

# Elektrochemische Zink-Bismut Legierungsabscheidung

## Masterarbeit

Ausgeführt am  
Institut für Chemische Technologie von Materialien  
der Technischen Universität Graz

unter der Anleitung von  
Assoc. Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Bernhard Gollas

durch  
Andreas Luegger

März 2013

## Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Masterarbeit war die Entwicklung eines Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung einer Zink-Bismut-Legierung als Laufsichtmaterial für Gleitlager. Die Firma Miba hat sich diese Idee im Jahre 2008 patentieren lassen. Zu Beginn der Arbeit wurden Hullzellen-Experimente zur separaten Zink- und Bismutabscheidung durchgeführt. Das Auftreten verbrannter Zink-Bismut-Schichten aus Legierungselektrolyten wurde beobachtet. Durch cyclische Voltammetrie in verschiedenen sauren und basischen Bädern wurden die Redox-Potentiale von Zink und Bismut in den Einzel- und Legierungselektrolyten bestimmt. Um der Herausforderung der stark unterschiedlichen Redox-Potentiale von Zink und Bismut zu begegnen, wurde die Elektrolytzusammensetzung variiert. Durch die Verwendung von Badadditiven konnten aus sauren Elektrolyten kompakte Legierungsschichten auf Hullzellen-Blechen abgeschieden werden. Der Schmelzpunkt der Zn-Bi-Legierungen wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt. Hullzellen-Experimente mit rotierenden Zylinderelektroden wurden durchgeführt, um den Einfluß des Stofftransportes quantitativ zu berücksichtigen.

Die Zusammensetzung und Dicke der Zn-Bi-Legierungsschichten wurde mittels Röntgenfluoreszenz für verschiedene Stromdichten ermittelt. Kristallitgrößen, Textur sowie die Phasenzusammensetzung der Zn-Bi-Legierungsschichten wurden mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. An Querschliffen wurde die Elementzusammensetzung der Zn-Bi-Legierungsschichten mittels REM-EDX-Messungen untersucht und die Mikrohärtigkeit nach Vickers ermittelt.

## Abstract

The purpose of this master thesis was the development of an electrolyte for the electrodeposition of zinc-bismuth-alloys used as overlays in bearings. This idea was patented by the Miba company in 2008. Separate bismuth- and zinc-depositions in Hull cell experiments were made at the beginning of this work. Burnt zinc-bismuth-layers were observed for mixed electrolytes. The determination of the redox potentials of zinc and bismuth in separate- or an alloy-electrolyte was carried out by cyclic voltammetry in different acidic or alkaline baths. To meet the challenge of the very different redox-potentials of zinc and bismuth, the composition of the electrolyte was varied. Due to the usage of bath additives the deposition of a compact alloy-layer on the cathode was possible from acidic electrolytes. The melting point of the Zn-Bi-alloys was determined by Differential Scanning Calorimetry. To quantify the impact of the mass transport, Hull cell experiments with a rotating cylinder-electrode were performed.

The composition and thickness of the Zn-Bi-layers as a function of current density were determined by X-ray-fluorescence.

The crystallite size, texture and composition of the phases of the Zn-Bi-alloy were determined by X-ray-diffraction. Cross sections were made to find out the composition of the Zn-Bi-alloy by scanning electron microscopy and EDS and further, to investigate the Vickers micro-hardness.

## Danksagung

Diese Masterarbeit wurde am Institut für Chemische Technologie von Materialien der Technischen Universität Graz in Kooperation mit dem Kompetenzzentrum für elektrochemische Oberflächentechnologie (CEST) und der Firma Miba Gleitlager GmbH erstellt.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meinem wissenschaftlichen Betreuer, Hrn. Prof. Dr. Bernhard Gollas, für seine zahlreichen Ratschläge und bei Hrn. Prof. Dr. Otto Fruhwirth für die Unterstützung bei der Durchführung der DSC-Messungen. Ein großes Dankeschön gebührt auch den CEST Mitarbeitern Tünde Vanka, Werner Artner und Jaroslav Wosik, die mich bei der Probenvorbereitung und Materialcharakterisierung unterstützt haben.

Für die sehr interessante und herausfordernde Aufgabenstellung möchte ich mich bei der Firma Miba Gleitlager GmbH bedanken, im speziellen bei Hrn. DI Martin Offenbecher und Hrn. DI(FH) Jakob Zidar.

Weiters möchte ich mich bei meinen Studienkollegen Mathias Eisenhut und Stephan Weinberger bedanken, die mich im Zuge eines Projektlabors unterstützt haben. Nicht ungenannt verbleiben dürfen auch meine Laborkollegen Luciana Vieira, Ming Wu, Christian Zelger und Jaroslav Kotowski, mit denen ich oft lustige aber auch nachdenkliche Zeiten durchlebt habe.

Großer Dank geht auch an meine Familie, die immer an mich geglaubt hat und in schwierigen Zeiten immer zu mir gestanden ist. Danke auch an all meine Freunde, die immer ein offenes Ohr für mich hatten.

