheidung bis zum Metall reduziert wird. Diese Abscheidung gelang wahrscheinlich auf Grund einer unbeabsichtigten Verunreinigung der Lösungen mit Schwefelsäure. *Buff* [8; 9], der offensichtlich mit reinerem CrO_3 arbeitete, hielt deshalb die Ergebnisse von *Geuther* zunächst für falsch.

Interessant ist, dass die Wirksamkeit der Schwefelsäure im Prinzip schon damals bekannt war. So schreibt *Wiedemann* [7] unter Hinweis auch auf *Buff* [8] entsprechend der damaligen Vorstellung, dass an der Kathode zunächst Wasserstoff entstünde, der dann das Chrom reduziere: „Der Wasserstoff entweicht zum Theil an der negativen Elektrode, und zwar in um so größerer Menge, je dichter der Strom ist. Ein anderer Theil des Wasserstoffs wird zur Reduktion der Chromsäure verwendet. Ein Zusatz von Schwefelsäure vermehrt die auf diese Weise absorbierte Menge Wasserstoff.“

Ungeachtet dieser Kenntnis und der Kenntnis der wesentlichen Eigenschaften des Chroms ging die Entwicklung bis zur Jahrhundertwende praktisch nicht weiter. Trotz der Aussagen: „...äußerst hart und spröde...“, „...An der Luft und in Wasser ist es beständiger als Eisen...“ vermerkt *Meyers Konversationslexikon* im Band 4 seiner fünften Auflage 1897: „... es fin-

det selbst keine Anwendung in der Technik, aber viele seiner Verbindungen sind von großer Bedeutung.“ [10]

Mit der Entwicklung des aluminothermischen Verfahrens zur Chromherstellung durch *H. Goldschmidt* im Jahre 1898 begann kurz nach dem Erscheinen des eben zitierten Artikels der Siegeszug des Chroms als Stahlveredler. Aber auch die elektrolytische Abscheidung des Chroms machte um diese Zeit Fortschritte.

So meldeten *Placet* und *Bonnet* 1890 ihre Patente an, die sich auf die Abscheidung aus dreiwertigen Lösungen bezogen [11]. Ihre Patente von 1891 betrafen aber auch die Abscheidung aus Chromsäurelösungen.

Im Jahre 1899 veröffentlichte *Reese* seine Arbeit [13], in der er feststellte, dass reine Chromsäurelösung, die frei von Schwefelsäure Spuren ist, nicht zum Chrom reduziert wird. Erst ein Zusatz von Schwefelsäure bewirkte die Chromabscheidung. Wenig später bestätigten auch *Carveth* und *Curry* [14] die Ergebnisse der frühen Arbeiten von *Geuther* [6]. Das erste Buch zur elektrolytischen Chromabscheidung veröffentlichte *Le Blanc* 1902 [15].

Die ersten Patente mit brauchbaren Rezepturen sind die von *Salzer* aus den Jahren 1907 - 1909 [16 - 17]. In den folgenden Jahren arbeitete auch *Sargent* an der Verchromung, wie aus der Erwähnung verchromter Pyrometerröhren durch *Gillet* [20] hervorgeht. *Sargent* selbst berichtete über seine Arbeiten erst 1920 [21].

Interessant an *Sargents* Arbeit ist vor allem die Elektrolytzusammensetzung. Obwohl seine Arbeiten keinen praktischen Eingang in die Entwicklung fanden, offensichtlich vor allem wegen der von ihm angewendeten Arbeitsbedingungen von 20 °C und 10 A/dm², entspricht der von ihm vorgeschlagene Elektrolyt heutigen Vorstellungen von einem Elektrolyten mittlerer Konzentration. Er schlug einen Gehalt von 24,5 % Chromsäure(anhydrid) und 0,3 % Chromsulfat vor.

In der gleichen Zeit wie *Sargent* arbeiteten auch andere Forscher am Problem der Verchromung. So fand *Voisin*, der seine Ergebnisse schon 1910 veröffentlichte [18], dass ein Elektrolyt mit 260 g/l Chromsäureanhydrid mit etwas Schwefelsäure die besten Ergebnisse liefert, während aus schwefelsäurefreien Elektrolyten kein oder nur sehr wenig Chrom abgeschieden wird. 1911 erhielt *M. Baum* ein Patent [19], in dem er die Verwendung von 10 % Chrom(III)sulfat vorschlägt. Rechnet man die Sulfatmenge um, so erhält man einen Wert, der in etwa der Zusammensetzung des Kathodenfilmes entspricht, also einen Hochsulfat-Elektrolyten.

