

# Abscheidung technischer Chromschichten aus Chrom3+

Jens Bohnet

# Hartchromtagung am Fraunhofer IPA

Von Dipl. Ing. Jens Bohnet

## "Abscheiden technischer Chromschichten aus Chrom(III)"



TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

### Inhalt

- Die Abscheidung von metallischen Chromschichten aus Chrom(III)- und Chrom(VI)-Elektrolyten.
- Marktstudie zu den aktuell am Markt verfügbaren Chromelektrolyten.
- Technischer Stand der galvanischen Chromabscheidung aus Chrom(III).
- Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung.
- Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten.
- Bau einer Versuchsgalvanik und Prüfung der Ergebnisse.
- Zusammenfassung und Ausblick

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

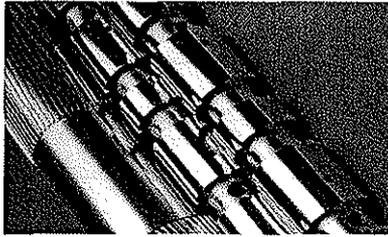
Fraunhofer  
IPA

## Unterscheidung in die Glanzverchromung und die technische Verchromung

Die Abscheidung von metallischen Chromschichten aus Chrom(III)- und Chrom(VI)-Elektrolyten

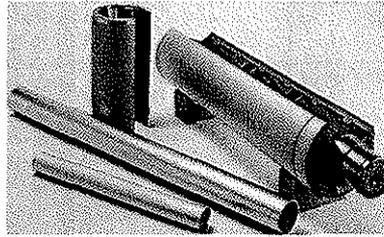
### ■ Glanzverchromung

- Schichtdicken von 0,3 µm bis maximal 2 µm.
- Kein nennenswerter Verschleiß- oder Korrosionsschutz.
- Dekorative Anwendung auf Badarmaturen, Zierleisten oder Kunststoffoberflächen.



### ■ Technische Verchromung

- Schichtdicken größer als 2 µm.
- Guter Korrosionsschutz bei größeren Schichtdicken.
- Hoher Verschleißwiderstand.
- Anwendung bei Stahlgusskokillen, Walzen in Walzwerken, Zylinderstangen und in der Druck- und Papierindustrie.



Quelle: [DETTNER 66], [LAUSMANN 06] und [GAIDA 96]  
Bilder: [Topocrom AG 2005]

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Unterteilung in Chrom(III)- und Chrom(VI)-Elektrolyten

Die Abscheidung von metallischen Chromschichten aus Chrom(III)- und Chrom(VI)-Elektrolyten

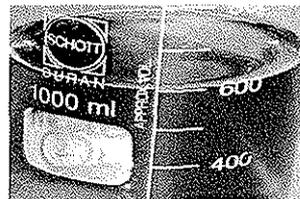
### ■ Chrom(VI)-Elektrolyte

- Diese Substanz führt bei Kontakt mit der Haut oder dem Körper zu Krebs, schweren körperlichen Beeinträchtigungen und zu Erbgutschäden.
- Niedriger Wirkungsgrad von ca. 20%.
- In der Anlagentechnik müssen teure Werkstoffe eingesetzt werden.



### ■ Chrom(III)-Elektrolyte

- Chrom(III)-Verbindungen sind nicht karzinogen.
- Höherer Wirkungsgrad der eingebrachten Energie. (3 Elektronen)
- Einfachere Konstruktionswerkstoffe für Verchromungsanlagen.



Quelle: [AITIO 01]; [IARC 89]; [IARC 90]; [NURMINEN 06]

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Marktstudie zu den aktuell am Markt verfügbaren Chromelektrolyten

