

Rolf Jansen, Trebur

Ein verbessertes Verfahren für die dekorative Verchromung?

Charakterisierung und Prozeßführung
eines sechswertigen Chromelektrolyten mit optimierter Streuung

Kompliziert geformte Möbelteile wie Stuhlkreuze oder Rohre mit Bohrungen sind schwierig zu verchromen. Welche Verbesserungen mit einem neuen Verfahren erzielt werden können, zeigen Laboruntersuchungen und ein Praxisbeispiel einer Lohngalvanik. Beschrieben werden Abscheidungsmechanismen, optimale Arbeitsbedingungen und Grenzen zusammen mit einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

An improved process for decorative chromium-plating? Furniture components of a complex shape, like chair cross elements or tubes with boreholes, are difficult to plate. Improvements which can be achieved with a new process are demonstrated by laboratory investigations and a case example of a job shop. The article presents deposition mechanisms, optimal working conditions and limits as well as a look on operational efficiency.

Problemstellung und Hintergrund

Bei der Beschichtung in einem sechswertigen Chromelektrolyten ist die anwendbare Stromdichte nach oben durch beginnende Anbrennungen und nach unten durch die Deckfähigkeit begrenzt. Anbrennungen, also graue, rauhe Metallniederschläge, treten generell dann auf, wenn in der Nähe des Diffusionsgrenzstroms abgeschieden wird. Zur Chromabscheidung muß eine Mindeststromdichte überschritten werden. Dieses Phänomen führt speziell bei kompliziert geformten Teilen zu ungedeckten Stellen im niedrigen Stromdichtebereich. Man spricht in diesem Fall von mangelnder Deckfähigkeit.

Ein wichtiges Kriterium ist die Abscheidungsrate. Sie steht in engem Zu-

sammenhang mit der Taktzeit und damit dem Ausstoß einer Verchromungsanlage. Die Abscheidungsrate ergibt sich nach dem Faraday'schen Gesetz aus dem Produkt von eingestellter Stromdichte und Stromausbeute. Die maximale Abscheidungsrate ist also durch die Anbrennungsgrenze samt dort herrschender Stromausbeute festgelegt. Anbrennungsgrenze und Stromausbeute zeigen eine starke, allerdings gegenläufige Temperaturabhängigkeit. Wie wirkt sich die Temperatur auf die maximale Abscheidungsrate aus? Die durchgeführten Untersuchungen führten zu einer erstaunlichen Antwort.

Die gewonnenen Erkenntnisse flossen unmittelbar in die Entwicklung eines neuen hinsichtlich Deckfähigkeit optimierten Verfahrens zur dekorativen Verchromung ein. Es hat sich bereits seit über einem Jahr im praktischen Einsatz bewährt.

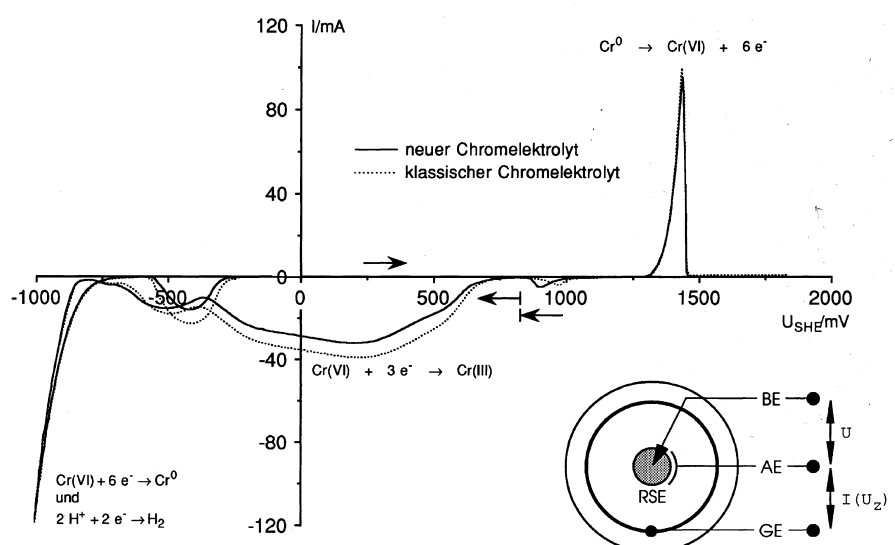


Bild 1. Zyklovoltammogramme mit 10 mV/s; rotierende Goldscheibe, 0,196 cm², 1250 U/min, 280 g/l Chromsäure, 28°C (RSE = rotierende Scheibenelektrode, AE = Arbeitselektrode, BE = Bezugselektrode, GE = Gegenelektrode, U = Potential, I = Strom, U_z = Zellspannung)