Zum Schluß möchte ich auch meiner Freundin Andrea danken, die meinen Studienabschluß parallel zu meiner Berufstätigkeit mit Geduld ertragen hat.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

# INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung.....	- 1 -
1.1. Gleitlager .....	- 1 -
1.1.1. Grundlagen .....	- 1 -
1.1.2. Lagermaterialien – Aufbau, Arten von Gleitlagern.....	- 3 -
1.2. Grundlagen der elektrochemischen Metallabscheidung .....	- 4 -
1.3. Elektrochemische Kinetik – Überspannung.....	- 7 -
1.3.1. Durchtrittsüberspannung $\eta_D$ .....	- 8 -
1.3.2. Diffusionsüberspannung $\eta_d$ .....	- 8 -
1.3.3. Kristallisationsüberspannung $\eta_K$ .....	- 9 -
1.4. Elektrochemische Legierungsabscheidung.....	- 10 -
1.4.1. Modell der lokalen Perforation .....	- 12 -
1.4.2. Beispiele für elektrochemische Legierungsschichten.....	- 12 -
1.4.3. Literaturlauswertung zu Zink- bzw. Bismutlegierungen.....	- 14 -
2. Aufgabenstellung .....	- 15 -
3. Experimentelles .....	- 16 -
3.1. Chemikalien .....	- 16 -
3.1.1. Grundelektrolyte .....	- 16 -
3.1.2. Additive.....	- 16 -
3.2. Hullzellen-Experimente .....	- 16 -
3.2.1. PVC – Hullzelle .....	- 18 -
3.2.2. Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode.....	- 19 -
3.3. Quadratzellenexperimente .....	- 19 -
3.4. Analytische Methoden, Materialcharakterisierung .....	- 20 -
3.4.1. Cyclische Voltammetrie (CV) .....	- 20 -
3.4.2. Röntgenfluoreszenz (XRF).....	- 21 -
3.4.3. Röntgendiffraktometrie (XRD).....	- 22 -
3.4.4. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenstrahlanalyse.....	- 22 -
3.4.5. Mikrohärte nach Vickers.....	- 22 -
3.4.6. Schmelzpunktbestimmung der Zn-Bi-Legierungsschicht .....	- 24 -

4.	Ergebnisse und Diskussion.....	- 25 -
4.1.	Separate Zink- bzw. Bismutabscheidung.....	- 25 -
4.1.1.	Bismutabscheidung.....	- 25 -
4.1.2.	Zinkabscheidung.....	- 27 -
4.2.	Cyclische Voltammetrie (CV).....	- 29 -
4.2.1.	Grundströme, Redox-Potentiale von Zink und Bismut.....	- 29 -
4.2.2.	Elektrolyt-Screening.....	- 33 -
4.2.2.1.	Saure Elektrolyte.....	- 33 -
4.2.2.2.	Basische Elektrolyte.....	- 38 -
4.3.	Hullzellen-Experimente mit Hilfe der klassischen Hullzelle.....	- 42 -
4.3.1.	Saure Elektrolyte.....	- 42 -
4.3.2.	Alkalische Elektrolyte.....	- 44 -
4.3.3.	Rasterelektronenmikroskopie.....	- 44 -
4.3.4.	Elementzusammensetzung der Zn-Bi-Legierungsschicht.....	- 46 -
4.3.5.	Kathodische Stromausbeute $\eta$ .....	- 48 -
4.3.6.	Bestimmung der Textur von Zink und Bismut mittels XRD.....	- 51 -
4.3.7.	Schmelzpunktbestimmung der Zn-Bi-Legierung mittels DSC.....	- 52 -
4.4.	Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode (Rota Hull).....	- 53 -
4.4.1.	Schichtdicke und -zusammensetzung.....	- 54 -
4.4.2.	Bestimmung der Kristallitgrößen und der Schichtzusammensetzung von Zink und Bismut mittels XRD.....	- 56 -
4.4.3.	Querschliffuntersuchungen.....	- 60 -
4.4.3.1.	Rasterelektronenmikroskopie/EDX.....	- 60 -
4.4.3.2.	Mikrohärte nach Vickers (HV).....	- 64 -
5.	Zusammenfassung.....	- 71 -

## ANHANG

### LITERATURVERZEICHNIS

# 1. Einleitung

Gleitlager sind heutzutage als funktions- und lebensdauerbestimmende Komponenten in Verbrennungsmotoren von Nutzfahrzeugen, Schiffen oder Kraftwerken nicht wegzudenken. Sie dienen der Lagerung von Kurbel- und Nockenwellen, minimieren die während des Betriebs entstehende Reibung und schützen den Motor vor Beschädigung und Ausfall [1]. Das Ziel der Entwicklung von Gleitlagern ist es, den ständig steigenden Umwelt- und Leistungsanforderungen gerecht zu werden. Als Marktführer stellt die Firma Miba AG durch die Entwicklung immer neuer Bauarten sicher, dass moderne Motoren selbst unter extremen Bedingungen Höchstleistungen effizient erbringen.

## 1.1. Gleitlager

### 1.1.1. Grundlagen

Gleitlager werden in Verbrennungsmotoren unter hydrodynamischen Bedingungen betrieben und sollen möglichst geringe Reibkoeffizienten aufweisen, um die inneren Verluste des Motors gering zu halten. Sie müssen daher für immer höhere spezifische Belastungen, sei es als Axial- oder Radiallager, ausgelegt werden.