Marktstudie zu den aktuell verfügbaren Chromelektrolyten

Hersteller	Chrom(III)-Basis		Chrom(VI)-Basis	
	Glanzchrom	Tech. Chrom	Glanzchrom	Tech. Chrom
Atotech	Trichrome Plus Trichrome Smoke	-	Unichrome CR 843 Plus, Lumachrome Plus, Black Chromium BC, Econochrome BK	HEEF 25 [3]
Coventya	Chrome 300	-	Chrome 200 [4]	-
Enthone	Tricolyte IV	-	ANKOR® 1120/1120 H [9]	ANKOR® 1127 CROMYLITE® 108 ENLOY® Ni-500 [9]
Mac Dermid	Envirochrome TriMac 3	-	Mach 2 MACHrome 8210	CHROMKLAD 2500 CHROMKLAD 1500 CHROMKLAD 500 [13]
PPS	TVC TriOnyx	-	HCR [19]	-
SurTec	SurTec 876	-	SurTec 870 Surtec 871 [22]	Surtec 875
Pavco Inc.	Hex-A-Gone	-	Coverkrome Catachrome DEC (24)	Catachrome PDR Catachrome LHC (24)
Chemtech Finishing Systems Inc.	TK-560	-	Quin-Tec 500 Series (Chrome Catalyst 501)	Quin-Tec 500 Series

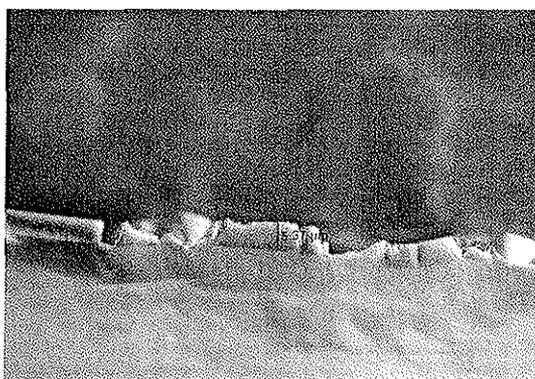
Quelle: Eigene Marktrecherche

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Marktstudie zu den aktuell am Markt verfügbaren Chromelektrolyten

Marktstudie zu den aktuell verfügbaren Chromelektrolyten



konventionelle Chromschicht aus Chrom(III)-Bad 1000x — 20 µm —

- Schichtdicke aller heute existierenden Chrom(III)-Elektrolyte beschränkt auf 2-3µm.
- Bäder müssen innerhalb kurzer Zeiträume ersetzt werden.

Quelle: Eigene Versuche

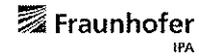
TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

# Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

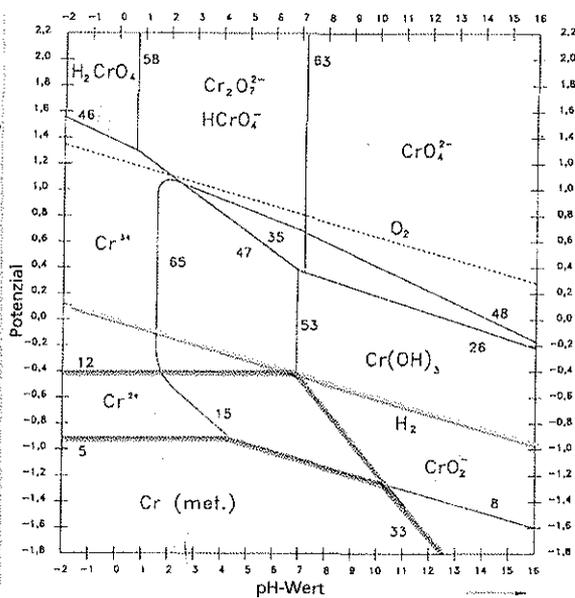
Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung

<b>Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \quad +1,333\text{V}</math></li> <li>• <math>\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \quad +1,335\text{V}</math></li> </ul>
<b>Chromsalze</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chromchlorid, Chromsulfat, Ammoniumchromsulfat, Chromacetat</li> </ul>
<b>Chrom(II)-/ Chrom(III)-Mechanismus / Komplexe</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Luftabschluss</li> <li>• Organische Zusätze als Komplexbildner</li> </ul>
<b>pH-Überwachung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Auswirkung pH-Wert</li> <li>• Kontinuierliche Überwachung</li> </ul>
<b>Puffersubstanz</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aluminiumsulfat, Aluminiumsulfat, Citronensäure</li> </ul>



## pH-Wert und Badüberwachung

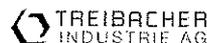
Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionsfähigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung