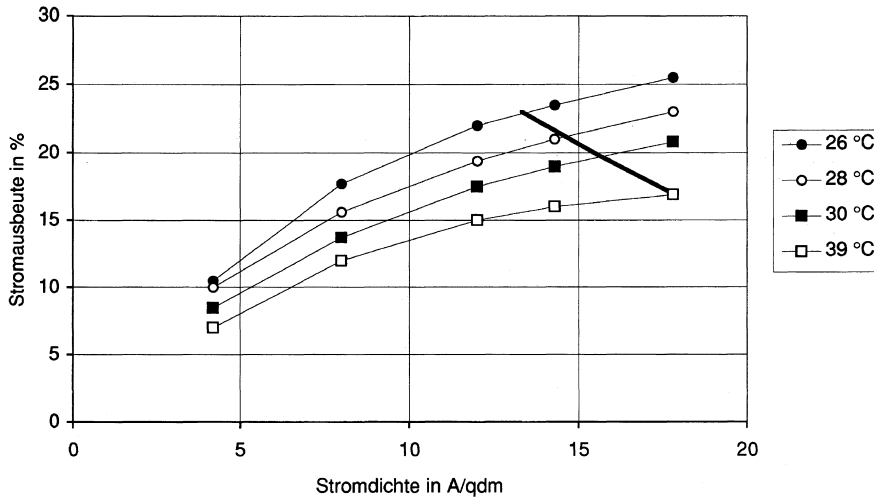


Bild 2. Stromausbeute bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen bei Testbeschichtungen von glanzvernickelten Blechen, neuer Elektrolyttyp, 205 g/l Chromsäure (— = interpolierte Anbrennungsgrenze)

Elektrochemische Untersuchungen

Anhand von Stromspannungskurven lassen sich die elektrochemischen Prozesse bei der Chromabscheidung sichtbar machen. Alle Potentiale sind auf das Standardwasserstoffpotential bezogen. Ausgehend von 750 mV wurde das Potential einer rotierenden Goldscheibe mit 10 mV/s in negative Richtung gefahren und der sich dabei einstellende Strom darüber aufgetragen. Im Bereich zwischen 750 und -400 mV macht sich ein breiter negativer Strompeak bemerkbar, der der Reduktion von Chrom(VI) nach Chrom(III) zugeordnet werden muß. Die eigentliche Chromabscheidung findet erst bei Potentialen unterhalb -850 mV statt und wird durch eine starke Wasserstoffentwicklung überlagert (Bild 1).

Der breite Peak, der „Chrom(III)-Bauch“, zwischen +750 und -400 mV entsteht so: Zunächst erfolgt der Anstieg des kathodischen Stroms unter

starker Stofftransportkontrolle. Im weiteren Verlauf müßte sich eigentlich ein Diffusionsgrenzstrom ausbilden. Der kathodische Strom nimmt jedoch bei negativeren Potentialen wieder ab. Das liegt offenbar daran, daß die negativ geladenen CrO_4^{2-} -Anionen von der zunehmend negativ polarisierten Elektrode elektrostatisch abgestoßen beziehungsweise von kationischen Spezies verdrängt werden. Der kathodische Strom nimmt unterhalb von -400 mV noch einmal etwas zu, was vermutlich mit der Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(II) zusammenhängt, kommt aber bei -800 mV zunächst fast ganz zum Erliegen.

Die mangelnde Deckung im niedrigen Stromdichtebereich läßt sich hieran einfach erklären. Solange in einem galvanischen Bad der über die Zellspannung getriebene Strom durch die Chrom(III)-Erzeugung bedient werden kann, wird kein Chrom abgeschieden. Das Maximum des „Chrom(III)-Bauches“ stellt demnach den Mindeststrom dar, der zur Chromabscheidung