Sie sind Teil eines tribologischen Systems, das neben dem Gleitlager selbst noch aus einer Welle, einem Schmierstoff und dem Lagergehäuse besteht. Die Hauptaufgabe in diesem System besteht darin, die Lage der Bauteile zueinander zu fixieren und die Führungsgenauigkeit über den gesamten Bewegungsbereich sicherzustellen sowie dabei auftretende Kräfte zu übertragen. Zusammen mit weiteren Einflussgrößen (Schmierstoff, Lagerspiel, Gleitgeschwindigkeit u.a.) ist das hydrodynamische Gleitlager für die Ausbildung eines tragfähigen Schmierfilms auch unter wechselnden thermischen Bedingungen verantwortlich. Dieser verhindert, dass es durch den direkten Kontakt von Welle und Lager im Betrieb durch Reibung zur Wärmeentwicklung und in weiterer Folge zum Verschleiß kommt.

Die Entstehung des Schmierfilms ist auf die exzentrische Lage der Welle zurückzuführen. Zwischen Gleitlager und Welle bildet sich ein konvergenter Lagerspalt aus. Die rotierende Welle fördert den Schmierstoff in diesen Lagerspalt. Der dadurch entstehende Schmiermitteldruck muss für eine sichere Funktion so groß sein, dass die Lagerkraft ohne Berührung der Gleitflächen aufgenommen wird. Die Exzentrizität der Welle stellt sich im Lagersystem so ein, dass Lagerkraft und Schmiermitteldruck im Gleichgewicht stehen.

Grundsätzlich sind drei Bereiche der Reibungszustände in einem hydrodynamischen Gleitlager zu unterscheiden. Im Bereich der *Haftreibung* berühren sich die Oberflächen der Gleitpartner. Dadurch können elastische oder plastische Deformationen auftreten. *Mischreibung* entsteht, wenn die Welle und das Gleitlager trotz Schmierung physikalischen Kontakt aufgrund ihrer Oberflächenrauigkeiten haben. Mit zunehmender Geschwindigkeit nimmt jedoch der hydrodynamische Traganteil zu. Die Reibkraft der Mischreibung  $F_M$  kann aus einem Anteil für Festkörperreibung  $F_F$  und einem Anteil für die hydrodynamische Reibung  $F_H$  zusammengesetzt werden. Ab einer gewissen Gleitgeschwindigkeit tritt nur noch *Flüssigkeitsreibung* auf. Die Oberflächen der Gleitpartner sind durch einen Schmierfilm getrennt und berühren sich nicht mehr. Nur diese Art der Reibung garantiert eine verschleißfreie und sichere Funktion des Lagers [2]. Die gegenseitige Beziehung der drei verschiedenen Reibungsarten lässt sich mit Hilfe der Stribeck-Kurve veranschaulichen. Die Stribeck-Kurve in Abbildung 1 beschreibt den Verlauf der Reibkraft  $F_R$  als Funktion der Reibgeschwindigkeit  $v$  (Umdrehungen der Welle pro Minute) bei konstanter Temperatur und konstanter Last [3]. Die Stribeck-Kurve lässt sich in drei Bereiche einteilen:

Bereich I: In diesem Bereich tritt Haftreibung auf, es herrscht ein Festkörperkontakt zwischen Welle und Lagerschale ( $v = 0$ ).

Bereich II: Mit zunehmender Reibgeschwindigkeit ist eine Reduktion der Reibkraft durch die beginnende Mischreibung zu beobachten. Am Umwandlungspunkt der Kurve (Übergang der Mischreibung in die Flüssigkeitsreibung) tritt ein Minimum der Reibkraft auf.

Bereich III: Im Bereich der Flüssigkeitsreibung steigt die Reibkraft durch den erhöhten Fließwiderstand im Schmierfilm in etwa linear mit der Reibgeschwindigkeit an.

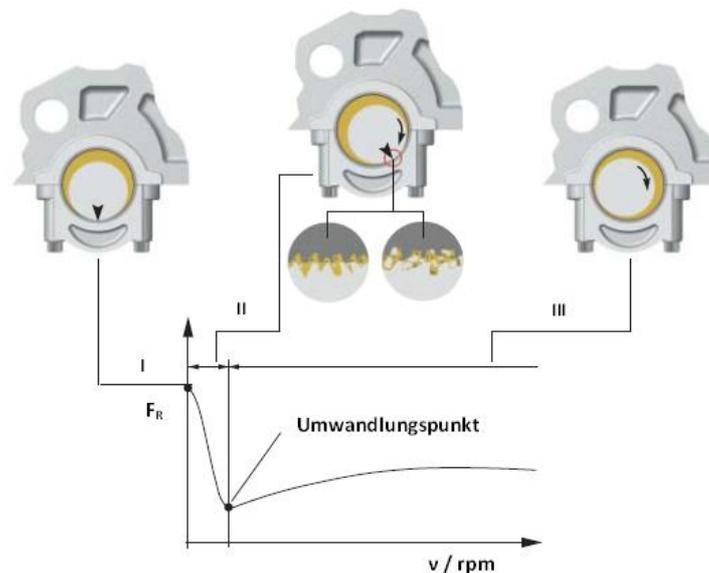


Abbildung 1: Stribeck-Kurve bei konstanter Temperatur und konstanter Last

Besondere Anforderungen an Gleitlager bringen Start-Stop-Systeme mit sich, mit denen immer mehr Fahrzeuge ausgestattet werden. Fahrzeughersteller erwarten sich durch konsequentes Abstellen des Motors bei Fahrzeugstillstand (z.B. vor einer roten Ampel im Stadtverkehr) einen Sprit-Verbrauchsvorteil von ca. 5%. Jedoch ist während des Anfahrens und Auslaufens des Motors lediglich Mischreibung vorhanden, was hohe Belastungen an die Lagermaterialien stellt, um einen vorzeitigen Verschleiß zu verhindern [4].