### Definiertes Prozessfenster

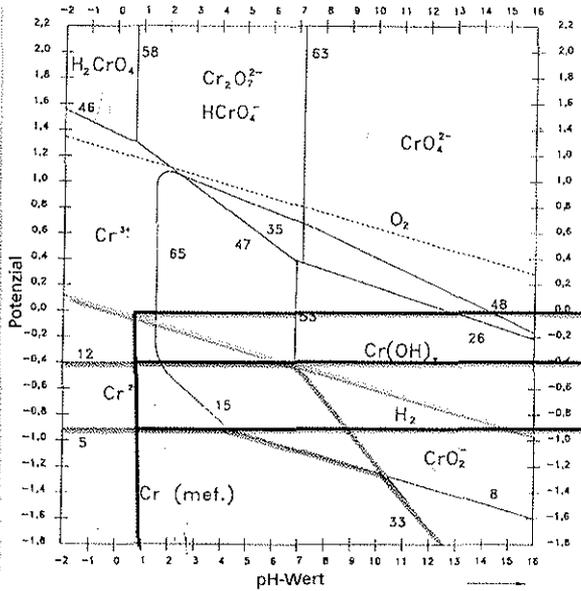
• $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Me}^0$	
• $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,407V
• $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	-0,913V
• $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,000V - 0,0591 * pH

Quelle: [BASONG 06]; [POURBAIX 66]



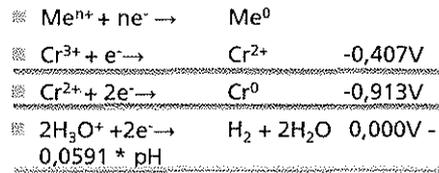
## pH-Wert und Badüberwachung

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionstüchtigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung



Quelle: [BASONG 06]; [POURBAIX 66]

### Definiertes Prozessfenster



### Bei pH 1 Bildung $\text{H}_2$

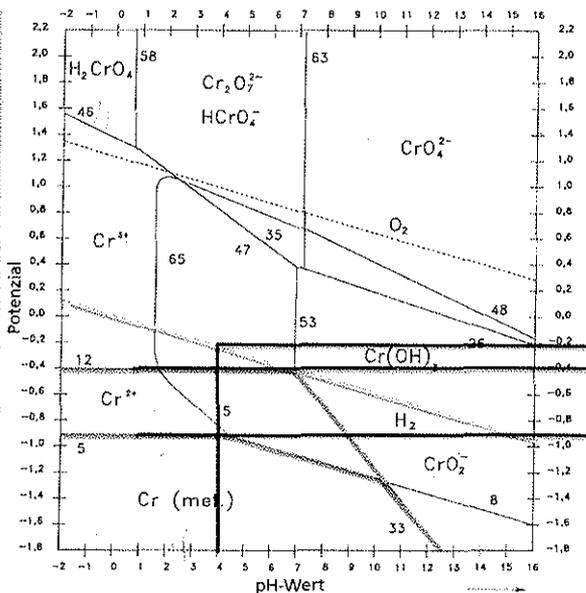
-0,0591 V

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

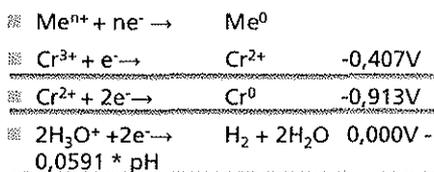
## pH-Wert und Badüberwachung

Theoretische Ansätze zur Entwicklung eines funktionstüchtigen Chrom(III)-Elektrolyts zur technischen Verchromung



Quelle: [BASONG 06]; [POURBAIX 66]

### Definiertes Prozessfenster



### Bei pH 4 Bildung $\text{H}_2$

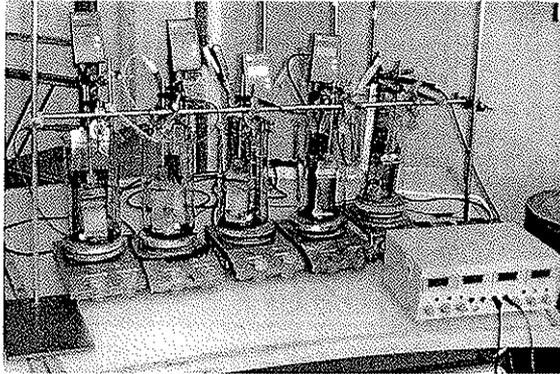
-0,171V

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Vermeidung der Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) an der Anode

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



- Versuche mit verschiedenen Anodenmaterialien
  - Edelstahl
  - Platinierter Titan
  - Bleianoden
  - Grafitanoden
  - Mischoxid beschichtete Anode (Ruthenium- und Iridium)
- Edelstahl versagt nach wenigen Minuten.