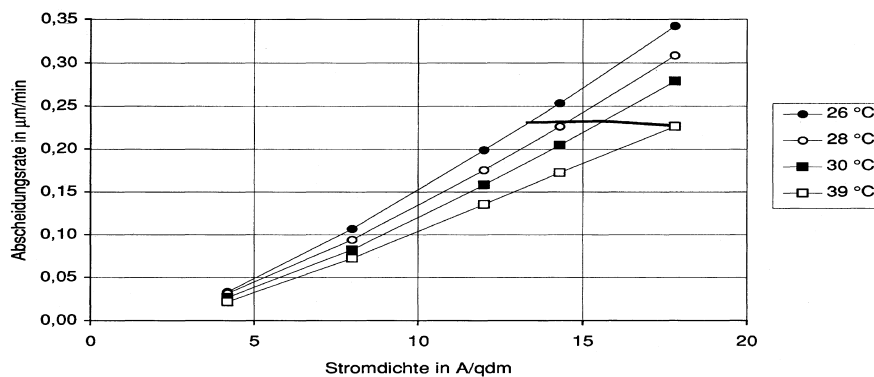


Bild 3. Abscheidungsrate bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen bei Testbeschichtungen von glanzvernickelten Blechen, neuer Elektrolyttyp, 205 g/l Chromsäure (— = interpolierte Anbrennungsgrenze, vgl. Bild 2)

überschritten werden muß. Wenn es gelänge, dieses Maximum zu verringern, erhielte man auch eine bessere Tiefenstreuung.

Durch organische Kationen im Bad läßt sich der „Chrom(III)-Bauch“ im Vergleich zu einem klassischen mischsauren Elektrolyten signifikant verringern. Die organischen Kationen werden früher und stärker als anorganische Kationen von einer negativ polarisierten Elektrode angezogen. Die negativ geladenen CrO_4^{2-} -Anionen werden dadurch stärker von der Phasengrenze verdrängt, und das Maximum bleibt kleiner. Außerdem bilden organische Kationen mit den Chromsäureanionen festere neutrale Ionenpaare als es anorganische Kationen vermögen, und diese Ionenpaare können im Bereich der Chromabscheidung ungehindert durch elektrostatische Effekte zur Phasengrenze gelangen.

Untersuchungen in der Hullzelle

Zur Beurteilung der Deckfähigkeit wurden in einer 250 ml Standardhullzelle 10 cm breite, glanzvernickelte Bleche unter verschiedenen Bedingungen verchromt. Es wurde die jeweilige Deckung in cm ausgemessen und verglichen (Tabelle 1).

Bei der niedrigen Temperatur erkennt man die deutlich bessere Deckfähigkeit des neuen Elektrolyttypen im Vergleich zum herkömmlichen mischsauren Elektrolyten. Bei der hohen Temperatur sind die Unterschiede geringer. Die Deckfähigkeit des klassischen Elektrolyttypen ist hier bei 5 A besser, bleibt aber dennoch hinter derjenigen des neuen Elektrolyten bei tiefer Temperatur zurück. Nun zeigen allerdings alle 5-A-Bleche, die bei 28°C beschichtet wurden, Anbrennungen. Es drängt sich also die Frage auf, ob für eine bessere Deckung eine Erniedrigung der Anbrennungsgrenze und damit der maximalen Abscheidungsrate in Kauf genommen werden muß. In diesem Zusammenhang ist natürlich nicht ausschließlich die eingestellte Stromdichte entscheidend; für die Abscheidungsrate ist die Stromausbeute ebenso wichtig, also welcher Anteil des Stroms tatsächlich in die Chromabscheidung geht.

Untersuchungen zur Stromausbeute

Zur Bestimmung der Stromausbeuten wurden Bleche (beidseitig 128 cm²)

Tabelle 1. Chromabscheidung auf glanzvernickelten Stahlblechen, vergleichende Hullzellenuntersuchung

Temperatur: Strom auf 250 ml Hullzelle:	CrO ₃	28 °C				40 °C			
		2,5 A		5 A		2,5 A		5 A	
		Anbrennung in mm	Deckung in cm	Anbrennung in mm	Deckung in cm	Anbrennung in mm	Deckung in cm	Anbrennung in mm	Deckung in cm
Klassischer Elektrolyt	280 g/l	0	6,6	1,3	7,8	0	6,8	0	7,8
Neuer Elektrolyt	280 g/l	0	8,0	0,8	8,3	0	6,8	0	7,2
Neuer Elektrolyt	225 g/l	0	7,5	1,5	8,4	0	6,6	0	6,8

glanzvernickelt und bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen über definierte Zeiten verchromt. Die beschichteten Bleche wurden getrocknet und gewogen. Die Chromschicht wurde in Salzsäure aufgelöst, und die Bleche wurden getrocknet zurückgewogen. Aus der Massendifferenz ließ sich über das Faraday'schen Gesetz die jeweilige Stromausbeute berechnen. Die Ergebnisse sind in Bild 2 aufgetragen.