Die intensive technische Entwicklung der Verchromung begann mit einem 1920 von *E. Liebreich* erhaltenen Patent [23] zur Abscheidung aus Chromsäure, in dem der Erfinder auf vier Äste der Strom-Spannungs-Kurve aufmerksam macht. Zu diesem Patent meldete *Liebreich* 1921 ein Zusatzpatent [24] an, in dem er angab, dass das Chromsäureanhydrid enthaltende Bad seine besten Ergebnisse liefert, wenn der Elektrolyt 2 - 4 % Schwefelsäure, bezogen auf den Chromsäureanhydridgehalt, enthält. Dieses Patent wurde sofort praktisch genutzt, wie aus einer Mitteilung von *W. Pfanhauser* [25] hervorgeht. Interessant ist, dass dabei schon eine Vielzahl von Anwendungen für das Verfahren angegeben wurde, während in *Pfanhausers* nur ein Jahr vorher (1926) in der sechsten Auflage erschienenem Buch [26] wie in dessen fünfter Auflage von 1910 [27] nur die Ergebnisse der *Salzerschen Arbeiten* erwähnt sind. Im Nachtrag zur sechsten Auflage seines Buches hat *Pfanhauser*

jedoch ergänzt, dass *Liebreich* sehr umfangreiche Arbeiten zur Verchromung ausgeführt hat [26]. Im Jahre 1921 wurde auch *G. Grube* ein Chrompatent bestätigt [33], in welchem er den Sulfatzusatz über Chromsulfat realisiert.

1922 kann als das Jahr der stürmischen Einführung der Verchromung in die Praxis angesehen werden. Sie hat sich extrem schnell und umfangreich im Alltag durchgesetzt.

Hat ein Produktionsverfahren eine bestimmte Reife erlangt, so dass es kurz vor seiner technischen Realisierung steht bzw. seine technische Realisierung gerade beginnt, so greifen häufig eine Vielzahl von Forschern das Thema auf und erreichen auch bestimmte Lösungen. Die natürliche Folge ist in der Regel ein Prioritätsstreit. Diese Entwicklung war auch für die technische Verchromung seit etwa 1920 typisch. Neben *Liebreich* arbeiteten eine ganze Reihe anderer Forscher an der Verchromung.

In Deutschland waren das vor allem *E. Müller* und *G. Grube*, aber auch *W. Würker* [34] und *W. Pfanhauser*. In den USA ist die Entwicklung vor allem mit den Namen *K.W. Schwartz*, *C.G. Fink* und *C.H. Eldridge* sowie *M.J. Udy* verbunden.

Die aus den Arbeiten *Liebreichs* und *Finks* hervorgegangenen Patente führten in den Jahren 1926 bis 1932 zu umfangreichen Patentprozessen. So war *Liebreich* bezüglich des Schwefelsäuregehaltes 1924 ein Verhältniswert zur Chromsäure von maximal 1,2 % patentiert worden [35]. Ein gutes Jahr später wurden *Fink* in den USA 0,3 - 2,0 % bestätigt [41]. Dieses Patent baute auf einer zurückgezogenen, kurz nach der *Liebreichschen* eingereichten Anmeldung [37] auf. Mit diesen „Ansäuerungspatenten“ war die erste technische Entwicklungsstufe der dekorativen und der Hartverchromung abgeschlossen.

Auf Grund des breiten, sich entwickelnden Marktes, wie er sich schon in der Mitteilung *Pfanhausers* [25] angedeutet hatte, und der Erkenntnis, dass ein ewiger Patentstreit nur zu wirtschaftlichen und zeitlichen Verlusten führt, wurden die Streitigkeiten innerhalb von Deutschland im Jahre 1928 mit der Gründung der *Chrominteressen-Gemeinschaft (CIG)* beigelegt. Die wesentlichen Ziele der Interessengemeinschaft waren:

- die Einführung des Hartverchromungsverfahrens auf möglichst breiter Basis;
- die Patente und Schutzrechte gegenseitig auszutauschen;
- das Verfahren wirtschaftlich und praktisch zu fördern und
- die gewonnenen Ergebnisse gemeinschaftlich zu verwerten.