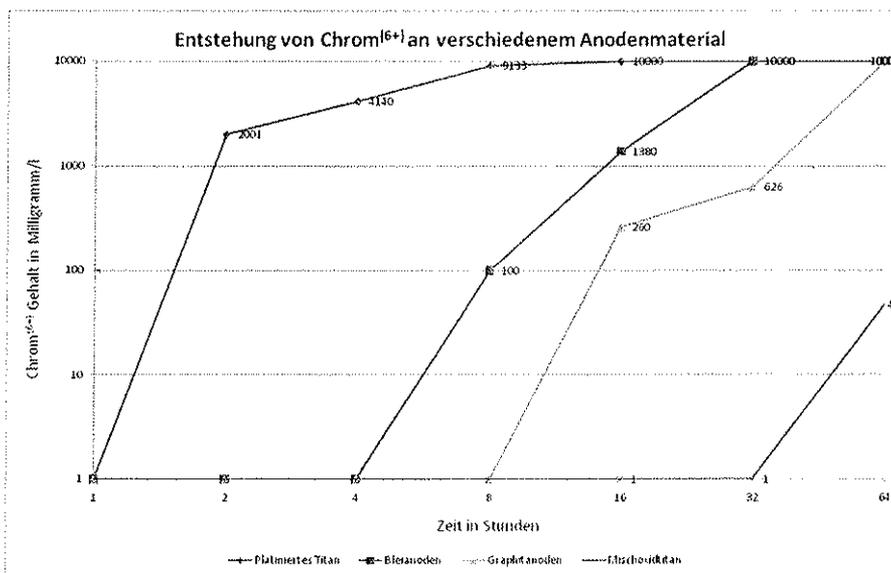
Quelle: Eigene Versuche

TREIBACHER INDUSTRIE AG

Fraunhofer IPA

## Vermeidung der Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) an der Anode

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



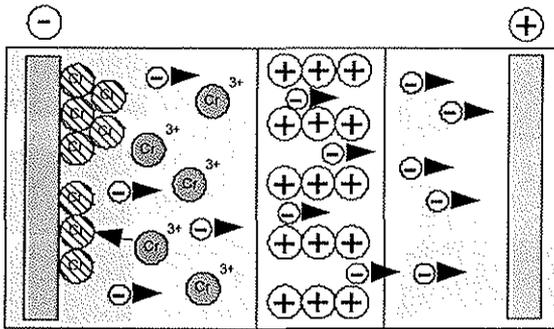
Quelle: Eigene Versuche

TREIBACHER INDUSTRIE AG

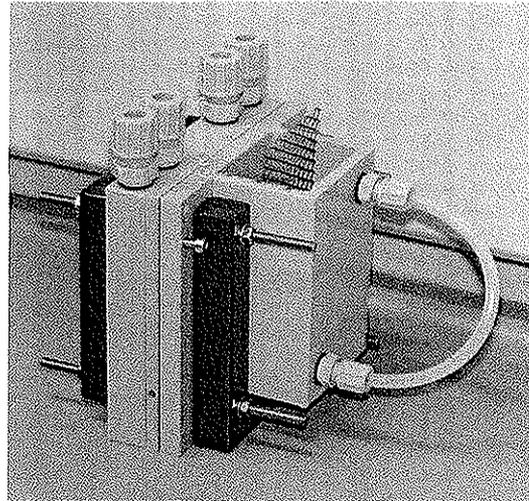
Fraunhofer IPA

## Vermeidung der Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) an der Anode

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



- Anionenselektive Membran
- Keine Verunreinigung des Anodenraums durch Chrom



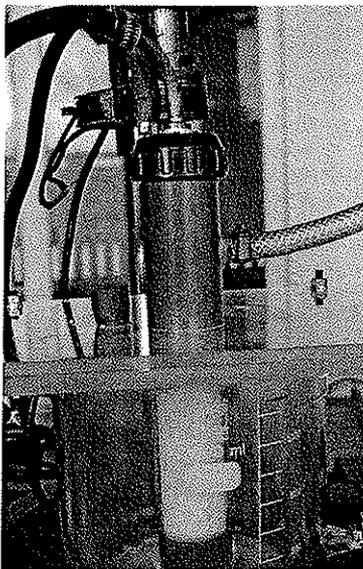
