Elektrolytische Abscheidung von Zinn-Kobalt-Legierungen als Ersatz für dekoratives Verchromen

Electrodeposition of tin-cobalt alloy as a replacement for decorative chromium

M. Damercheli[1], M. Aboutaebi[2] M.Salehi[2]

[1]MS. Material and metallurgical engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Teheran, Iran

[2]Department of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Teheran, Iran

Zinn-Kobalt-Legierungen wurden mithilfe eines Pyrophosphat-Elektrolyts elektrolytisch auf nickelplattierte Messingsubstrate abgeschieden. Folgende Abscheidungsbedingungen waren gegeben: Stromdichte 0,2–0,3 A/dm², Badtemperatur 45 ± 2 °C, pH 8–8,2, Verhältnis Sn : Co 1,2 : 1 und Stromausbeute ca. 90 %. Das Bad zeigte gute Streufähigkeit. Die Abscheidungsmorphologie war gleichmäßig mit einer blumenkohlartigen Mikrostruktur und durchschnittlicher Korngröße von 125 nm. Das visuelle Erscheinungsbild war mit bläulich-weißer Färbung dem des elektrolytisch abgeschiedenen Chroms ähnlich. Elektrochemische Korrosionsmessungen unter Anwendung der Tafel-Extrapolation und die Impedanzdaten (wie Ortskurven) zeigten, dass Sn-Co-Legierungen und dekoratives Chrom einen vergleichbaren Korrosionswiderstand mit Werten von 7,77 · 10^{-7} A/cm² bzw. 200 000 Ωcm² aufwiesen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass elektrolytisch abgeschiedene Zinn-Kobalt-Legierungen ein machbarer Ersatz für dekoratives galvanisiertes Chrom sein können.

*Tin-cobalt alloys were electrodeposited onto nickel-plated brass substrates using a pyrophosphate electrolyte. Deposition conditions were as follows: current density, 0.2-0.3 A/dm², bath temperature, 45±2°C, pH 8-8.2, ratio of Sn:Co 1.2:1 and current efficiency, approximately 90%. The bath exhibited good throwing power. Deposit morphology was uniform, with cauliflower-like microstructure, mean grain size 125nm. Visual appearance was very similar to electrodeposited chromium with a bluish-white colour. Electrochemical corrosion measurements using Tafel extrapolation and impedance data (as Nyquist plots) showed that Sn-Co alloy and decorative chromium had comparable corrosion resistance with values of 7.77*10^{-7} A/cm² and 200 000 Ωcm² respectively. The results demonstrate that electrodeposited tin-cobalt alloy can be a viable replacement for decorative electroplated chromium.*

1 Einführung

Die elektrolytische Abscheidung von Chrom, ob für dekorative oder funktionale Zwecke, ist eine der am weitesten verbreiteten Oberflächenbehandlungen. Aufgrund des Glanzes sowie der hohen Härte und Korrosionsbeständigkeit dieser Beschichtungen finden sie breite Anwendung. Die klassische Technologie für elektrolytische Abscheidung beruht auf der Verwendung von sechswertigem Chrom (als Chromsäure) [1]. Jedoch sind Probleme, wie niedrige Stromausbeute, niedrige Abscheidungsstromdichte und Streufähigkeit größtenteils ungelöst. Viel ernster ist die neueste Erkenntnis, dass sechswertiges Chrom giftig und krebserregend ist. Daher unterliegt der Betrieb sechswertiger Verchromungsbäder extrem

1 Introduction

Electrodeposition of chromium, whether for decorative or functional purposes, is one of the most widely used surface finishing operations. The brightness, high hardness and corrosion resistance of such coatings underlies their widespread use. The classical technology for the electrodeposition of these, is based on the use of hexavalent chromium (as chromic acid) [1]. However problems such as low current efficiency, low deposition current density and low throwing power remain largely unsolved. Far more serious is the recent recognition that hexavalent chromium is toxic and carcinogenic. As a result, operation of hexavalent chromium plating baths are now subject to extremely stringent conditions in terms of effluent

strengen Bedingungen hinsichtlich der Schadstoffe in Abwasser und Luft und führt somit zur permanenten Suche nach kostenwirksamen Alternativen [2]

Die elektrolytische Abscheidung von Zinnlegierungen wird heutzutage im industriellen Maßstab angewandt. Zinnlegierungen weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit, gute Hart- und Weichlötbarkeit sowie eine hohe Härte und andere wertvolle Eigenschaften auf, die denen des galvanisierten Chroms nicht unähnlich sind. Dass solche Legierungen als Ersatz für galvanisiertes Chrom verwendet werden könnten, wurde bereits 1951 vorgeschlagen [3]. In neuerer Zeit haben Entwicklungen in der Glanzbildnertechnologie für ScCO-Abscheidungen überzeugende Argumente für ihre Nutzung als Alternative für dekoratives Chrom geliefert, insbesondere wo hohe Korrosionsbeständigkeit nicht essentiell ist [4]. Unter gewissen Bedingungen kann ihre Korrosionsbeständigkeit tatsächlich höher sein, als die von galvanisiertem Chrom. In bestimmten Anwendungen können Zinn-Kobalt-Legierungen auch als Ersatz für Edelmetallüberzüge verwendet werden, wodurch der Einsatz von Zyanid-basierten Elektrolyten vermieden werden kann. Demnach ergeben Zinn-Kobalt-Galvanisierungen attraktive Überzüge für eine Vielzahl von Anwendungen, bei denen eine hohe Härte nicht erforderlich ist und die Service-Umgebung nicht über Gebühr aggressiv ist. [5, 6].

Vorliegende Arbeit legt eine parametrische Studie der elektrolytischen Abscheidung von Zinn-Kobalt in Bezug auf die Abscheidungsmorphologie und die Legierungszusammensetzung unter Verwendung eines alkalischen Pyrophosphatbads vor. Die Abscheidungseigenschaften wurden dann hinsichtlich ihrer physikalischen Parameter und ihrer Korrosionsbeständigkeit mit denen der dekorativen Chrombeschichtung verglichen.

2 Versuchsaufbau

In dieser Arbeit wurde aus Umweltgründen, z. B. bezüglich der Wasseraufbereitung und -einleitung, ein Pyrophosphat-Elektrolyt zur elektrischen Abscheidung gewählt [7]. Das alkalische Pyrophosphat-System lässt auch in Bezug auf Betriebsbedingungen und -parameter beträchtliche Freiheiten. Die Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Bads sind in *Tabelle 1* dargestellt.

Alle verwendeten Chemikalien wiesen eine Reinheit von 99 % auf (Merck). Zur Anpassung des pH-Wertes wurden Schwefelsäure (20 %) und Kaliumhydroxid (30 %) verwendet. Im Rahmen der elek-

and airborne emissions. thus prompting an ongoing search for cost-effective alternatives[2].

Tin alloy electrodeposition is widely used on the industrial scale. Tin alloys have high corrosion resistance, good brazeability and solderability, high hardness and the other valuable properties not unlike those of electroplated chromium. That such alloys might be used to replace electroplated chromium was suggested as long ago as 1951 [3]. More recently, developments in brightener technology for SnCo electrodeposits has strengthened the case for their use as alternatives to decorative chromium, especially where high corrosion resistance is not essential [4]. Under some conditions, their corrosion resistance can actually be superior to that of electroplated chromium. Tin-cobalt alloys can also be used, in certain applications, as substitutes for precious metal coatings, thereby avoiding use of cyanide-based electrolytes. It follows that tin-cobalt electrodeposits can be attractive coatings in a wide variety of applications where high hardness is not essential and the service environment is not unduly aggressive.[5, 6].

The present work reports a parametric study of tin-cobalt electrodeposition in terms of deposit morphology and alloy composition, using an alkaline pyrophosphate bath. Deposit properties were then compared with those of decorative chromium coating in terms of their physical parameters and corrosion resistance.

2 Experiment

In this work, a pyrophosphate electrodeposition electrolyte was selected for environmental reasons, such as those related to effluent treatment and discharge [7]. The alkaline pyrophosphate system is also one allowing considerable latitude in terms of operating conditions and parameters. Characteristics of the bath used in this work are shown in *Table 1*.