Die Stromausbeuten sind bei der niedrigsten Temperatur durchweg am höchsten. Mit steigender Stromdichte nimmt die Stromausbeute zu. Anbrennungserscheinungen an den Kanten wurden nach ihrer Stärke gewichtet und entsprechend interpoliert als Anbrennungsgrenze in das Diagramm eingetragen. Die Anbrennungsgrenze ist bei der höchsten Temperatur am höchsten.

Unter Berücksichtigung der so gewonnenen Stromausbeuten lassen sich für die gegebenen Stromdichten die jeweiligen Abscheidungsraten ausrechnen und auftragen (Bild 3).

Die Abscheidungsraten sind durchweg bei der niedrigsten Temperatur am höchsten und nehmen mit steigender Stromdichte verstärkt zu. Die maximale Abscheidungsrate ist markiert durch die Anbrennungsgrenze bei etwa 0,23 µm/min. *Die maximale Abscheidungsrate ist offensichtlich unabhängig von der Temperatur!*

Im Hinblick auf maximale Abscheidungsraten ist es demnach sinnlos, die Temperatur zu erhöhen. Durch die Temperaturerhöhung geht ein größerer Anteil des Stromes in die Wasserstoffentwicklung, und es läßt sich ein höherer Strom einstellen, ohne daß es zu Anbrennungen kommt. Nach außen hin scheint es also so, als könnte man dann auch schneller abscheiden. Dieser Schein trügt.

Praktischer Einsatz

Der neue Chromelektrolyt befindet sich seit über einem Jahr mit positiven

Erfahrungen im praktischen Einsatz. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Merkmale vor und nach Umstellung eines 7,3 m³ Chrombades in einer Kupfer-Nickel-Chrom-Anlage auf das neue Verfahren aufgeführt. In dieser Anlage werden zum Beispiel lange Rohre (mit Bohrungen und Schlitzten), Rohrmöbelteile, Flachware, Kleinteile und Zinkdruckguß dekorativ verchromt.

Die Beschichtungsdauer wurde von 4,5 auf 6 min verlängert. Die Verlängerung hat ihre Ursache ausschließlich in dem nun geringeren Chromsäuregehalt und nicht etwa in der geringeren Temperatur, was sich leicht zeigen läßt, wenn man die Behandlungsdauer mit den Chromsäuregehalten ins Verhältnis setzt. Der Betreiber konnte durch Ausschöpfung der möglichen Taktzeit der Anlage einen geringeren Chromsäuregehalt, damit einen geringeren Verlust durch Verschleppung und schließlich geringere Kosten realisieren.

Zusammenfassung

Mit dem neuen Chromverfahren läßt sich eine verbesserte Deckung im niedrigen Stromdichtebereich erzielen. Hierzu ist es sinnvoll, das Chrombad bei Temperaturen zwischen 28 °C und 35 °C zu betreiben und nicht wie allgemein üblich bei 40 °C–45 °C.

Die maximale Abscheidungsrate bleibt von einer Temperatursenkung unberührt. Die Stromausbeute ist bei niedriger Temperatur erheblich höher, das heißt, es wird weniger Wasserstoff entwickelt, der demnach auch weniger Chromnebel mit sich reißt. Es entfallen weitestgehend die Heizkosten für das Bad. Durch Minimierung des Chromsäuregehalts unter Ausschöpfung des zulässigen Anlagentaktes lassen sich noch zusätzlich Kosten senken. Das neue Verfahren ist bei gleichzeitig verbesserter Leistung besonders wirtschaftlich.

Der Autor dieses Beitrags

Dr. Dipl.-Chem. Rolf Jansen, Jahrgang 1961, studierte Chemie an der Universität-GH-Duisburg und promovierte auf dem Gebiet der Elektrochemie. Seit 1993 ist der Autor bei SurTec GmbH in Trebur tätig und verantwortlich für den Bereich Entwicklung Galvanotechnik. (100151)

Tabelle 2. Neues Chromverfahren im praktischen Einsatz

	herkömmliches mischsaureres Verfahren	neues Verfahren
Chromsäuregehalt	280 g/l	225 g/l
Badtemperatur	41 °C	32-35 °C
Behandlungsdauer	4,5 min	6 min
Schichtdicke	0,3 µm	0,3 µm
Zellspannung	7 V	5 V
Stopfen, Abdeckungen, Blenden	ja	nein
Regeneration von Cr(III) → Cr(VI)	jedes Wochenende	nein
Anodenfläche	variabel	konstant