Die *Chrominteressen-Gemeinschaft*, der folgende Firmen angehörten,

- *Electro-Chrom Ges. m. b. H. Berlin*
- *Langbein-Pfanhauser Werke AG Leipzig*
- *Siemens & Halske AG Berlin*
- *Chrom-Industrie Max Wommer Leipzig*

bestand bis zu ihrer Auflösung durch die Alliierten 1945.

In den USA begann die Entwicklung zur Einführung der Verchromung mit der Arbeit von *K.W. Schwartz* [36], einem Schüler von *C.G. Fink*, im Jahre 1923. *Schwartz* erhielt gute Ergebnisse mit chromsulfathaltigen Elektrolyten, so wie sie *Grube* auch schon zwei Jahre vorher angemeldet hatte. *Schwartzs* Arbeiten wurden von *C.H. Eldridge* fortgesetzt, der in den USA das grundlegende Patent mit *C.G. Fink* am 26.8. 1924 anmeldete [37]. Diese

Anmeldung wurde 1925 präzisiert [38]. In einer Anmeldung von 1925 wurde auch der Glanzbereich der Chromabscheidung beschrieben [39].

Bemerkenswert ist ein Ergebnis des Patentstreites in den USA. *M.J. Udy* [42, 43] hatte sein Patent am 17.6.1924 angemeldet, also sogar noch vor *Liebreichs* Anmeldung; *C.G. Fink* seines dagegen erst am 26.8.1924. Trotzdem erkannte das US-amerikanische Patentgericht *Fink* die Priorität zu.

In Großbritannien arbeitete in der hier besprochenen Zeit *R.J. Fletcher* an der Verchromung [44].

In diesen frühen Jahren der Entwicklung der Verchromung wurde aber nicht nur die Schwefelsäure als Katalysator untersucht. Schon 1924 erforschte *E. Heimbüchen* [40] die Wirksamkeit der Flusssäure bzw. der Fluoride. Diesen Ergebnissen schlossen sich 1928 Untersuchungen zur Wirksamkeit der Fluorosilikate an [45].

Bezüglich der Untersuchungen der Arbeitsbedingungen und der Theorie der Abscheidung haben sich neben *E. Liebreich* vor allem *E. Müller* [28], *G. Grube* [33], *W. Würker* [34] und in Amerika *W. Blum*, *G.B. Hogaboom* und *C.G. Fink* [41] große Verdienste erworben.

E. Liebreich stellte fest, dass bei der Abscheidung mehrere Vorgänge ablaufen müssen, da er fand, dass die Zersetzungsspannungskurve aus vier Ästen bestand [23, 29], d.h. drei Knickpunkte erkennen ließ (*Abb. I.1*).