All chemicals used were 99 % purity (Merck) Sulphuric acid (20%) and potassium hydroxide (30 %) were used for adjusting pH. Magnetic stirring was used during electrodeposition. Cathode substrates were brass plate or mild steel, measuring

Tab. 1: Eigenschaften und Bedingungen des Beschichtungsbads zur Sn-Co-Abscheidung

Table 1: Characteristics and conditions of plating bath Sn-Co deposition

Komponenten *Components*	*(g/l)*
Kalium-Pyrophoshat Potassium Pyrophoshate	250
Zinn-Pyrophoshat Tin Pyrophoshate	15
Kobaltsulfat Cobalt solphate	35
Pepton	1
Stromdichte Current density	0,14–0,4 A/dm² 0.14–0.4 A/dm²
Temperatur Temperature	47 ± 2 °C
ph	8,2

trolytischen Abscheidung wurde ein Magnetrührverfahren angewandt. Die Kathodensubstrate waren Messingplatten oder Baustahl mit Abmessungen von 0,5 · 50 · 130 mm; es wurden Edelstahl-Anoden verwendet. Der exponierte Bereich betrug 100 · 50 mm auf jeder Seite, und somit eine exponierte Gesamtfläche von 1 dm². Zur Herstellung der glänzenden Chromüberzüge wurde ein patentrechtlich geschütztes Chrombeschichtungsbad (DC 150) verwendet. Gemäß den Empfehlungen von Dillenberg et al. [8] wurde vor der Sn-Co-Legierungsabscheidung eine glänzende Nickelbeschichtung als Grundierung verwendet. Zur Bestimmung der Streufähigkeit der Sn-Co und Cr-Elektrolyten wurde eine standardgemäße 267 ml Hull-Zelle verwendet. Abscheidungsmorphologien und -zusammensetzungen sowie der Effekt von Abscheidungsbedingungen auf diese wurden mithilfe eines REM (Cambridge, Model S4160) mit einer EDS-Elementenanalyseeinrichtung untersucht. Die Bestimmung der optischen Eigenschaften der elektrolytischen Abscheidungen, einschließlich des Glanzes, erfolgte mithilfe eines Hitachi-Spektrophotometers (u-3410). Das ASTM-Standard-B571-84-Verfahren wurde zur Bestimmung der Haftung der Sn-Co-Legierung am Substrat angewandt. Die Korrosionsbeständigkeit der Sn-Co-Legierung und der dekorativen Chromüberzüge wurde anhand der Tafel-Extrapolation in einer 3,5 % NaCl-Lösung bei Umgebungstemperatur und die

0.5 · 50 · 130 mm, stainless steel anodes were used. The exposed area was 100 · 50 mm on each side, giving a total exposed area of 1 dm². A proprietary chromium plating bath (DC 150) was used for preparing the bright chromium coatings. Following the recommendation of Dillenberg and et al.[8], a bright nickel coating was used as an underlayer prior to Sn-Co alloy deposition. A standard 267 ml Hull-cell was used to determine throwing power of Sn-Co and Cr electrolytes. Deposit morphologies and compositions and the effect of deposition conditions on these, were studied using an SEM (Cambridge, Model S4160) with EDS elemental analysis facility. Optical properties of electrodeposits, including brightness were determined using a Hitachi spectrophotometer (u-3410). ASTM Standard B571-84 procedure was used to determine adhesion of Sn-Co alloy deposit to substrate. Corrosion resistance of Sn-Co alloy and decorative chromium coatings was determined using Tafel extrapola- tion in 3.5 % NaCl solution at ambient temperature, as well as electrochemical impedance using an Iviumatat system (Ivium Co, NL).

elektrochemische Impedanz mithilfe eines Iviumatat-Systems (Ivium, Co,NL) bestimmt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Wirkung der Stromdichte auf Schichtzusammensetzung und -morphologie

Abbildung 1 zeigt REM-Bilder von Schichten bei einer Stromdichte von 0,1–0,4 A/dm², Temperatur 47 ± 2 °C und pH von ca. 8,2, mit einem Konzentra-

3 Results and Discussion

3.1 Effect of current density on deposit composition and morphology

Figure 1 shows SEM images of deposits at current density 0.1–0.4 A/dm², temperature 47 ± 2 °C and pH approximately 8.2. with concentration ratio in solution Sn] : [Co] = 1 : 2. Details of alloy composition and cathode efficiency are shown in *Table 2*.

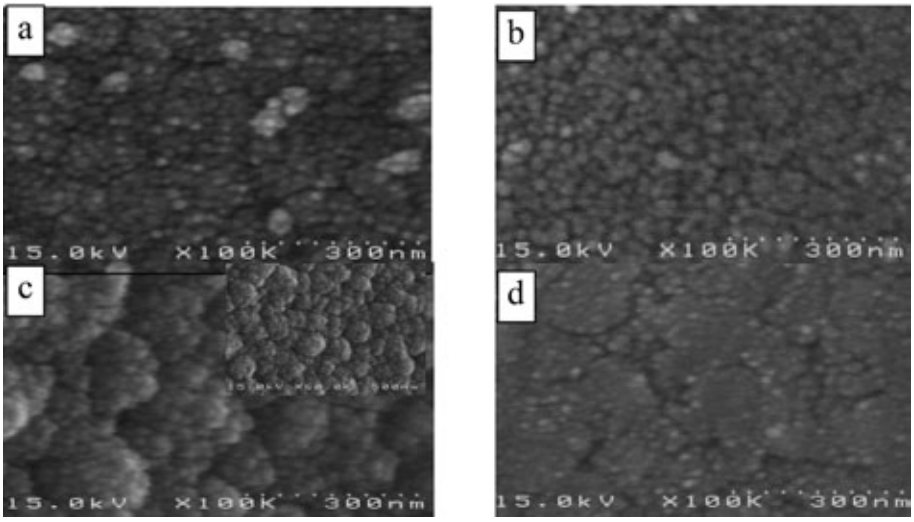

Abb .1: REM-Bilder der bei einer Stromdichte von: a) 0,1, b) 0,2, c) 0,3, d) 0,4 A/dm² erzielten Schichten
Fig .1: SEM images of deposit obtained at current density: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4 A/dm²

Tab. 2: Wirkung der Stromdichte auf die Legierungszusammensetzung (T = 47 ± 2 °C, pH = 8,2, [Sn] / [Co] = 1 : 2)

Table 2: Effect of current density on alloy composition (T = 47 ± 2 °C, pH = 8.2, Sn] / [Co] = 1 : 2)

Prüfling Nr. *Specimen No.*	*1*	*2*	*3*	*4*
Stromdichte (A/dm²) Current density (A/dm²)	0,1	0,2	0,3	0,4
Kobaltgehalt (%) Cobalt content (%)	34,2	28	20,8	11,6
Zinngehalt (%) Tin content (%)	65,8	72	79,2	88,4
Gewicht des Überzugs (g) Coating weight (g)	0,0152	0,0302	0,0454	0,0606
Stromausbeute (%) Current efficiency (%)	92	91,3	90	89,6

tionsverhältnis in der Lösung von [Sn] : [Co] = 1 : 2. Details der Legierungszusammensetzung und Kathodeneffizienz sind in *Tabelle 2* gegeben.

Abbildung 1 zeigt das Korngefüge der Ablagerungen, die sich bei Stromdichten von 0,1 und 0,2 A/dm² gebildet haben. Ein weiterer Anstieg der Stromdichte auf 0,3 A/dm² führt zu einer kompakteren Morphologie mit blumenkohlartigen Formationen und Säulenstrukturen, die durch die Agglomeration feiner Körner entsteht. Bei niedrigeren Stromdichten (wie durch die weißen Flächen angedeutet) offenbarte die EDS-Analyse eine zinnreiche zweite Phase. Bei Stromdichten > 0,3 A/dm² wurden die Beschichtungen matt, da die Verstärkung des Überpotentials aus dem steigenden Strom sowie der Verhinderung des vertikalen Anstiegs der Beschichtungsteilchen resultiert [9]. Der in der Ablagerung enthaltene Kobaltgehalt nimmt ab, wenn die Stromdichte auf 0,4 A/dm² gesteigert wird. Eine gesteigerte Stromdichte führt zu einem erhöhten Zinngehalt in der Ablagerung. Bei einer Steigerung der Stromdichte auf 0,3 A/dm² und 20 % Gew. Kobalt in der Beschichtung ergibt sich eine völlig glänzende und einheitliche Beschichtung in Übereinstimmung mit den in [10, 11] berichteten Ergebnissen. Die Wirkung der Variationen der Stromdichte auf die Kathodeneffizienz des Sn-Co-Beschichtungsbads ist in *Abbildung 2* dargestellt. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich ist, ist die Kathodeneffizienz bei einem Mindestwert von ca. 88 % hoch. Dies ist der Kathodeneffizienz eines

Figure 1 shows the grain structure of deposits formed at current densities 0.1 and 0.2 A/dm². Further increase in current density to 0.3 A/dm² results in a more compact morphology with cauliflower-like formations and columnar structures formed by agglomeration of fine grains. At the lower current densities, (as indicated by the white areas) EDS analysis revealed a tin-rich second phase. At current densities > 0.3 A/dm², coatings were matt due to enhancement of over potential came from increasing current as well as vertical growth of coating particle prevention [9]. The cobalt content present in the deposit decreases when the current density is increased up to 0.4 A/dm². Increased current density causes to increased tin content within deposition. With increasing the current density to 0.3 A/dm² and 20%wt cobalt in the coating, a completely bright and uniform coating is found, in agreement with work able with the results reported in [10, 11]. The effect of current density variations on the cathode efficiency of Sn-Co plating bath was shown in *figure 2*. As seen in this figure, the cathode efficiency is high with a minimum value of approximately 88%. This should be contrasted with the cathode efficiency of a decorative chromium bath which rarely exceeds 45 % [5].