Quelle: [RAUTENBACH 97]; [OHLROGGE 06]

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Vermeidung der Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) an der Anode

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



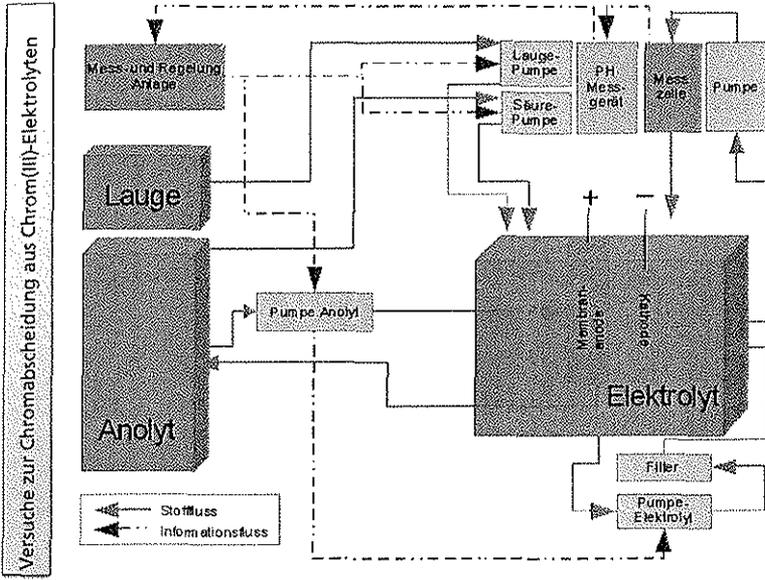
- Neuartiges gekapseltes System.
- Membranen unempfindlich gegen Austrocknen.
- Mehr als zwei Jahre Laufzeit ohne Probleme mit Membranen.

Quelle: [ALTING 06]

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Bau einer Versuchsgalvanik - Konzept



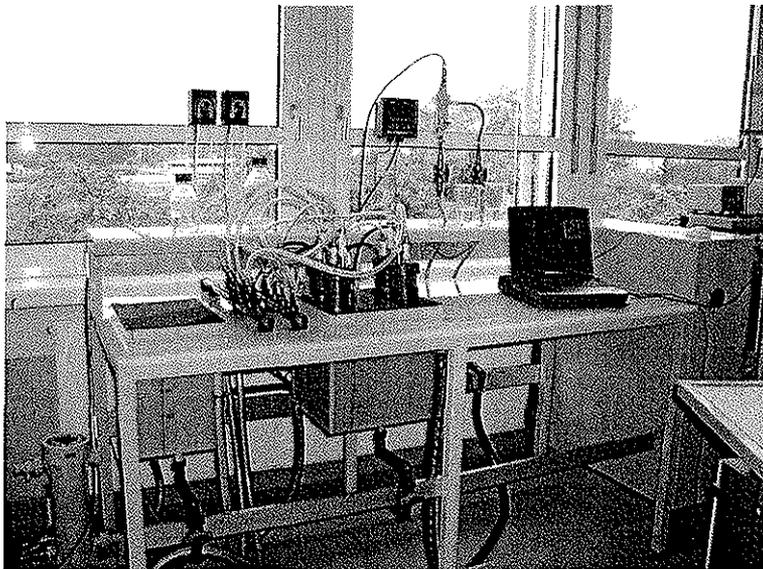
Quelle: Eigene Darstellung

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Bau einer Versuchsgalvanik - Umsetzung