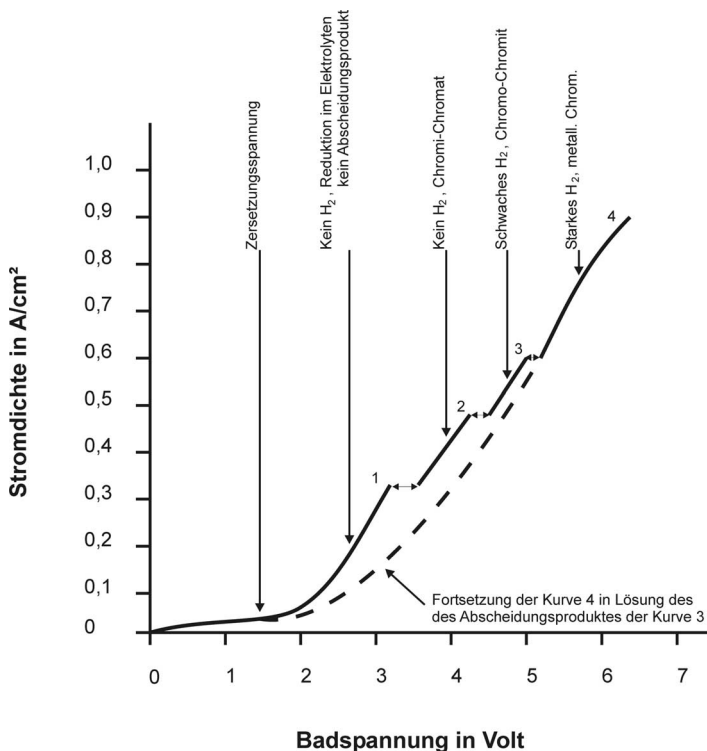


Abb. 1.1 Stromdichte-Badspannungskurve nach Liebreich

2 Die elektrolytische Chromabscheidung

2.1 Prinzip der Abscheidung

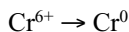
Die Diskussion um den Abscheidungsmechanismus des Chroms zieht sich vom Beginn der Untersuchungen bis in unsere Tage hin. Schon *Liebreich* hat festgestellt, dass die Stromdichte-Potentialkurve der Abscheidung des Chroms aus seinen sechswertigen Lösungen vier Bereiche ausweist. Er leitete daraus einen mehrstufigen Abscheidungsmechanismus ab (siehe *Kap. 1*). Er nahm an, dass die Abscheidung über die folgenden Wertigkeitsstufen verläuft:



Schon *Geuther* bemerkte an der Kathode eine verstärkte Braunfärbung. *E. Müller*, der sich verstärkt mit diesem Phänomen beschäftigte, nahm für den sich bildenden Kathodenfilm die folgende Reaktionsgleichung an.



E. Müller war auch der erste Vertreter der Theorie der direkten Abscheidung des Chroms aus dem sechswertigen Zustand, d.h.



Die Diskussion der beiden Theorien hat sich bis heute fortgesetzt. Bevor die Diskussion dargestellt wird, hier noch einige grundsätzliche Überlegungen zum Problem.

Summenreaktion

Die oft angegebenen Summenreaktionen der Abscheidung aus dem Chromat, dem Dichromat oder dem Trichromat sind nur zur globalen Beschreibung des Vorganges geeignet. Als Einzelreaktion sind sie physikalisch unmöglich, weil zu ihrem Ablauf sehr viele Teilchen gleichzeitig zusammenstoßen müssten. Schon aus diesem ganz einfachen Grund muss man Teilschritte der Gesamtreaktion erwarten. Diese Teilschritte lassen sich teilweise vorausbestimmen, wenn man vom natürlichen Verhalten des Chroms ausgeht. Gesichtspunkte dazu sind u.a. die Art der vorkommenden Minerale, Reaktionen des betreffenden Metalls, hier Chrom, auf anderen Gebieten der Chemie usw. Für die Abscheidung des Chroms aus dem sechswertigen Zustand sind das vor allem die Reaktionen des Chromsäureanhydrids zu dreiwertigen Verbindungen.

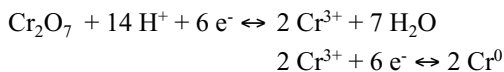
Vorkommen des Chroms

In der Natur sind die Minerale bei ihrer Bildung vielfältigen Einflüssen ausgesetzt. Infolgedessen bilden sich in der Regel nur die Verbindungen mit den stabilsten Wertigkeitsstufen.

Chrom kommt in folgenden Mineralien vor:

Mineral	Trivialname	Bestandteilformel	Formel	Wertigkeit des Chroms
Chromit	Chrom Eisenstein	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	FeCr_2O_4	3
Krokoit	Rotbleierz	$\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$	PbCrO_4	6

In den natürlichen Vorkommen haben sich demnach sechs- und dreiwertige Verbindungen durchgesetzt. Daher sollte man erwarten, dass bei der Abscheidung von Chrom aus Chromsäure dreiwertige Chromverbindungen als stabile Zwischenstufe auftreten. Dass das auch tatsächlich der Fall ist, lässt sich daraus ableiten, dass sich im Elektrolyten mit der Galvanisierzeit Chrom(III)verbindungen bis zu einem bestimmten Grad anreichern. Eine erste Unterteilung der Gesamtreaktion kann somit folgendermaßen aussehen:



Von der Anzahl der reagierenden Teilchen her kann die erste der genannten Reaktionen auch nur eine Summenreaktion sein.