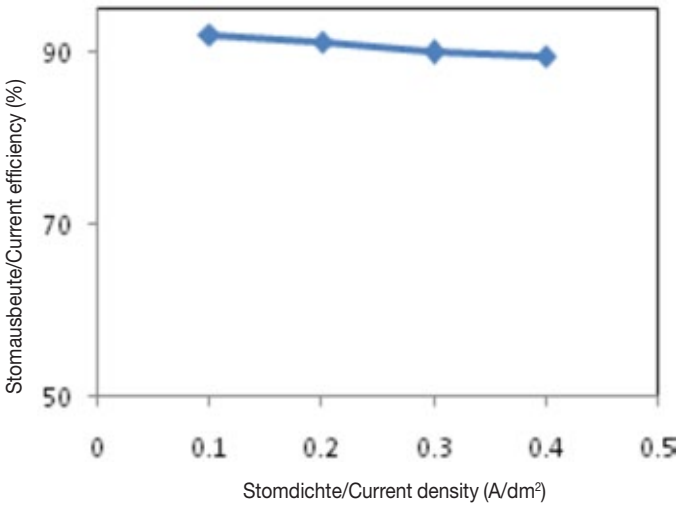

Abb. 2: Wirkung der Stromdichte auf die Kathodeneffizienz

Fig. 2: Effect of current density on cathode efficiency

dekorativen Chrombads gegenüberzustellen, das kaum 45 % übersteigt [5].

3.2 Wirkung des [Sn] : [Co]-Konzentrationsverhältnisses in der Lösung auf Ablagerungsmorphologie und -zusammensetzung

Die Wirkung der Lösungszusammensetzung (ausgedrückt als Verhältnisse von [Sn] : [Co] 0,9, 1,2 und 1,6) auf die Zusammensetzung der Ablagerungslegierung und die damit zusammenhängenden REM-Bilder sind in *Tabelle 3* bzw. *Abbildung 3* dargestellt. Die Stromdichte betrug 0,3 A/dm^2, Tempe-

3.2 Effect of [Sn]:[Co] concentration ratio in solution on deposit morphology and composition

The effect of solution composition (expressed as ratios of [Sn] : [Co] 0.9, 1.2, and 1.6) on deposit alloy composition and the associated SEM images are shown in *Table 3* and *Figure 3* respectively. Current density was 0.3 A/dm^2, temperature 47 ± 2 °C, pH approximately 8.2. Variation of metal ion concentrations in solution was achived by adjusting cobalt concentrations.

Tab. 3: Änderung Wirkung von [Sn] : [Co] in der Lösung auf die Zusammensetzung der Ablagerung

Table 3: Effect change in [Sn]: [Co] in solution on deposit composition

Prüfling Nr. *Specimen No.*	*1*	*2*	*3*
Sn/Co-Verhältnis in der Lösung Sn/Co rotatio in solution	1,6	1,2	0,9
Kobaltgehalt (%) in der Ablagerung Cobalt content (%) in deposit	11,9	20,8	24
Zinngehalt (%) in der Ablagerung Tin content (%) in deposit	88,1	79,2	76

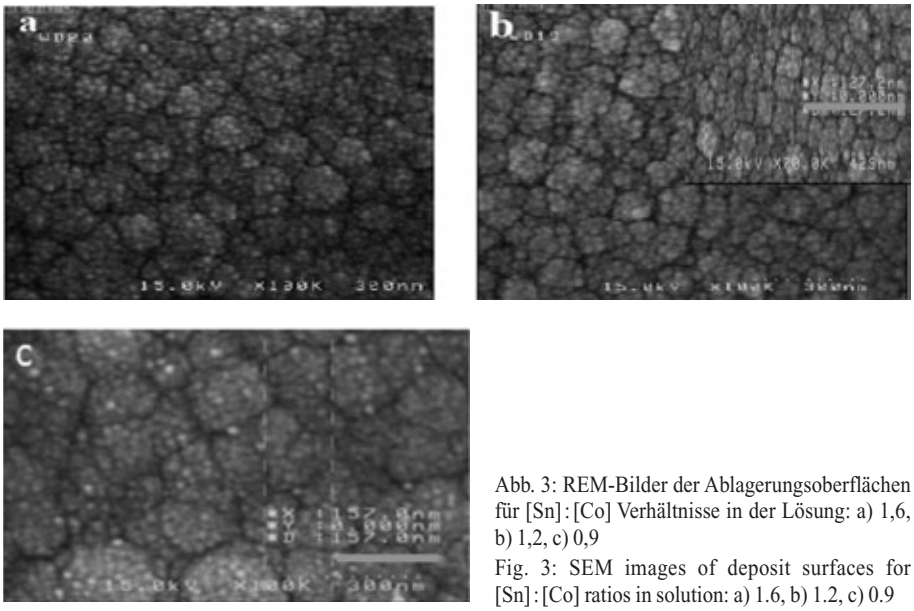

Abb. 3: REM-Bilder der Ablagerungsoberflächen für [Sn] : [Co] Verhältnisse in der Lösung: a) 1,6, b) 1,2, c) 0,9

Fig. 3: SEM images of deposit surfaces for [Sn] : [Co] ratios in solution: a) 1.6, b) 1.2, c) 0.9

ratur 47 ± 2 °C, pH ca. 8,2. Variationen der Metall-Ionenkonzentration in der Lösung wurden durch die Anpassung der Kobaltkonzentrationen erzielt.

Wenn man bedenkt, dass die Geschwindigkeit der Kobaltablagerung langsamer ist als die von Zinn, führt der Anstieg der Kobaltkonzentration im Bad aufgrund der Verzögerung bei der Keimbildung der Abscheidung zur Makropartikel-Beschichtungsmorphologie [12]. Die typische Beschichtung besitzt eine kompaktere und gleichmäßigere Morphologie mit einem Verhältnis von 1,2. Dieses Ergebnis ist kompatibel zu dem gewünschten Kobaltkonzentrationsbereich in der Ablagerung von (20–22 Gew.-%).

3.3 Wirkung der Temperatur im Bad auf Zusammensetzung und Morphologie der Beschichtung

Die von den beschichteten Oberflächen nach der Abscheidung bei Umgebungstemperatur (25 °C), 37 °C, 45 °C, und 65 °C und einer Stromdichte von 0,3 A/dm^2 sowie einem Verhältnis von Sn : Co von 1 : 1 bis 1 : 2 und einem pH-Wert von 8,2 erlangten REM-Bilder sind in *Abbildung 4* dargestellt. Die

Given that the cobalt deposition rate is slower than that of the tin, the increase in cobalt concentration in the bath results in macro particle coating morphology due to delay in deposition nucleation [12]. The typical coating has a more compact and uniform morphology with a ratio of 1.2. This result is compatible with the desired cobalt concentration range in the deposit of (20–22 wt%).

3.3 Effect of temperature in bath on the composition and morphology of coating

The SEM images obtained from coated surfaces after deposition at ambient (25 ºC), 37 ºC, 45 ºC and 65 ºC with current density 0.3 A/dm^2, ratio of Sn : Co in solution from 1 : 1 to 1 : 2 and pH ca. 8.2 are shown in *Figure 4*. Values for deposited alloy composition and cathode efficiency are given in *Table 4*.

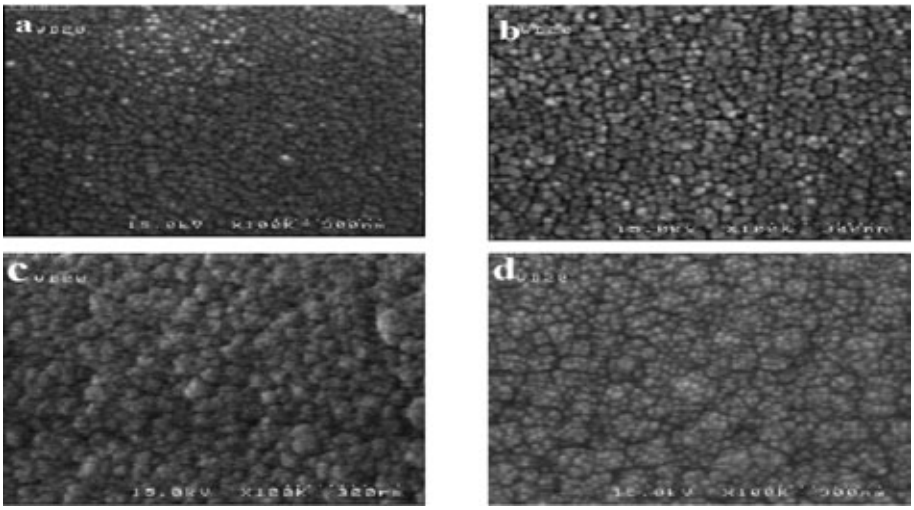

Abb. 4: REM-Bilder der bei Temperaturen von a) 25 ºC, b) 37 ºC, c) 45 ºC, d) 65 ºC gebildeten Oberflächen
Fig. 4: SEM images of the surface created in temperatures: a) 25 ºC, b) 37 ºC, c) 45 ºC, d) 65 ºC

Werte der abgeschiedenen Legierungszusammensetzung und der Kathodeneffizienz sind in *Tabelle 4* angegeben.