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten

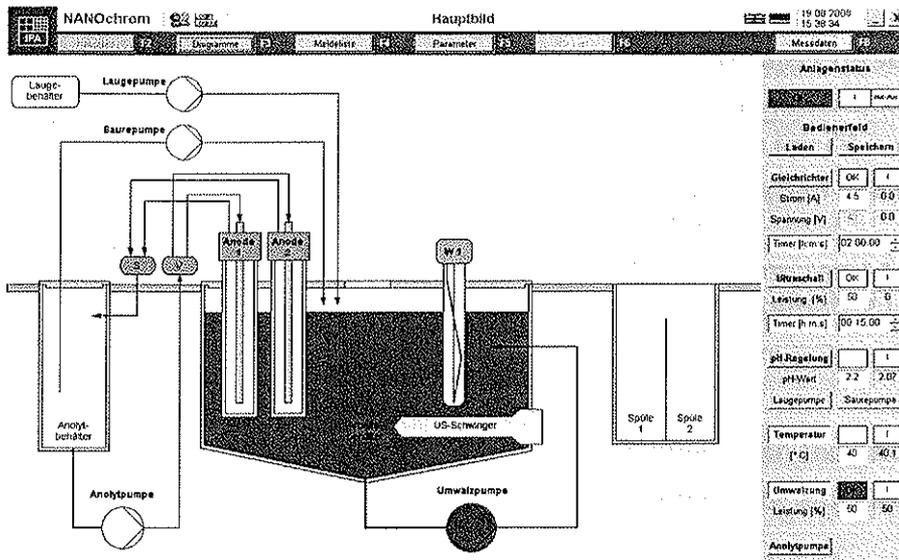


TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

# Software zur Anlagenüberwachung

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



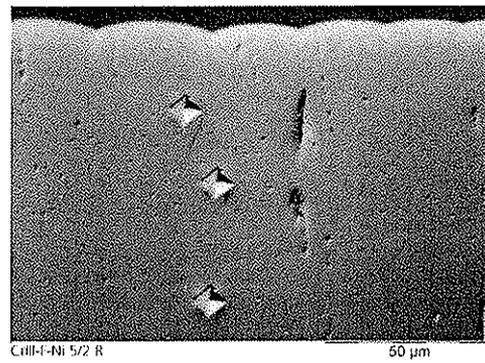
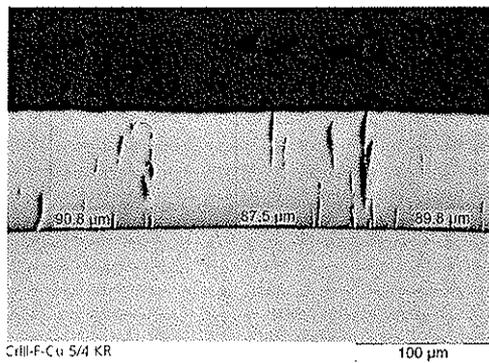
Quelle: Eigene Versuche

TREIBACHER INDUSTRIE AG

Fraunhofer IPA

# Schliffe von Proben aus Chrom (III)

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



Quelle: Eigene Versuche

TREIBACHER INDUSTRIE AG

Fraunhofer IPA

## Bau einer Versuchsgalvanik – Schichten aus dieser Anlage

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



Probe 32.4\_Stelle 17

50 µm

- Abscheiden beliebig dicker Schichten aus Chrom(III) möglich.
  - Abscheidengeschwindigkeit 0.5µm/min bei 20 A/dm<sup>2</sup>
  - Härte zwischen 850 HV bis max 1000 HV
  - Bäder laufen seit 14 Monaten stabil (Chromsalz zugesetzt)
  - Kein Chrom (VI) nachzuweisen !
- 
- ⊗ Proben noch teils makrorissig
  - ⊗ Stromdichte auf 12 – 24 A/dm<sup>2</sup> beschränkt.