### 1.1.2. Lagermaterialien – Aufbau, Arten von Gleitlagern

Gleitlager der Firma Miba lassen sich durch die Anzahl ihrer Funktionsschichten in drei verschiedene Ausführungen einteilen. Solid-Gleitlager bestehen lediglich aus einer Kupfer- oder Aluminiumlegierung. Bi-Metall-Gleitlager bestehen aus einem kohlenstoffarmen Stahlrücken, der meist eine Wandstärke von 2 bis 10mm aufweist. Darauf wird durch unterschiedliche Verfahren (Gießen oder Walzplattieren) das Lagermetall (eine Kupfer- oder Aluminiumlegierung unterschiedlicher Zusammensetzung) mit einer Wandstärke von ca. 0,2 bis 1 mm aufgebracht. Durch die Zusammensetzung der Legierung lässt sich je nach Einsatz des Gleitlagers die Härte variieren. Tri-Metall-Gleitlager unterliegen dem gleichen Aufbau und Herstellungsverfahren wie Bi-Metall-Gleitlager, jedoch wird bei diesem Lagertyp noch zusätzlich eine Laufschrift mittels Sprühverfahren (Gleitlack), physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition, PVD) oder durch elektrochemische Beschichtung im Mikrometerbereich aufgetragen. Die Abbildung 2 zeigt den Aufbau der drei unterschiedlichen Ausführungen [5].

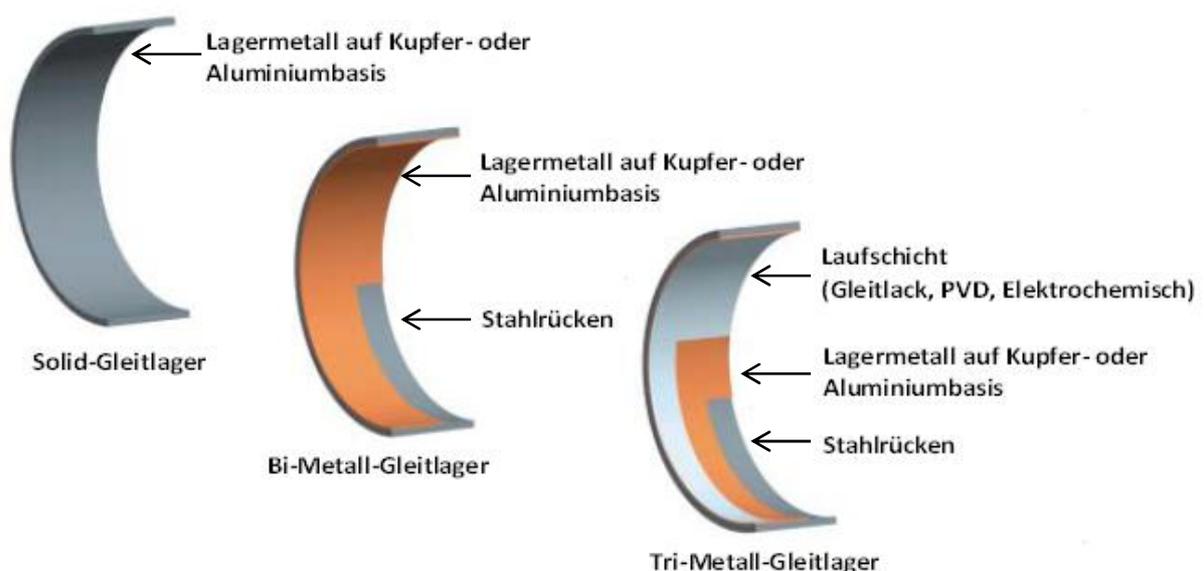


Abbildung 2: Verschiedene Ausführungen von Gleitlagern

Die Lagermaterialien müssen viele, teilweise gegensätzlich wirkende Anforderungen erfüllen, um eine optimale Performance und eine lange Lebensdauer zu erzielen.

Zu den wichtigsten zählen [6]:

- Ermüdungsfestigkeit (Aufnahme der Dauerbelastung)
- Erosionsbeständigkeit (Widerstand gegen Auswaschung durch Ölströmung)
- Kavitationsbeständigkeit (Widerstand gegen Zerrüttung durch implodierende Gasblasen im Ölstrom)
- Abriebfestigkeit (Widerstand gegen abrasiven Verschleiß)
- Fressen (Widerstand gegen Verschweißen mit dem Wellenwerkstoff)
- Korrosionsbeständigkeit (Widerstand gegen chemischen Angriff)

Diese Herausforderungen können von einem homogenen Werkstoff nicht erfüllt werden. Deshalb sind moderne Gleitlager aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften aufgebaut (vgl. *Tri-Metall-Gleitlager*). Besondere Anforderungen werden an das Material der Laufschrift des Gleitlagers gestellt, denn diese Schicht steht in direktem Kontakt mit der Welle des Motors. Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer Laufschrift aus einer Zinkmatrix mit wenigstens einem weiteren Legierungselement, die elektrochemisch abgeschieden werden soll.