Bei niedrigen Badtemperaturen (25–37 ºC) war die Abscheidungsrate sehr niedrig und die Ablagerungsstruktur bestand aus sehr kleinen Nuklei mit minima-

At low bath temperatures (25–37 ºC), the deposition rate was very low and deposit structure consisted of very tiny nuclei with minimal agglomeration or grain growth. Under these conditions, the initial coating has poor adhesion to the substrate and is easily separated from the undercoat even with modest bending

Tab. 4: Wirkung der Badtemperatur auf die Zusammensetzung der Abscheidung

Table 4: Effect of bath temperature on deposit composition

Prüfling Nr. *Specimen No.*	*1*	*2*	*3*	*4*
Badtemperatur (°C) Bath temperature (°C)	25 ± 2	37 ± 2	45 ± 2	65 ± 2
Kobaltgehalt (%) Cobalt content (%)	63,1	52	23,52	17,35
Zinngehalt (%) Tin content (%)	36,9	48	76,48	82,65
Beschichtungsgewicht (g) Coating weight (g)	0,0300	0,0396	0,0451	0,0455
Stromausbeute (%) Current efficiency (%)	60,5	79,8	90,9	91,7
Sichtbare Abscheidungsgüte Apparent deposit quality	Unerwünscht Undesirable	Unerwünscht Undesirable	Erwünscht Desirable	Unerwünscht Undesirable

ler Agglomeration oder Kornwachstum. Unter diesen Bedingungen besitzt die anfängliche Beschichtung sehr schlechte Haftung am Substrat und kann selbst bei mäßiger Biegung des Prüflings leicht von der Grundierung gelöst werden. Durch Steigerung der Temperatur auf 45 °C wird die Abscheidung ohne jegliche Porosität gleichmäßiger. Dies wird auch durch die Verwendung einer höheren Konzentration von Zinnionen in der Lösung und somit in der Kathodendoppelschicht erzielt, was zu einem erhöhten Sn-Gehalt und einem verringerten Kobaltgehalt in der abgeschiedenen Legierung führt.

Auch die Morphologie veränderte sich von einem körnigen zu einem blumenkohlartigen Gefüge [13]. Durch die Steigerung der Temperatur auf 65 °C, wie aus den Analyseergebnissen der Beschichtungszusammensetzung hervorgeht, und durch die Reduzierung des Kobaltgehalts als Faktor des Beschichtungs-

of the test specimen. By increasing the temperature to 45 ºC, the deposit becomes more uniform without any porosity. This is also achieved by use of higher concentration of tin ions in solution and thus in the cathode double layer, resulting in enhanced Sn content and reduced cobalt content in the deposited alloy.

Also the morphology changed from granular to cauliflower-like structure [13]. By increasing the temperature to 65 ºC, as determined from was found out from analysis results of coating compositions, and with the reduction of cobalt content as a coating brightness factor, the coating was matt. in terms of Apparent deposit quality (brightness) that wasn't suitable. The *Figure 5* depicts the variations of coating composition in different temperatures of plating bath. By

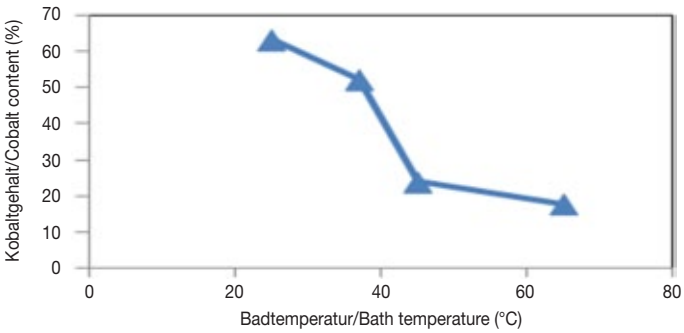

Abb. 5: Zusammensetzung der Zinn-Kobalt-Legierung versus Badtemperatur

Fig. 5: Tin-Cobalt alloy composition versus bath temperature

glanzes, wurde die Beschichtung hinsichtlich der sichtbaren Abscheidungsgüte (Glanz) matt und somit ungeeignet. *Abbildung 5* stellt die Variationen der Beschichtungszusammensetzung bei unterschiedlichen Beschichtungsbadtemperaturen dar. Durch die Erhöhung der Badtemperatur wird die in der Beschichtung vorhandene Kobaltmenge reduziert.

Allgemein führt eine Erhöhung der Temperatur zu erhöhter Leitfähigkeit des Elektrolyts und zur Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit und Rücklösung in der Kathode. Oft reduziert die Steigerung der Temperatur die Polarisierung edlerer Metalle, aber nur wenn die Temperatur auf den Polarisierungsgrad von aktivem Metall wirksamer ist [13]. Somit hat die Temperatur eine doppelte Wirkung: einerseits führt der Anstieg der Temperatur zur Abnahme der Polarisierung von edlerem Metall, andererseits verursacht sie mit steigender Diffusion des edleren Metalls zur Doppelschichtkathode die Verringerung der geringen Abscheiderate der angrenzenden Schicht aus aktiverem Metall. Die Veränderung der Legierungszusammensetzung hängt von der Überlegenheit des einen oder anderen Parameters ab. Aufgrund des beobachteten Verhaltens in diesem System kann gesagt werden, dass der Effekt der Reduzierung der Polarisierung des edleren Metalls die Verstärkung der Diffusion des aktiveren Metalls überwunden hat.

3.4 Streuvermögen von Sn-Co-Elektrolyten

Für die Untersuchung des Streuvermögens der Sn-Co-Legierungselektrolyte wurde ein Hull-Zelltestpanel unter optimalen Beschichtungsbadbedingungen beschichtet. Die Ergebnisse können *Abbildung 6* entnommen werden, welche die vollständige Bedeckung durch die Sn-Co-Abscheidung über die gesamte Kathodenfläche zeigt. Unter optimalen Abschei-

increasing the bath temperature, the amount of cobalt presented in coating has reduced.

In general, increase in temperature results in increased conductivity of the electrolyte, and enhance diffusion rates and redissolution in cathode. Increasing the temperature often reduces the polarization of more noble metal But when the temperature is more effective on the degree of polarization of active metal [13]. Thus the temperature has double effect as follows: in the one hand, increasing the temperature causes to decrease the polarization of more noble metal and on the other hand, with the increase diffusion of more noble metal to the double layer cathode, causes to decrease the pouring of layer adjacent from more active metal. Changing the alloy composition is dependent on overcoming each factor on another one. Due to the observed behavior in this system, it can be said that the effect of polarization reduction of more noble metal has overcome the increase diffusion of more active metal.

3.4 Throwing power of Sn-Co electrolytes

In order to study the throwing power of the Sn-Co alloy electrolyte, a Hull cell test panel was coated under optimum plating bath conditions. The results are seen in *Figure 6* which shows complete coverage by the Sn-Co deposit across the entire cathode surface. Under optimum deposition conditions, the entire test panel is perfectly coated, representing a range of high to low current densities, demonstrating excellent throwing power. By contrast, for decorative chromium plating under optimum conditions, maxi-

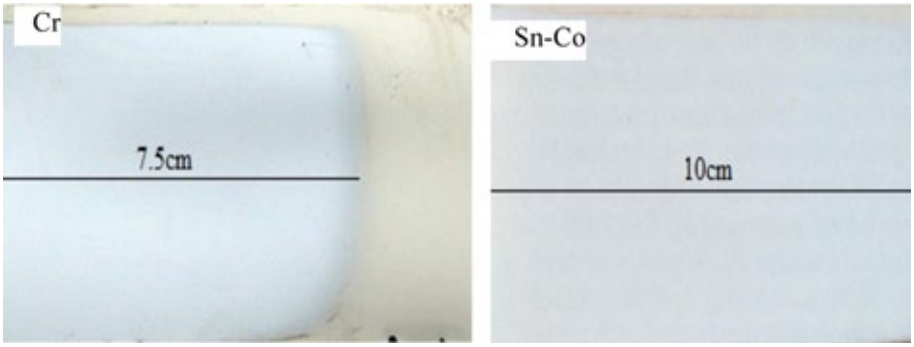

Abb. 6: Streuvermögen des Sn-Co-Elektrolyts im Vergleich zu dekorativem Chrom
Fig. 6: Throwing power of Sn-Co electrolyte compared with that for decorative chromium

dungsbedingungen wurde das gesamte Testpanel perfekt beschichtet und stellt einen Bereich von hohen bis niedrigen Stromdichten dar, die ausgezeichnetes Streuvermögen aufweisen. Im Vergleich betrug die maximale Beschichtung für dekorative Chrombeschichtung unter optimalen Bedingungen nur 75 %, was bei leichten Abweichungen von den optimalen Beschichtungsbedingungen weiter reduziert wurde.