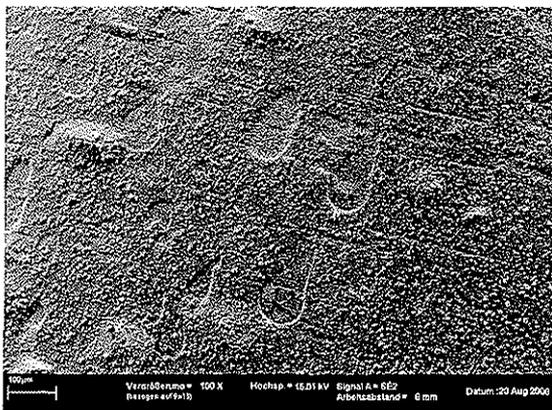
Quelle: Eigene Versuche

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

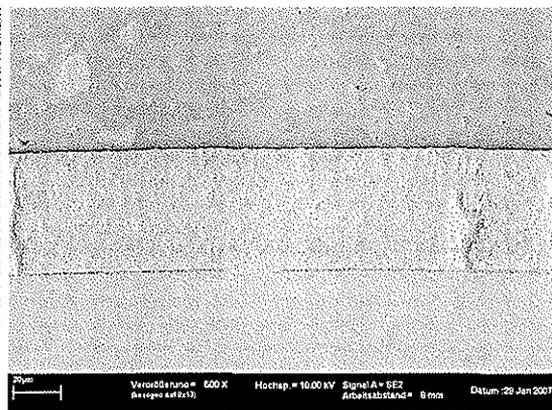
Fraunhofer  
IPA

## Versuchsgalvanik – Möglichkeit Einlagerung Partikel

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



Versuchsname = 100 X Hochsp. = 15.01 kV Signal A = SE2  
Abblenkeabstand = 8 mm Datum: 20 Aug 2006



Versuchsname = 600 X Hochsp. = 10.00 kV Signal A = SE2  
Abblenkeabstand = 8 mm Datum: 22 Jun 2007

HARTCHROM GMBH  
METALLVEREDLUNGS- UND GALVANIK

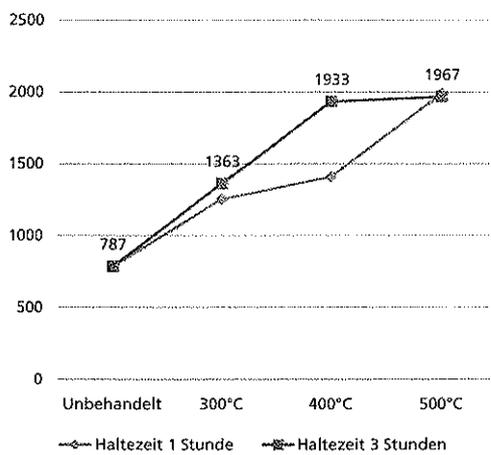
topocrom

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Einlagern von Partikel in Schichten mit Chrom (III) Härteentwicklung

Versuche zur Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten



- Chrom (III)-Proben mit Kohlenstoffpartikeln können durch tempern gehärtet werden.
- Härte bis über 1400 HV möglich.

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

Fraunhofer  
IPA

## Zusammenfassung

Zusammenfassung und Ausblick

- Erstmalige Bildung von Chromschichten mit beliebigen Schichtdicken aus Chrom(III)-Elektrolyten.
- Aufbau einer Pilotanlage im industrienahen Masstab.
- Der Einsatz von dreiwertigen Chromelektrolyten im Bereich der Hartverchromung rückt in greifbare Nähe
- Dreiwertige Chromelektrolyte öffnen das Feld der Dispersionsabscheidung bei der Hartverchromung
- Deutsches und PTC-Patent erteilt.

TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

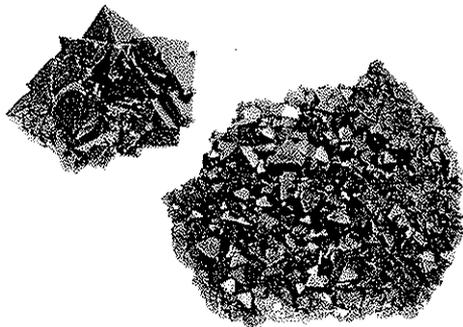
Fraunhofer  
IPA

---

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Zu Fragen stehe ich Ihnen gerne zur Verfügung

---



---

 TREIBACHER  
INDUSTRIE AG

 Fraunhofer  
IPA

# Hartchromtagung