## 1.2. Grundlagen der elektrochemischen Metallabscheidung

In Salzen wie beispielsweise Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) werden die Plätze des Kristallgitters von positiv geladenen Zink- und negativ geladenen Sulfat-Teilchen eingenommen. Die Existenz des Kristallgitters ist nur durch die zwischen den elektrisch geladenen Teilchen wirkenden elektrostatischen Kräfte zu erklären (Coulomb'sches Gesetz, Gleichung 1.1):

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon_0 \cdot r^2} \quad (1.1)$$

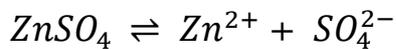
$F$ .....Elektrostatische Anziehungskraft

$q_1, q_2$ .....zwei Ladungsmengen

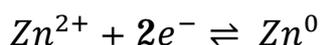
$r$ .....Abstand der Ladungen  $q_1$  und  $q_2$

$\epsilon_0$ .....Dielektrizitätskonstante des Vakuums

Löst man den  $ZnSO_4$ -Kristall in einem Lösungsmittel wie beispielsweise  $H_2O$ , so wird die Anziehungskraft durch die Änderung der Dielektrizitätskonstanten von  $\epsilon_0$  auf  $\epsilon_{H_2O}$  geschwächt. Es ist nun sehr viel weniger Energie notwendig, um die einzelnen Gitterbausteine voneinander zu lösen, das Salz dissoziiert zu Ionen. Der Bedarf an Dissoziationsenergie ist aber dadurch noch nicht gedeckt. Durch den Dipolcharakter der Wassermoleküle sind diese in der Lage, sich an die Ionen anlagern und sie mit einer Hydrathülle zu umgeben (Solvatation). Den eigentlichen Beitrag zum Aufbrechen der Ionenbindung zwischen positiv und negativ geladenen Gitterbausteinen liefert also die freiwerdende Solvatationsenergie. Die Flüssigkeit, in der die beweglichen Ionen vorliegen, wird als Elektrolyt bezeichnet [7]. Zinksulfat dissoziiert in einem Lösungsmittel zum Zink(II)-Ion und dem Sulfat(II)-Ion:



Taucht man nun in einen Elektrolyten zwei Zink-Elektroden ein und legt eine äußere Spannung an (Elektrolyse), wird sich an der negativen Elektrode (Kathode) das Metall durch Reduktion (Aufnahme von Elektronen) bei einem bestimmten Potential abscheiden. An der positiven Elektrode gehen Metall-Ionen durch Oxidation (Abgabe von Elektronen) in Lösung. Dies bezeichnet man als eine Redoxreaktion, wobei bei sich die Oxidationszahl des Metalls bei der Reduktion erniedrigt und bei der Oxidation erhöht. Die Abscheidung von Zink an der negativen Elektrode ist durch die Reduktion von  $Zn^{2+}$ -Ionen zu elementarem Zink möglich:



Der Doppelpfeil signalisiert einen Gleichgewichtszustand, die anodische Zinkauflösung und die kathodische Zinkabscheidung laufen gleich schnell ab, es fließt kein Strom. Die Potentialdifferenz  $\Delta\varphi$  des Redoxpaares  $Zn/Zn^{2+}$  wird als Standardelektrodenpotential  $E^0$  bezeichnet. In der elektrochemischen Spannungsreihe sind Redoxpaare nach ihrem Standardelektrodenpotential  $E^0$  (Potential der reinen Metallelektrode im Elektrolyten seines Salzes bei Standardbedingungen) aufgelistet. Die Standardelektrodenpotentiale verschiedener Redoxpaare erhält man durch Messung der Potentialdifferenz gegen eine Bezugselektrode. Als Bezugspunkt wurde die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) gewählt, deren Potential gleich null gesetzt wurde. Ausgewählte Standardelektrodenpotentiale einiger Redoxpaare sind in Tabelle 1 aufgelistet [8].

Tabelle 1: Standardelektrodenpotentiale ausgewählter Redoxpaare

Redoxpaar	Reaktion	$E^0 / V$
Li/Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ⇌ Li (s)	-3,04
Ca/Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca (s)	-2,87
Al/Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al (s)	-1,68
Zn/Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn (s)	-0,76
Sn/Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn (s)	-0,14
Pt/H <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>	2 H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> (g)	0
Bi/Bi <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Bi(s)	+0,31
Cu/Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu (s)	+0,34
Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Ag (s)	+0,80
Au/Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ⇌ Au (s)	+1,69
Pt/F <sub>2</sub> , F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2F <sup>-</sup>	+2,89

Standardelektrodenpotentiale werden also unter Standardbedingungen (Temperatur  $T = 25^\circ\text{C}$ , Umgebungsdruck  $p = 1,013 \text{ bar}$  sowie Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$ ) bestimmt. Was geschieht aber, wenn keine Standardbedingungen vorherrschen? Dann kann das Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  mit Hilfe der Nernst-Gleichung (1.2) berechnet werden:

$$E^{00} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{M}^{z+}) \quad (1.2)$$

$E^{00}$  ....Gleichgewichtspotential

$E^0$  ...Standardelektrodenpotential (bei  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1.013 \text{ bar}$  und  $c = 1 \text{ mol/l}$ )

$R$ ...universelle Gaskonstante

$T$ ...absolute Temperatur

$z$ ...Anzahl der übertragenen Elektronen

$F$ ...Faraday-Konstante

$a$ ...Aktivität des Redoxpaares

Aus der Nernst-Gleichung geht hervor, dass sich das Elektrodenpotential aus der Summe des Standardelektrodenpotentials  $E^0$  und dem Produkt aus dem Nernst-Faktor  $\frac{RT}{zF}$  und dem natürlichen Logarithmus der Aktivität  $a(\text{M}^{z+})$  des Ions zusammensetzt. Die Aktivität ist definiert als das Produkt der Konzentration der gelösten Ionen  $c(\text{M}^{z+})$  und dem Aktivitätskoeffizienten  $f$  (Gleichung 1.3).

$$a(\text{M}^{z+}) = f \cdot c(\text{M}^{z+}) \quad (1.3)$$

Der Aktivitätskoeffizient beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten  $a(M^{z+}) = c(M^{z+})$ , das in unendlich verdünnten Lösungen vorherrscht. In nicht ideal verdünnten Lösungen nimmt der Aktivitätskoeffizient mit zunehmender Konzentration ab ( $f < 1$ ).