Reaktionen des Chromsäureanhydrids mit Wasser

Chromsäureanhydrid kann je nach Konzentration und pH-Wert unterschiedliche Reaktionsprodukte mit Wasser bilden:

$\text{H}_2\text{O} + 1 \text{CrO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$	gelb
$\text{H}_2\text{O} + 2 \text{CrO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	orange
$\text{H}_2\text{O} + 3 \text{CrO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$	rot
$\text{H}_2\text{O} + 4 \text{CrO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$	hochrot
$\text{H}_2\text{O} + n \text{CrO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{(3n+1)}$	dunkelrot
$n \text{CrO}_3 \leftrightarrow (\text{CrO}_3)_n$	intensiv rot, polymer

Mit zunehmender Konzentration an Chromsäureanhydrid im Elektrolyten findet also eine zunehmende Kondensation des Chromats statt. Die Elektrolytfarbe ändert sich in Richtung eines dunklen Rot.

Das Chromatmolekül bzw. -anion ist ein Tetraeder, an dessen vier Ecken sich jeweils ein Sauerstoffatom befindet. Das Chromatom sitzt im Schwerpunkt des Tetraeders (*Abb. 2.1*). Bei der Kondensation zu Polychromaten treten die Chromatokaeder jeweils versetzt aneinander. Das Sauerstoffatom an der Bindungsstelle gehört dann jeweils beiden Tetraedern an (*Abb. 2.2*).

Ähnlich wie bei steigender Konzentration sind die Verhältnisse mit sinkendem pH-Wert. In Abhängigkeit vom pH-Wert sind folgende Verbindungen stabil:

pH	stabile Verbindung
> 7	CrO_4
2 - 6	HCrO_4 ; Cr_2O_7
< 1	$\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$

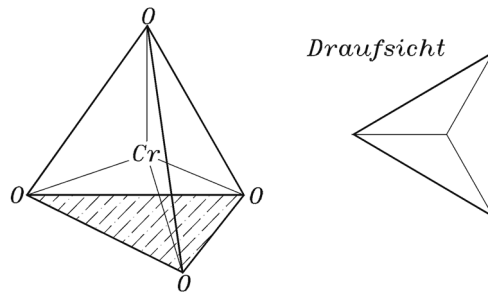
Chromat-Tetraeder

Abb. 2.1: Struktur des Chromatmoleküls

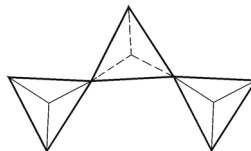
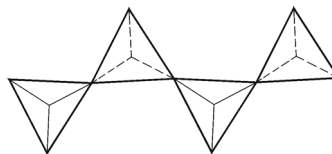
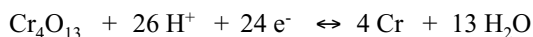
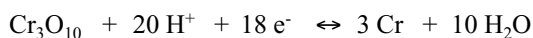
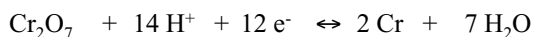
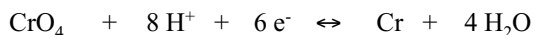
Chromat*Dichromat**Trichromat**Tetrachromat*

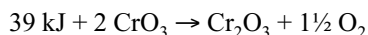
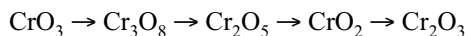
Abb. 2.2: Molekularer Aufbau kondensierter Chromate

An der Elektrolytfarbe kann man erkennen, dass immer Polychromate in diesem vorliegen. Die Reaktion muss demnach aus einem Polychromat (Tri- oder Tetrachromat) heraus ablaufen oder es muss vorgelagerte Zwischenschritte zur schrittweisen Einstellung des Gleichgewichtes vom Polychromat in Richtung zum Chromat geben. Als Gesamtreaktion sind also folgende Gleichungen denkbar:



Thermische Zersetzung von Chromsäureanhydrid

Chrom(VI)oxid schmilzt bei 198 °C und zersetzt sich bei ca. 250 °C in folgenden Stufen [17; 18]



Die Verbindungen Cr_3O_8 und Cr_2O_5 sind rein erhältlich, wenn man den Abbau des CrO_3 in Sauerstoffatmosphäre bei entsprechenden Drücken durchführt. Dass nur die aufgeführten Zwischenstufen bei der thermischen Zersetzung auftreten, konnte röntgenometrisch nachgewiesen werden (R. Ward 1952) [18].

Bei der Verbindung Cr_3O_8 handelt es sich um eine Zwischenverbindung (intermediäres Oxid) [18], das man auch in der Form $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_5$ darstellen kann. D.h. bei dieser Verbindung ist das sechswertige Chrom nur zum Teil zum fünfwertigen reduziert.