3.5 Untersuchung des Sn-Co-Beschichtungsglanzes

Optimale Bedingungen zur Erlangung einer glänzenden Sn-Co-Legierungsbeschichtung zu erzielen, war das Hauptziel dieses Projekts, damit solche Beschichtungen hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften wie Glanz und Farbe mit glänzendem Chrom konkurrieren können. Dafür wurden Muster unter für Sn-Co-Legierungsbeschichtungen optimalen Abscheidungsbedingungen auf perfekt polierten Messingplatten mit Nickelgrundierung unter folgenden Bedingungen abgeschieden: Stromdichte: 0,3 A/dm^2, Badtemperatur 47 ± 2 °C, Verhältnis Sn : Co: 1 : 2 und pH 8.2.

Diese Bedingungen ergaben extrem glänzende Sn-Co-Legierungsbeschichtungen, die mit den Glanzchrombeschichtungen verglichen wurden. Für den Vergleich des Beschichtungsglanzes der beiden Mustertypen wurde die Intensität des reflektierten Lichts im Wellenlängenbereich von 350–2 500 mm verwendet. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 7* dargestellt.

Die Reflexionsspektren zeigen, dass der Reflexionsgrad der Sn-Co-Legierungsbeschichtung fast identisch mit dem des Glanzchroms war, also ca. 60 % über einen großen Wellenlängenbereich betrug, und somit die ähnliche visuelle Erscheinung der beiden Beschichtungen qualitativ bestätigt. Wie in *Abbildung 6* zu

mum coverage was only 75 % and this was further reduced with a modest deviations from optimum plating conditions.

3.5 Investigation of the Sn-Co coating brightness

Achieving the optimum conditions to obtain a bright Sn-Co alloy deposit was a major aim of this project allowing such coatings to compete with bright chromium in terms of physical characteristics such as brightness and color. For this, while using optimum deposition conditions for Sn-Co alloy coatings, specimens were deposited onto perfectly polished brass plate with a nickel underlayer under the following conditions: current density: 0.3 A/dm^2, bath temperature 47 ± 2 °C, ratio of Sn : Co: 1.2 and pH 8.2.

These conditions yielded extremely bright Sn-Co alloy coatings, which were compared with bright chromium coatings. The intensity of reflected light in the wavelength range of 350–2 500 nm was used to compare the coating brightness of the two sample types. The results are shown in *figure 7*.

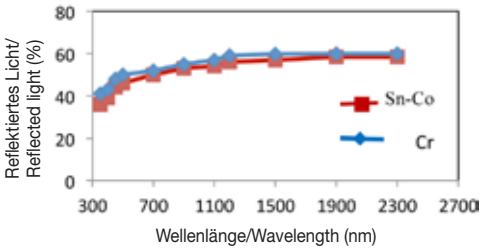

Abb. 7: Spektrofotometrische Kurve der Zinn-Kobalt- und Chrombeschichtung

Fig. 7: Spectrophotometric curve of tin-cobalt and chromium coating

The reflectance spectra show that reflectivity of the Sn-Co alloy coating was almost identical to that of bright chromium, approximately 60 % over a wide range of wavelengths, thus quantitatively confirming the similar visual appearance of the two coatings. As seen in *Figure 6*, both coatings exhibit a bluish white colour. These findings confirm that, in terms of visual appearance, Sn-Co alloys are viable alternatives to bright chromium.

sehen ist, weisen beide Überzüge eine bläulich-weiße Farbe auf. Diese Erkenntnisse bestätigen in Bezug auf die visuelle Erscheinung, dass Sn-Co-Legierungen machbare Alternativen für Glanzchrom sind.

3.6 Untersuchung der Haftung der Sn-Co-Legierungsbeschichtung

Zur Untersuchung der Haftung von Sn-Co-Legierungsbeschichtungen am Substrat wurde die Thermoschockprüfung angewandt. Unter optimalen Badbedingungen der Sn-Co-Legierungsabscheidung wurde nach Anlegen eines Thermoschocks für 1 Stunde bei 260 °C keine Blasenbildung beobachtet, auch nicht nach der anschließenden Kühlung. Dies lässt sich durch die nichtvorhandene Schubspannung erklären, die sich aus verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Beschichtung und der Grundierung ergibt. *Abbildung 8* zeigt die Oberfläche der Legierungsbeschichtung nach einer Thermoschockprüfung. Nach der Erwärmung auf 260 °C wechselte die Abscheidungsmorphologie aufgrund der verstärkten Diffusion von einer blumenkohlartigen Struktur zu einer körnigen Struktur. Die Ergebnisse von Biegeversuchen und Thermoschockprüfungen deuten darauf hin, dass die Sn-Co-Legierungsabscheidung, die sich unter optimalen Bedingungen gebildet hatte, ausreichende Haftung aufweist.

3.7 Korrosionsbeständigkeit von Sn-Co im Vergleich zur dekorativen Chrombeschichtung

Korrosionsmessungen wurden mithilfe der Tafel-Extrapolation und der elektrochemischen Impedanzmethoden vorgenommen. Die Abscheidungsdicke

3. 6 Investigation of Sn-Co alloy coating adhesion

A thermal shock test was applied in order to study the adhesion of Sn-Co alloy coatings to substrate. Under optimum bath conditions of Sn-Co alloy plating, no blistering was observed after applying a thermal shock at 260 ºC for 1 hr, nor after subsequent cooling. This can be explained in terms of absence of shear stress resulting from different thermal expansion coefficients of coating and underlayer. *Figure 8* shows the surface of the alloy coating after a thermal shock test. After heating to 260 ºC, the deposit morphology changed from cauliflower-like structure to a granular one, owing to enhanced diffusion. The results of bend- and thermal shock tests indicated that the Sn-Co alloy deposit formed under optimum conditions had sufficient adhesion.

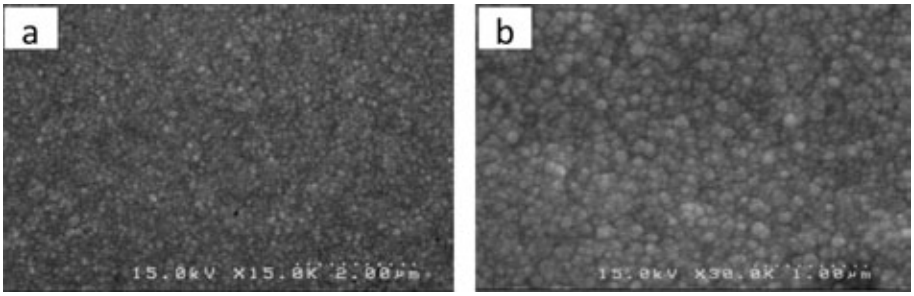

Abb. 8: REM-Bilder der Oberflächenbeschichtung nach der Temperaturschockprüfung: Vergrößerung: a) 15 000, b) 30 000

Fig. 8: SEM images of the surface coating after termal shoking test in magnification: a) 15 000, b) 30 000

3.7 Corrosion resistance of Sn-Co compared to decorative chromium coating

Corrosion measurements were made using the Tafel extrapolation and electrochemical impedance methods. Deposit thickness for Sn-Co and Cr samples were identical, and thickness values were determined using SEM images of metallographic cross-sections, as shown in *Figure 9*. Using these values, optimum alloy deposition rates of ca. 0.12 µ/min. can be estimated.