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten ist mit Hilfe des Debye-Hückel-Grenzgesetz (Gleichung 1.4) möglich:

$$\log f_{+/-} = 0,509 z^+ z^- \sqrt{I} \quad (1.4)$$

$f_{+/-}$ .....mittlere Aktivitätskoeffizienten für Kation und Anion

$z^+ z^-$ ....Wertigkeiten von Kation und Anion

$I$ ...Ionenstärke

Die Variable  $I$  in Gleichung 1.5 bezeichnet die Ionenstärke, die durch folgende Beziehung erhalten werden kann:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad (1.5)$$

Da die Aktivitäten  $a$  bei höheren Konzentrationen  $c$  deutlich von diesen abweichen, sind bei Ionenstärken  $> 0,01$  mol/l immer die Aktivitäten zu verwenden [9].

### 1.3. Elektrochemische Kinetik – Überspannung

Der Weg der hydratisierten  $Me^{z+}$ -Ionen aus dem Inneren der Elektrolytlösung bis zum Einbau in das Kristallgitter der Kathode ist mit Behinderungen verbunden, die aus mehreren kinetisch gehemmten Teilschritten bestehen. Um die kinetische Hemmung der Teilschritte zu überwinden, ist eine Überspannung erforderlich.

Die anodische Auflösung bzw. die kathodische Abscheidung eines Metalls ist mit einem Ladungstransfer verbunden und führt dadurch zu einem Stromfluss pro Fläche (Stromdichte  $I$ ). Diese Stromdichte  $I$  kann in eine positive anodische Stromdichte ( $I_a$ ), sowie eine negative kathodische Stromdichte ( $-I_c$ ) aufgetrennt werden. Im Gleichgewichtszustand ist die Gesamtstromdichte gleich null, d.h. die Beträge der beiden Teilstromdichten  $I_a$  und  $-I_c$  sind genau gleich groß und werden als Austauschstromdichte  $I_0$  bezeichnet. Bei Anlegen einer externen Spannung verschiebt sich das Elektrodenpotential  $E$  in die anodische oder kathodische Richtung. Die Abweichung vom Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  wird als Überspannung  $\eta = E - E^{00}$  bezeichnet. Ist die Überspannung negativ ( $\eta_c$ ), befindet sich die Elektrode auf einem Potential unterhalb des Gleichgewichts und es fließt ein kathodischer Strom. Ansonsten fließt ein (anodischer) positiver

Strom und die Überspannung ist positiv ( $\eta_a$ ). In Abbildung 3 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt [10].

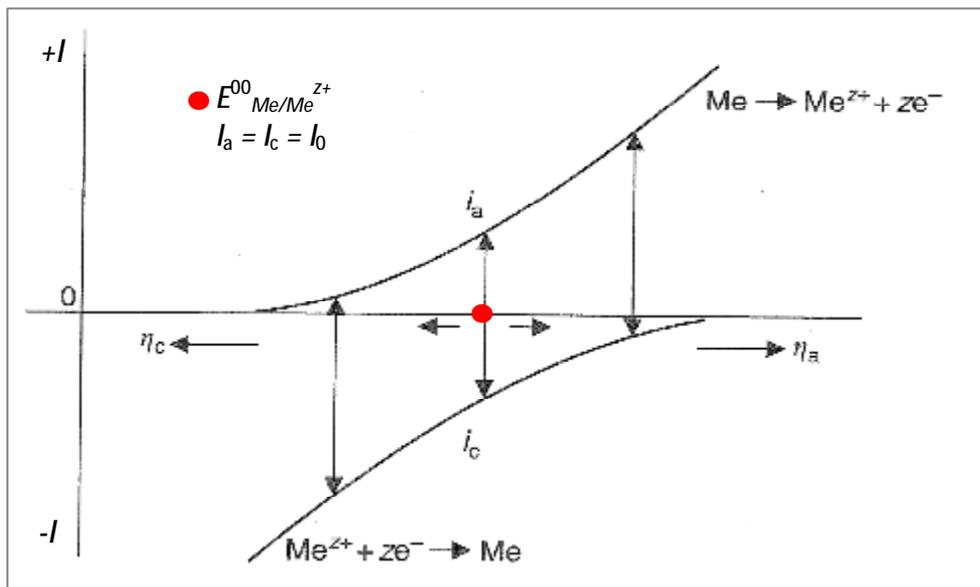


Abbildung 3: Verhältnis der anodischen Metallauflösung bzw. kathodische Metallabscheidung als Funktion des Potentials

Man unterscheidet mehrere Arten der Überspannung. Die Gesamtüberspannung lässt sich nach Abzug eventueller ohmscher Spannungsabfälle in die Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$ , die Diffusionsüberspannung  $\eta_d$  und die Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  unterteilen.