Das nach dem fünfwertigen Chrom auftretende Chrom(IV)oxid CrO_2 ist aus der Unterhaltungsindustrie bekannt, wo es in Form der „Chromoxiddkassetten“ eingesetzt wird.

Wenn die genannten Zwischenverbindungen bei der thermischen Zersetzung des Chromsäureanhydrids auftreten und dabei noch so stabil sind, dass sie als selbständige Stoffe erhältlich sind, ist zu erwarten, dass sie auch bei der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus dem sechswertigen Zustand auftreten. An dieser Stelle gibt es somit noch Forschungsbedarf zur Aufklärung des Abscheidungsmechanismus des Chroms.

Stellt man die Chromverbindungen als Oxide dar, so lässt sich, ausgehend vom Trichromat, ein sechsstufiger Ablauf der kathodischen Reaktion mit aus anderen Reaktionen nachweislichen Verbindungen formulieren:

Stufe	Reaktion	Wertigkeit
1	$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}_3\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O}$	VI→V,VI
2	$2 \text{Cr}_3\text{O}_8 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 3 \text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	VI,V→V
3	$\text{Cr}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{CrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	V→IV
4	$2 \text{CrO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	IV→III
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{CrO} + \text{H}_2\text{O}$	III→II
6	$\text{CrO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$	II→0
Gesamt	$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + 20 \text{H}^+ + 18 \text{e}^- \leftrightarrow 3 \text{Cr} + 10 \text{H}_2\text{O}$	VI→0

Die Wahrscheinlichkeit solcher Teilreaktionen ist wesentlich höher, als die der formulierten Gesamtreaktionen, da an ihnen maximal fünf Teilchen teilnehmen, wenn man von den Elektronen absieht.

3 Die Glanzverchromung

Unsachgemäße Glanzverchromung hat den Ruf der Galvanotechnik in vergangener Zeit z.T. erheblich geschädigt. Die Gründe dafür sind vielfältig. In der Zwischenzeit ist ein Wandel vor allem in der Industrie insofern eingetreten, als man dort eigene Spezifikationen erstellt hat, die die Glanzchromschichten definieren. Man kann heute eigentlich nicht mehr von Glanzchrom reden, sondern man muss sagen, dass das Glanzchrom eine funktionelle Schicht mit einem Glanzeffekt darstellt.

Grundsätzlich muss davon ausgegangen werden, dass eine undefinierte Glanzchromschicht keine korrosionsschützende Wirkung erzielt. Aus diesem Grunde sind die üblichen selbstangesetzten Elektrolyte und auch dreiwertige Chromelektrolyte nur für minderwertige Teile bzw. für Teile, die keinerlei höherer Beanspruchung unterliegen, einzusetzen.

Weiterhin muss gesagt werden, dass ohne eine ausreichende Vorbehandlung oder Aufbringung einer geeigneten Unterschicht keine definierbaren Schutzeigenschaften erzielt werden können.

3.1 Grundwerkstoffe und Zwischenschichten

Grundsätzlich können nahezu alle üblichen metallischen Werkstoffe und auch viele Kunststoffe verchromt werden. Meist werden aus Korrosionsschutz- und dekorativen Gründen andere Schichten, vorzugsweise Nickelschichten, unter den Chromschichten abgeschieden. Direkt verchromt werden gelegentlich Zinklegierungen, Messing, Stahl und relativ am häufigsten Edelstahl. Die üblichen Nickelschichten können bei minder korrosionsbeanspruchten Oberflächen, wie für Möbelteile usw., mit Einfach-Nickelschichten versehen werden. Die darauf abgeschiedene Chromschicht sollte jedoch aus Verschleißgründen relativ dick sein (1 μm).