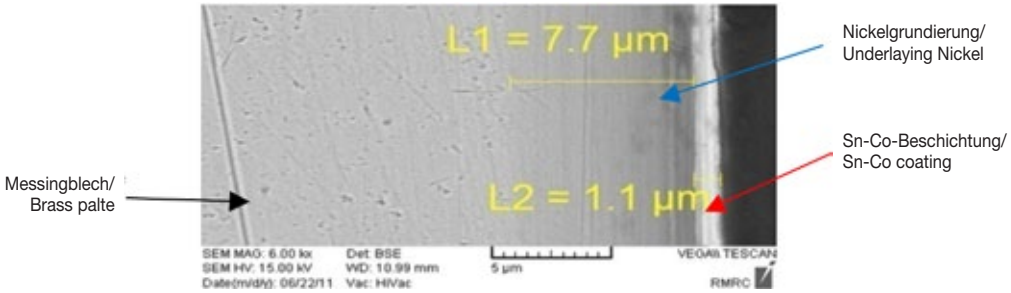

Abb. 9: REM-Querschnittaufnahme der Legierungsbeschichtung (0,3 A/dm², T = 47 ± 2 °C, pH = 8,2, t = 9 min)
Fig. 9: SEM cross-sectional image of alloy coatin (0.3 A/dm², T = 47 ± 2 °C, pH = 8.2, t = 9 min)

war für die Sn-Co- und die Cr-Muster identisch und die Dickewerte wurden anhand von REM-Bildern der metallographischen Querschnitte, wie in *Abbildung 9* dargestellt, bestimmt. Unter Zugrundelegung dieser Werte können optimale Legierungsabscheidungsraten von ca. 0,12 µ/min. geschätzt werden.

Abbildung 10 vergleicht die Polarisierungskurven der Sn-Co-Legierungsabscheidung unter optimalen Badbedingungen mit denen des dekorativen Chroms. Für den Vergleich der Korrosionseigenschaften dieser beiden Überzüge wurden dekorative Chromüberzüge bei unterschiedlicher Stärke mit einer ungefähren Abscheidungsgeschwindigkeit von 0,15 µ/min. in einem Stromdichtebereich von 10–15 A/dm² vorbereitet. Die wesentlichen Parameter dieser Kurven

Figure 10 compares polarization curves for Sn-Co alloy deposition under optimum bath conditions with those for decorative chromium. In order to compare the corrosion characteristics of these two coatings, decorative chromium coatings were prepared at different thickness with an approximate deposition rate of 0.15 µ/min in the current density range 10–15 A/dm². The essential parameters of these curves are shown in *Table 5*. As seen in *Figure 10*, there was little difference in corrosion current densities of specimen 1 plated under optimum conditions and chromium, especially for the specimen with thickness of 0.45 µm. This indicates that the corrosion resistance of a Sn-Co alloy deposit is comparable to that of a decorative chromium deposit of approximately the

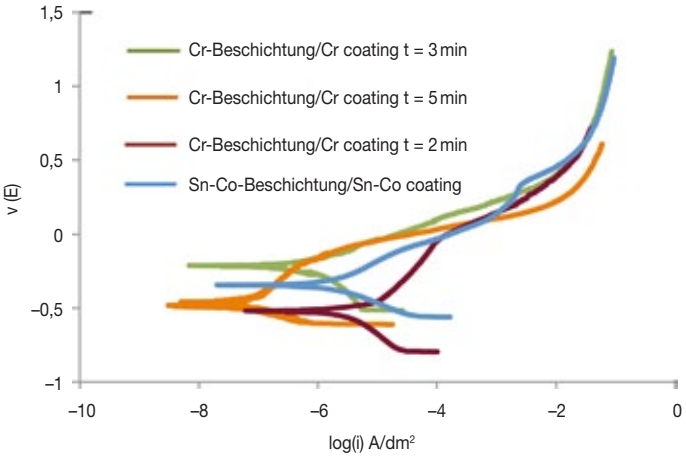

Abb. 10: Vergleich der Polarisationskurven der unter optimalen Badbedingungen entstandenen Sn-Co-Legierungsabscheidungen und dekorativen Chromabscheidungen für drei verschiedene Abscheidungszeiten
Fig. 10: Comparison of polarization curves between Sn-Co alloy deposits formed under optimum bath condition and decorative chromium deposits for three different deposition times

sind in *Tabelle 5* dargestellt. Wie in *Abbildung 10* zu sehen ist, gab es einen geringen Unterschied bei den Korrosionsstromdichten von Muster 1, das unter optimalen Bedingungen beschichtet wurde, und dem Chrom, insbesondere bei dem Muster mit einer Dicke von 0,45 µm. Dies deutet darauf hin, dass der Korrosionswiderstand einer Sn-Co-Legierungsabscheidung vergleichbar mit dem einer dekorativen Chromabscheidung von ungefähr gleicher Dicke ist. Es war auch zu beobachten, dass das Verhalten der Tafel-Explorationskurve für Sn-Co-Abscheidungen dem der dekorativen Chrombeschichtung ähnlich ist.

In Bezug auf die aus diesen Tests gewonnene Korrosionsstromdichte und Korrosionsraten der Sn-Co-Abscheidungen kann geschlossen werden, dass Sn-Co-Legierungsabscheidungen mit einer Zusammensetzung von (20–22) Gew.-% Kobalt eine gute Anlaufbeständigkeit sowie gute Beständigkeit gegen atmosphärische Korrosion aufwiesen, die der des dekorativen Chroms ähnlich ist. Daraus folgt, dass in Fällen, in denen ein hoher Korrosionswiderstand nicht erforderlich ist, das Sn-Co-Legierungsbeschichten ein guter Ersatz für dekorative Chrombeschichtung sein kann.

Weitere Versuche zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Sn-Co-Legierungsabscheidungen und dekorativem Chrom sowie zur Bestätigung der Ergebnisse der Tafel-Extrapolation wurden mithilfe elektrochemischer Impedanzmessungen durchgeführt, aus denen Nyquist-Plots für die Abscheidungen abgeleitet wurden. Das Ersatzschaubild und der Nyquist-Plot für Sn-Co-Legierungsabscheidungen sind in *Abbildung 11* dargestellt. Wie zu

same thickness. It is also seen that the behavior of the Tafel extrapolation curve for Sn-Co deposits is similar to that for the decorative chromium coating. In terms of the corrosion current density and corrosion rates of Sn-Co deposits obtained in these tests, it can be concluded that Sn-Co alloy deposits with composition (20–22) wt% cobalt, had a good resistance to tarnishing as well as atmospheric corrosion, comparable to that of decorative chromium. It follows that where high corrosion resistance is not needed, Sn-Co alloy electroplating offers a good replacement for decorative chromium plate.

Tab. 5: Tafel-Explorationsplots für Sn-Co- und Cr-Abscheidungen

Table 5: Tafel extrapolation plots for Sn- Co and Cr deposits

Prüfling Nr. *Specimen No.*	*Beschichtung* *Coating*	I_{Corr} *A/cm²)*	E_{Corr} *(v)*	*Korrosionsgeschwindigkeit* *Corrosion rate* *(mmy)*
1	$(Sn\text{-}Co)_{d=0{,}36\,\mu m}$ $(Sn\text{-}Co)_{d=0.36\,\mu m}$	$7{,}77 \cdot 10^{-7}$	–0,345	0,009
2	$Cr_{d1=0{,}45\,\mu m}$ $Cr_{d1=0.45\,\mu m}$	$1{,}94 \cdot 10^{-7}$	–0,291	0,002
3	$Cr_{d2=0{,}75\,\mu m}$ $Cr_{d2=0.75\,\mu m}$	$1{,}26 \cdot 10^{-8}$	–0,467	0,00014
4	$Cr_{d3=0{,}3\,\mu m}$ $Cr_{d3=0.3\,\mu m}$	$1{,}61 \cdot 10^{-8}$	–0,521	0,018

Further experiments to investigate the corrosion behavior of Sn-Co alloy deposits and those of decorative chromium as well as to confirm the results of Tafel extrapolation, were carried out using electrochemical impedance measurements from which Nyquist plots for these deposits were derived. The equivalent circuit and Nyquist plot for Sn-Co alloy deposits is shown in *Figure 11*. As seen, the experimentally obtained spectrum is in agreement with the impedance spectrum calculated from equivalent circuit. From this, the values of the equivalent circuit elements (R1, R2, and CPE1) were calculated. The values for these equivalent circuit elements calculated from the equivalent circuit for the Sn-Co alloy deposit are shown in *Table 6* for an approximate thickness of 0.36 µm. From the data in Table 6, an

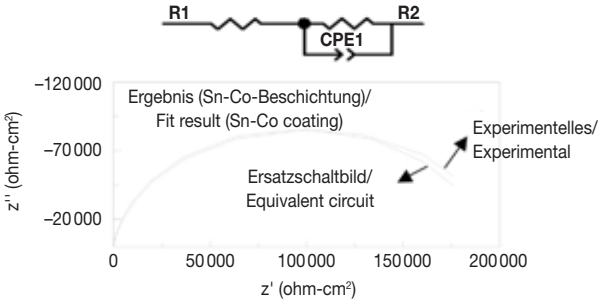

Abb. 11: Ersatzschaltbild und Nyquist-Kurve der Sn-Co-Beschichtungen bei einem Leerlaufpotential in 3,5 % Salzlösung

Fig. 11: Equivalent circuit and Nayquist curve of the Sn-Co coatings at open-circuit potential in 3.5% salt solution