### 1.3.1. Durchtrittsüberspannung $\eta_D$

Die Voraussetzung für die elektrochemische Metallabscheidung ist der Ladungsaustausch zwischen der Kathode und den ankommenden solvatisierten  $Me^{Z+}$ -Ionen entlang der elektrolytischen Doppelschicht. Die treibende Kraft hierfür ist die zwischen der Kathodenoberfläche und der äußeren Helmholtz-Schicht auftretende Potentialdifferenz. Damit die solvatisierten  $Me^{Z+}$ -Ionen der Kathodenoberfläche genügend nahe kommen können (was den Durchtritt durch die starre Helmholtz-Schicht voraussetzt), ist eine Deformation bzw. ein Abstreifen der Solvat-Hülle vor der Entladung erforderlich. Ist dies geschehen, durchtunneln die Elektronen ihrerseits die Helmholtz-Schicht und lösen den Entladeprozess aus [11]. Dabei bildet sich eine Metallschicht als neue Phase. Eine Hemmung des Durchtrittsmechanismus ruft eine Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  hervor. Durch eine erhöhte Spannung kann diese Barriere überwunden werden.

### 1.3.2. Diffusionsüberspannung $\eta_d$

Im stromlosen Zustand liegt an jedem Ort im Elektrolyt die gleiche  $Me^{Z+}$ -Ionenkonzentration  $c_0$  vor. Bei Stromfluss werden die  $Me^{Z+}$ -Ionen an der Elektrodenoberfläche reduziert und die

Konzentration fällt demnach von  $c_0$  auf  $c_K$ . Es bildet sich eine von der Elektrode ausgehende, sogenannte Nernst'sche Diffusionsschicht  $\delta_N$  aus (mit geringerer  $\text{Me}^{Z+}$ -Ionenkonzentration). Die Dicke dieser Schicht wird durch hydrodynamische Verhältnisse vor der Elektrodenoberfläche bestimmt, d.h. in gerührten Elektrolyten (erzwungene Konvektion) ist sie dünner. Damit es zu keiner absoluten Verarmung der reaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche kommt und deren Konzentration dadurch auf null sinken würde, was das Ende der Metallabscheidung zur Folge hätte, müssen  $\text{Me}^{Z+}$ -Ionen aus Regionen mit hoher Konzentration in Regionen mit niedriger Konzentration diffundieren. Findet die Nachlieferung der Kationen sehr langsam statt führt dies zu einer Hemmung der Metallabscheidung. Durch Erhöhung der Spannung kann eine Beschleunigung erzielt werden (Diffusionsüberspannung  $\eta_d$ ). Sinkt die Konzentration an der Elektrodenoberfläche jedoch auf null, d.h. alle ankommenden Spezies werden sofort reduziert, ergibt sich ein Grenzwert für den maximal zuführbaren Strom. Als Folge dieser ungünstigen Abscheidebedingungen sind bei der Erreichung dieser sogenannten Grenzstromdichte verbrannte Schichten zu nennen. Auch die Bildung von Dendriten wurde beobachtet (siehe Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2). Abbildung 4 zeigt die Metallionenkonzentration als Funktion des Abstandes von der Elektrodenoberfläche. Die durchgezogene Linie symbolisiert das theoretische Konzentrationsprofil, die strichlierte Linie zeigt typische experimentelle Ergebnisse [12].

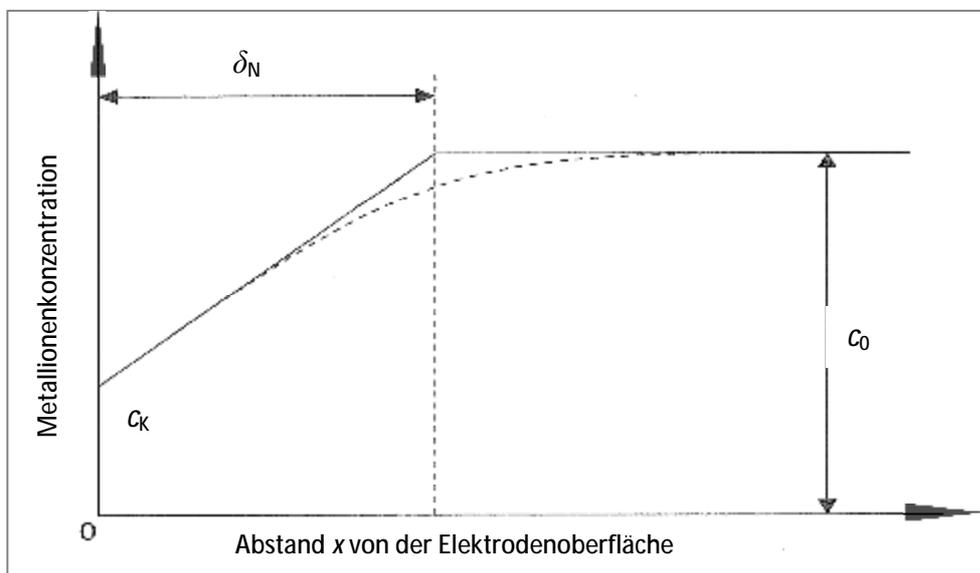


Abbildung 4: Metallionenkonzentration als Funktion des Abstandes von der Elektrodenoberfläche

### 1.3.3. Kristallisationsüberspannung $\eta_K$

Wird ein  $\text{Me}^{Z+}$ -Ion an der Elektrodenoberfläche entladen entsteht ein neutrales Oberflächenatom, das aber noch nicht in einem Kristallgitter eingebaut ist. Dieses neutrale Oberflächenatom kann sich frei auf der Kathodenoberfläche bewegen, bis es auf eine

Wachstumsstelle trifft, wo es dann ins Gitter eingebunden wird. Kann das  $Me^{z+}$ -Ion keine Wachstumsstelle erreichen (da z.B. adsorbierte Inhibitoren, die Bewegung auf der Metalloberfläche zu sehr einschränken) kann es einen neuen Wachstumskeim bilden.