Dort, wo Korrosionsschutz verlangt wird, sind auf jeden Fall Doppelnickelschichten mit einer Mindestschichtstärke von 25 μm notwendig. Die Verteilung der Nickelschichten ist 2/3 Halbglanzschicht, 1/3 Glanzschicht. Eine Potentialdifferenz von minimal 120 mV zwischen beiden Schichten ergibt die Grundvoraussetzung für eine gute Korrosionsbeständigkeit. Der Korrosionsmechanismus der Nickelschichten ist im *Kapitel 3.4.1* detailliert beschrieben. Wir wollen nur soweit darauf eingehen, dass die Halbglanzschichten üblicherweise säulenförmige Kristallstruktur aufweisen, während die Glanznickelschichten rhythmisch-lamellar abgeschieden werden. Der Korrosionsverlauf ist dann so, dass die Korrosion relativ schnell in der Glanznickelschicht verläuft, während die Halbglanzschicht eine Barriere bildet und ab der Halbglanzschicht die Korrosion horizontal ver-

läuft. Die Steuerung der Korrosionsgeschwindigkeit erfolgt über die Anzahl der Risse und die Größe der Risse oder Poren in der Chromschicht.

Die Nickelschichten müssen sehr aktiv sein. Speziell bei hoch einebnenden oder schnell glanzbildenden Elektrolyten treten häufig passive Oberflächen auf, die sich sehr schwer verchromen lassen.

In den *Tabellen 3.1* und *3.2* sind direkt verchrombare Grundmaterialien und solche, die eine Zwischenschicht benötigen, aufgeführt. Nähere Angaben findet man im *Gmelin* [1] und bei *Machu* [2].

Tabelle 3.1: Direkt verchrombare Grundmaterialien

<i>Grundmaterial</i>	<i>Bemerkung</i>
Alpaka	direkt möglich
Aluminium	– Direktverchromung mit speziellen Stromformen
Antimon	aus essigsäurehaltigen Elektrolyten direkt möglich – als Zwischenschicht geeignet
Blei	– Halbglanzschicht aus acetathaltigen Elektrolyten möglich – Abscheidung bei gleichen Stromdichten, wie auf Cu, Ni
Cadmium	– aus Tetrachromatelektrolyten möglich – als Zwischenschicht nicht geeignet
Chrom	– Aktivierung, u.U. durch anodische Schaltung – aus mischsauren Elektrolyten
Cobalt	als Zwischenschicht geeignet
Eisen	– geringe Stromausbeute zu Abscheidungsbeginn – Brüchigkeit bei zu hartem Stahl – Zwischenschicht aus kohlenstoffarmem Eisen verbessert die Haftung
Gusseisen	Wasserstoffabscheidung an Graphiteinschlüssen
Kupfer	– Kupfer wird in Standardelektrolyten angeätzt – höhere Stromdichten als bei Ni und Stahl anwenden – als Zwischenschicht geeignet (auf Wasserstofffreiheit achten)
Messing	– Messing wird in Standardelektrolyten angeätzt – Direktverchromung aus sulfonsäurehaltigen und Tetrachromatelektrolyten möglich – als Zwischenschicht in Schichtsystemen (mit Nickel) geeignet
Molybdän	problemlos
Nickel	gebräuchlichste Zwischenschicht
Platin	hohe Stromdichten notwendig
Quecksilber	als streufähigkeitserhöhende Zwischenschicht geeignet
Silber	als streufähigkeitserhöhende Zwischenschicht geeignet
Titan	aus sulfathaltigen Elektrolyten möglich
Wolfram	problemlos möglich
Zink	– Legierungsbildung zwischen Chrom und Zink (dünne Schichten verschwinden, dickere werden dunkel fleckig oder blättern ab) – Direktverchromung aus ätzfreien Elektrolyten möglich
Zinn	– als korrosionsschützende Zwischenschicht allein oder in Schichtsystemen geeignet – aus acetathaltigen Elektrolyten möglich

Tabelle 3.2: Grundmaterialien, die eine Zwischenschicht vor dem Verchromen benötigen

<i>Grundmaterial</i>	<i>Zwischenschichten</i>
Alpaka	Ni
Aluminium	Ni
	Cu
	Zn*/Cu/Ni
	Cu/Ni
	Zn*/Ni
	Zn*/Cu
	Zn*/Ni/Cu(sauer)/Ni
Blei	Hg/Messing/Ni
Bronze	Ni
	Cu
	Sn
C-reiches Eisen	Armco-Fe
Gusseisen	Cu/Ni
Kohle, Graphit	Cu
Kupfer	Ni
Messing	Ni
	Cu
	Sn
Silber	Ni
Stahl	Cu/Ni
	Ni
	Cu
	Sn-Cu-Zn-Leg.
Zink	Ni
	Cu
	Cu/Ni
Zinkdruckguss	Cu/Ni
	Messing/Ni
	Ni/Cu(sauer)/Ni
	Cu(Rochellesalzelektrolyt)
Zinn	Cu

Falls nicht ausdrücklich vermerkt, ist cyanid. Cu gemeint.