Tab. 6: Impedanzdaten für die Korrosion von Zinn-Kobalt in einer 3,5 % Salzlösung

Table 6: Impedance data for the corrosion of tin-cobalt in 3.5 % salt solution

Muster *Specimen*	R_1 Ωcm^2	R_2 Ωcm^2	*CPE1-T* $\mu F.cm^{-2}$	*CPE1-P* $\mu F.cm^{-2}$
Sn-Co-Beschichtung Sn-Co coating	24,63	$1{,}935 \cdot 10^5$	$1{,}7989 \cdot 10^{-5}$	0,9293
Fehler (%) Error (%)	1,4592	1,7877	1,0689	0,2465

erkennen ist, entspricht das experimentell ermittelte Spektrum dem aus dem Ersatzschaltbild berechneten Impedanzspektrum. Daraus wurden die Werte der Elemente des Ersatzschaltbilds (R1, R2 und CPE1) berechnet. Die aus dem Ersatzschaltbild für die Sn-Co-Legierungsabscheidung berechneten Werte für diese Elemente des Ersatzschaltbilds für eine ungefähre Dicke von 0,36 µm sind in *Tabelle 6* dargestellt. Aus den Daten in *Tabelle 6* wurde für die Sn-Co-Legierungsbeschichtung ein Impedanzwert von ca. 200 000 Ωcm^2 berechnet.

Um die Impedanzspektren von Sn-Co- und Glanzchrombeschichtungen vergleichen zu können, wurde das Impedanz-Nyquist-Spektrum einer Glanzchrombeschichtung für Abscheidungen mit einer Dicke von ca. 0,45 µm und 0,3 µm erzielt. Das Ersatzschaltbild und die Nyquist-Impedanzkurve der Glanzchrombeschichtung für die verschiedenen Dickenwerte sind in *Abbildung 12* dargestellt. Die Parameter des Impedanzspektrums für die Glanzchrombeschichtung sind *Tabelle 7* zu entnehmen.

Vergleicht man die in den *Tabellen 6* und *7* aufgeführten Daten sowie die Impedanzkomponente (R2) des Sn-Co mit denen der Glanzchrombeschichtungen, ist festzustellen, dass die Werte für die widerstands-

impedance value of approx. 200 000 Ωcm^2 was calculated for the Sn-Co alloy coating.

In order to compare the impedance spectra of Sn-Co and bright chromium coatings, the impedance Nyquist spectrum of a bright chromium coating was obtained for deposits of approximately of 0.45 µm and 0.3 µm thickness. The equivalent circuit and Nyquist impedance curve of bright chromium coating is shown in *Figure 12* for these different thickness values. The parameters of impedance spectrum related to bright chromium coating are shown in *Table 7*.

In order to compare data shown in Tables 6 and 7 as well as comparing the impedance component (R2) of Sn-Co with bright chromium coatings, it noted that for approximately equal thickness values, the resistive component values of Sn-Co and bright chromium deposits are in the same range. This observation confirms the assertion that Sn-Co deposits have a corrosion resistance comparable to bright chromium coating at approximately equal values of thickness.

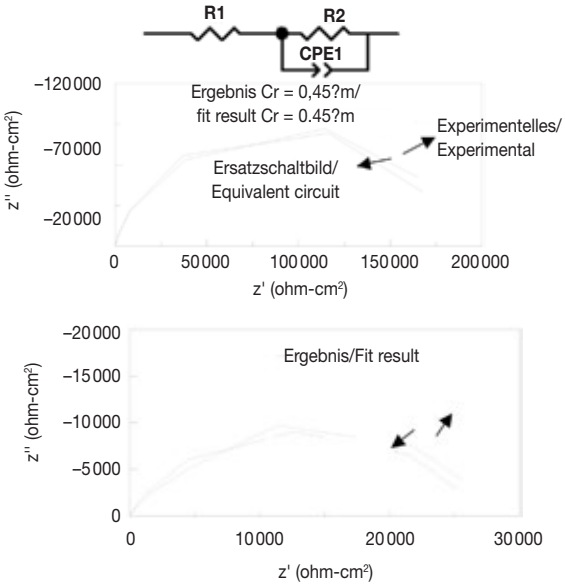

Abb. 12: Ersatzschaltbild und Nyquist-Kurve der Chrombeschichtungen: a) 0,45 µm, b) 0,3 µm

Fig. 12: Equivalent circuit and Nyquist curve of the chromium coatings: a) 0.45 µm, b) 0.3 µm

Tab. 7: Impedanzdaten für Chrombeschichtungen mit unterschiedlichen Dicken in 3,5 % NaCl-Lösungen

Table 7: Impedance data for chromium coatings with different thickness, in 3.5% NaCl solutions

Glanzchrom *Bright chromium*	R_1 Ωcm^2	R_2 Ωcm^2	*CPE1-T* $\mu F.cm^{-2}$	*CPE1-P* $\mu F.cm^{-2}$
Dicke: 0.45 µm Thickness: 0.45 µm	26,67	$1{,}822 \cdot 10^5$	$8{,}58 \cdot 10^{-6}$	0,9293
Fehler (%) Error (%)	3,326	2,23	1,74	0,2465
Dicke: 0.3 µm Thickness: 0.3 µm	23,31	22 687	$2{,}828 \cdot 10^{-5}$	0,76181
Fehler (%) Error (%)	9,58	5,	7,2	1,74

fähigen Bauteile von Sn-Co- und der Glanzchrom-Abscheidungen für ungefähr gleiche Dickewerte im gleichen Bereich liegen. Diese Beobachtung bestätigt die Behauptung, dass Sn-Co-Abscheidungen einen Korrosionswiderstand haben, der mit dem der Glanzchrombeschichtung bei ungefähr gleichen Dickewerten vergleichbar ist.

Figure 13 shows the Nyquist impedance spectra of Sn-Co alloy deposits compared with bright chromium coating.

As seen in *Figure 13*, there are clear similarities between the impedance spectra of Sn-Co deposits and decorative chromium coating, with their semicircular shape, as well as the similar coating polarization resistance values which, in turn, are in agree-

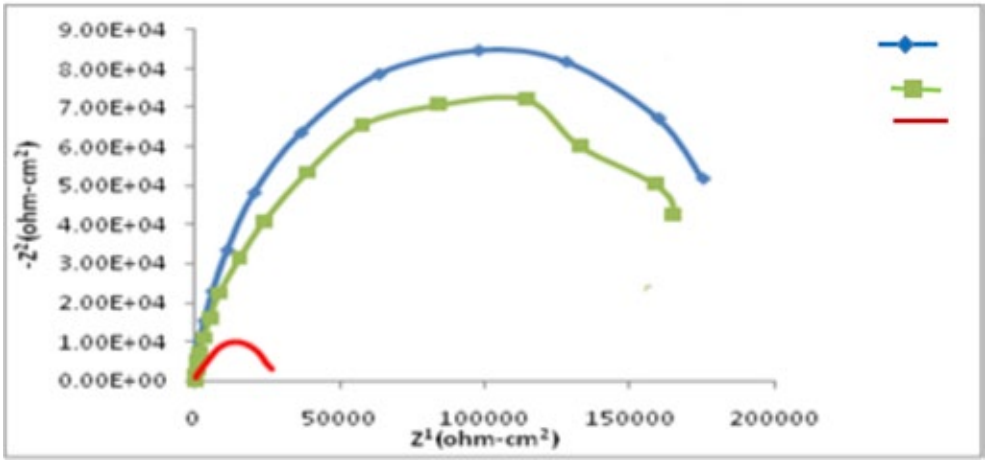

Abb. 13: Nyquist-Plots für Sn-Co- und Glanzchrom-Abscheidungen bei einem Leerlaufpotential in 3,5 % NaCl-Lösung
Fig. 13: Nyquist plots for Sn-Co and bright chromium deposits at open circuit potential in 3.5% NaCl solution

Abbildung 13 zeigt die Nyquist-Impedanzspektren der Sn-Co-Legierungsabscheidungen im Vergleich zur Glanzchrombeschichtung.

Wie in *Abbildung 13* zu sehen ist, gibt es eindeutige Ähnlichkeiten zwischen den Impedanzspektren der Sn-Co-Abscheidungen und der dekorativen Chrombeschichtung, die eine halbrunde Form sowie ähnliche Polarisierungswiderstandswerte der Beschichtung aufweisen und wiederum den Ergebnissen der Tafel-Kurvenverfahren entsprechen. Diese Ergebnisse bestätigen, dass Sn-Co-Legierungsbeschichtungen mit 20–22 % Kobaltgehalt eine Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit aufweisen, die mit dekorativem Chrom vergleichbar ist, weshalb sie als Ersatz für dieses betrachtet werden können.

4 Fazit

1. Eine Sn-Co-Legierungsbeschichtung wurde in einem alkalischen Pyrophosphatbad mithilfe von Gleichstrom erfolgreich galvanisiert. Die optimalen Abscheidungsbedingungen waren: Stromdichte 0,3 A/dm², Badtemperatur 47 ± 2 °C, Verhältnis von Sn zu Co in der Lösung: 1 : 2 und pH: 8–8,2, was zu einer Legierungsabscheidung mit einer Zusammensetzung von Sn-22 Gew.% Co führt.

2. Die Morphologie von Sn-(20-22) Gew.-% Co der Legierungsabscheidungen unter optimalen Bedingungen war kompakt und blumenkohlähnlich,

ment with the results of Tafel curve procedures. These results confirm that Sn-Co alloy coating with 20–22% cobalt of 20–22% content has a resistance to tarnish and atmospheric corrosion comparable to decorative chromium and can thus be considered as a replacement for it.

4 Conclusions

1. An Sn-Co alloy coating was successfully electroplated from an alkaline pyrophosphate bath using direct current. Optimum deposition conditions were: current density: 0.3 A/dm², bath temperature: 47 ± 2 °C, ratio of Sn to Co in solution: 1 : 2 and pH: 8–8.2, resulting in an alloy deposit of composition Sn-22 wt% Co.

2. The morphology of Sn-(20-22) wt% Co alloy deposits under optimum condition was compact and cauliflower-like, with columnar structures of grown, uniform, crack-free fine particle agglomeration.

mit Säulenstruktur gewachsener, rissfreier Agglomeration feiner Partikel.

3. Die Sn-Co-Legierung besaß hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften (Farbe, Glanz, Glätte) eine bläulich-weiße Farbe, ähnlich der von Chrombeschichtungen.
4. Die Stromausbeute nimmt mit zunehmender Stromdichte im Sn-Co-Beschichtungsbad ab; im Bereich der optimalen Stromdichte jedoch zeigt es eine hohe Stromausbeute (90 %) im Vergleich zu dekorativen Chromelektrolyten.
5. Das Streuvermögen von Sn-Co-Legierungsbeschichtungslösungen ist höher als das für Chrombeschichtungsbäder für 100%ige Beschichtung.
6. Sn-Co-Legierungsabscheidungen wiesen ohne Blasenbildung hohe Temperaturschock-Beständigkeit auf.
7. Aus den Ergebnissen der Tafel-Extrapolation wurden die Korrosionsstromdichte und die Korrosionsrate von Sn-(20-22 Gew.-%) Co-Legierungsbeschichtung mit $7{,}77 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2 bzw. 0,009 mm/y errechnet. Im Vergleich dazu ergaben sich für die Korrosionsstromdichte von dekorativen Chrombeschichtungen der ungefähr gleichen Dicke $16{,}14 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2 mit einer Korrosionsrate von 0,018 mm/y. Folglich ist der Korrosionswiderstand ziemlich ähnlich.
8. Die von den Nyquist-Plots abgeleiteten Werte der elektrochemischen Impedanzspektren stimmten mit den Daten der Tafel-Kurven überein, wobei die Werte des Polarisationswiderstands für die Sn-Co-Legierungsbeschichtung denen des dekorativen Chroms im Bereich von 200 000 Ωcm^2 nahe kamen.
9. In Bezug auf die Gesundheit und Sicherheit der Arbeiter, die Bedienungsfreundlichkeit und die Aufbereitung und Ableitung der Abwässer sind Sn-Co-Galvanisierbäder, die frei von sechswertigen Chromionen, Chlorid und Fluoriden sowie von Ammoniumverbindungen sind, den konventionellen sechswertigen Galvanisier-Elektrolyten aus Chrom vorzuziehen.
10. Aus vorliegender Arbeit geht hervor, dass der hier geschilderte Sn-Co-Elektroabscheidungsprozess, im Gegensatz zur Chromabscheidung, ohne Weiteres für Gestell- und Trommelware angewandt werden kann.

3. The Sn-Co alloy in terms of physical properties (colour, brightness, smoothness) possessed a bluish white color similar to that of chromium coatings.
4. Current efficiency decreases with increasing current density in the Sn-Co coating bath, but in the range of optimum current density, it exhibits a high current efficiency (90 %) as compared with decorative chromium electrolytes.
5. The throwing power of Sn-Co alloy plating solutions is higher than those for chromium plating baths for 100 % coating.
6. Sn-Co alloy deposits had good resistance to thermal shock without blistering.
7. From the results of Tafel extrapolation, the corrosion current density and corrosion rate of Sn-(20-22 wt%) Co alloy coating was calculated to be $7{,}77 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2 and 0.009 mm/y respectively. By comparison, the corrosion current density of decorative chromium coatings of approximately equal thickness, was found to be $16{,}14 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2 with a corrosion rate of 0.018 mm/y. Thus the corrosion resistance of these two deposits are quite similar.
8. Values derived from Nyquist plots of electrochemical impedance spectra were in agreement with data from the Tafel curves, with polarization resistance values for Sn-Co alloy coating was close to that of decorative chromium in the region of 200 000 Ωcm^2 .
9. In terms of operator health and safety, ease of process operation and effluent treatment and discharge, the Sn-Co plating baths, devoid of hexavalent chromium ions, chloride and fluorides as well as ammonia compounds, are preferable to conventional hexavalent chromium plating electrolytes.
10. From the present work, it appears that the Sn-Co electrodeposition process reported here can be easily used for both rack and barrel plating, in contrast to chromium deposition.

Der hier geschilderte Sn-Co-Elektrolyt weist im Bad einen wesentlich niedrigeren Metallgehalt auf als konventionelle Chromgalvanisierlösungen

The Sn-Co electrolyte reported here has a significantly lower metal content in the bath than conventional chromium plating solutions

Literatur/References

[1] Ghorbani.M, "Coating of metal ", Sharif University Press, Volume I, 2006.

[2] S K.CHO,B.H.RO,J.L PARK," Tin- Cobalt Alloy Plating In A Pyrophosphate Bath", The 4thAsia- Pacific Interfinish Congerss, October 27-30, 1998.

[3] Y. Song, D. Chin, "Current Efficiency and polarization behavior of trivalent Chromium Electrodeposition process", Electrochimica Acta, 48(2002) 349–356.

[4] Arvydas Srvia,Zenius Mockus," Kinetics of Sn and Co Codeposition in citrate solutions",Electrochimica Acta 46(2000) 571–577.

[5] US Patent No 3,914,160 1973.

[6] E. Gomez, E. Guaus, J. Torrent,X . Alcobe and E. Valles," Tin- Cobalt electrodeposition from sulfate- gluconate baths",Journal of applied electrochemistry 31 (2001)349–354

[7] Dr. Manfred Jordan, "The Electrodeposition of Tin and its Alloys", Eugen G. Leuze Publishers, Germany, 1995,ch 10 pp137–139.

[8] US Patent No 3,772,168, 1972

[9] Mordechay Schlesinger, Milan Paunovic," Modern electroplating",Fourth Edition, 2000, part b physical Consideration, 29-44 Ch 18 . Peinciples of Alloy plating, pp 487–504.

[10] Brenner.A,"Electrodeposition of alloys",Academic press, New York & London, vol 2, 1963

[11] US Patent No 4,035,249, 1976

[12] S.K. Cho, H.S. Han, C.K. Lee, C.I. Ahn, J.I, Park, "tin- cobalt alloy plating from the pyrophosphate bath" Materials Science forum vol. 439, pp 57–61,2003

[13] ZHANG J J, XIA Y Y," Co-Sn alloys as negative electrode materials for eechargeable lithium batteries", J Electrochem Soc53(2006)1466–1471

Einführung in die Galvanotechnik

Grundlagen der chemischen, elektrochemischen, physikalischen und elektrotechnischen Begriffe

Von Bernhard Gaida. Neu überarbeitete, 10. Auflage 2012. 240 Seiten. ISBN-Nr. 3-87480-266-6.
Preis € 37,– inkl. 7 % MwSt. und Versand in Deutschland

Die erste Auflage dieses Buches erschien vor 44 Jahren, seitdem gehört es zu den Standardwerken für die Aus- und Weiterbildung in der Galvanotechnik. Aus dem Inhalt:

- Physikalische und chemische Grundbegriffe
- Periodensystem der Elemente und Atomaufbau
- Gasgesetze
- Metalle
- Nichteisenmetalle
- Legierungen
- Lösungen
- Säuren
- Hydroxide (Basen)
- Salze
- Thermochemie
- Oxidation und Reduktion, ...

Eugen G. Leuze Verlag KG
Karlstraße 4 | D-88348 Bad Saulgau
Tel. 07581/4801-0 | Fax 07581/4801-10
buchbestellung@leuze-verlag.de | www.leuze-verlag.de

LEUZE VERLAG seit 1902