Zn* meint Zinkatschichten aus Zn oder besser ZnFe

Das Auftreten verschiedener Grundmaterialien in beiden Tabellen rührt daher, dass sich bestimmte Grundmaterialien in sulfatsauren Elektrolyten nicht oder nur schlecht verchromen lassen, während sie in anderen Elektrolyttypen, wie dem Tetrachromatelektrolyten oder den sog. ätzfreien, mischsauren Elektrolyten relativ problemlos verchromt werden können.

Literatur zu Kapitel 3.1:

- [1] Gmelin-Inst. Hrsg.; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Nr. 52, Chrom Teil A, Lief. 2, Verl. Chemie, Weinheim, 1963, S. 137
- [2] Machu, W.; Moderne Galvanotechnik, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr, 1954

3.2 Vorbehandlung vor der Verchromung

Die mechanischen Vorbereitungen sollen nur kurz beschrieben werden.

Es ist zwar durchaus möglich, dass auf ordentlich abgepresste Teile eine Schicht, die sowohl optisch gut aussieht als auch gut korrosionsbeständig ist, abgeschieden werden kann; jedoch wird in den meisten Fällen ein mechanischer oder chemischer Vorbehandlungsvorgang vorgeschaltet. Je feiner die Vorbehandlung, desto geringere Anforderungen werden an die Einebnungseigenschaften des Nickelelektrolyten, der die Zwischenschicht liefert, gestellt. Man wird dabei immer einen Kompromiss in bezug auf die Wirtschaftlichkeit und die zu erzielende Oberfläche schließen müssen.

Messingteile werden üblicherweise poliert, ebenso Edelstahlteile. Stahlmöbel werden teilweise schon vorgeschliffen verarbeitet und müssen dann noch einer feinen Nacharbeit unterzogen werden. In erster Linie werden Schweißstellen verputzt und eine nachträgliche Politur, meist mit Sisal-Scheiben, vorgenommen. Moderne Nickelelektrolyte können auch relativ starke Schleifriefen einebnen. Auch hier ist es wieder eine Frage der Wirtschaftlichkeit, auf welche Art und Weise man Qualität erzielen will. Stark einebnende Nickelelektrolyte sind auf jeden Fall teurer zu fahren und auch schwieriger zu führen. Auch auf die Verchrombarkeit der Nickelschichten aus solchen Elektrolyten muss geachtet werden.

Vernickelte Teile können nach guter Zwischenspülung normalerweise direkt in den Chromelektrolyten eingefahren werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Spülstationen ausreichend sind, um keine Verschleppungen in den Chromelektrolyten zu verursachen.

Andererseits ist auch darauf zu achten, dass die Spülvorgänge nicht zu lange dauern. Nickel passiviert sonst in dieser Phase. Außerdem muss beachtet werden, dass z.B. bei Verwendung von Ionenaustauschern nicht mit zu sauberem Wasser gefahren wird, da die Nickelschicht unter diesen Bedingungen relativ schnell passiviert.

Passive Nickelschichten können bis zu einem gewissen Grad durch eine Vortauchung vor den Chromelektrolyten aktiviert werden. Auch die Art der Chromelektrolyte bzw. die verwendeten Katalysatoren haben einen Einfluss auf die Aktivierung der Nickelschichten. Als Aktivierung kann verdünnter Chromelektrolyt oder die Sparspüle verwendet werden. Es gibt auch andere käufliche Aktivierungen.

Entfettung

Grobe Verunreinigungen durch Schleif- und Polierablagerungen wurden bisher üblicherweise in Lösungsmitteln entfernt. Da man sich in der Metallindustrie sehr stark bemüht, Chlorkohlenwasserstoffe und ähnliche Produkte aus dem Verkehr zu ziehen, wurden die chemischen und elektrolytischen Entfettungen soweit verbessert, dass man heute ohne weiteres ohne Lösungsmittel auskommen kann. Eine typische Vorbehandlung für direkt zu verchromende Teile, die vorher poliert wurden, sieht folgendermaßen aus:

1. Abkochentfettung
2. Elektrolytische Entfettung
3. Warmspülen