Die Bildung eines neuen Wachstumskeims so wie das Kristallwachstum sind Vorgänge, die mit einer Hemmung verbunden sind und können grundsätzlich bei einer charakteristischen Überspannung ablaufen, die man allgemein als Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  bezeichnet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Keimbildung einen größeren Anteil an der Überspannung erfordert als das Kristallwachstum, da die Aktivierungsenergie für ihre Auslösung höher ist [13].

## 1.4. Elektrochemische Legierungsabscheidung

Intermetallische Phasen oder Legierungen haben in den letzten Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Während bei reinen Metallen die chemischen oder physikalischen Eigenschaften weitgehend gegeben sind, bieten Legierungen durch die Auswahl der Einzelkomponenten und die Variation der Zusammensetzung eine Vielfalt von Möglichkeiten, die jeweils angestrebten chemischen oder physikalischen Eigenschaften wahlweise einzustellen. Neben mechanischen Größen wie Härte, Dichte und Abriebfestigkeit lassen sich auch funktionelle Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit oder die Korrosionsbeständigkeit einstellen. Die meisten Legierungsschichten wurden ursprünglich auf schmelztechnischem Wege hergestellt. In letzter Zeit geht die Tendenz jedoch Richtung galvanischer oder stromloser Abscheidung aus flüssigen Elektrolyten. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methoden besteht darin, dass die Legierungsschicht in gewünschter Zusammensetzung und Schichtdicke (vom Angström-Bereich bis zu Zentimetern) in nur einem Arbeitsschritt abgeschieden werden kann. Ein Nachteil ist jedoch, dass sich die gleichzeitige Abscheidung zweier Legierungspartner aufgrund sehr unterschiedlicher Reduktionspotentiale als schwierig erweisen kann [14]. Die Erklärung liefert das Diagramm in Abbildung 5. Man erkennt, dass die Abscheidung des edleren Metalls  $Me_1$  beim positiveren Standardelektrodenpotential  $E^0_1$  beginnt. Erreicht die Überspannung den Wert des negativeren Standardelektrodenpotentials  $E^0_2$  des unedleren Metalls, beginnt sich (zwar langsamer) auch das Metall  $Me_2$  abzuscheiden (strichlierte grüne Linie). Am Schnittpunkt der Reduktionspotentialkurven  $E^0_1$  und  $E^0_2$  scheiden sich die beiden Metalle bei gleicher Stromdichte ab. Eine weitere Erhöhung der Überspannung führt nur noch zu einer Zunahme der Stromdichte des Metalls  $Me_2$ , für das Metall  $Me_1$  ist die Reaktion ab diesem Zeitpunkt diffusionskontrolliert, d.h. die Stromdichte ist keine Funktion des Potentials mehr [15].

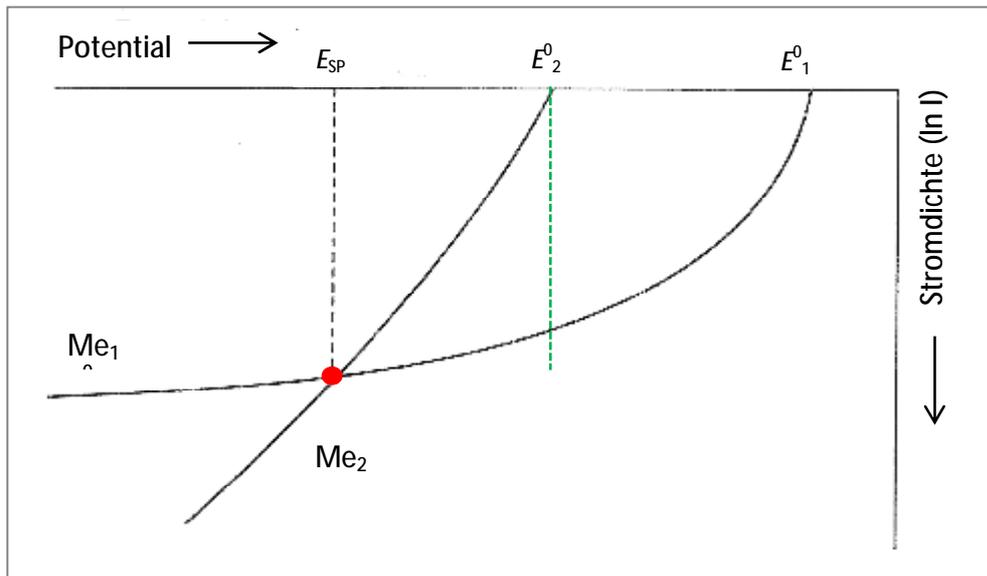
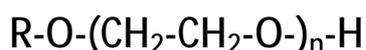


Abbildung 5: Schematische Darstellung der gleichzeitigen Abscheidung von zwei Metallen

Die Voraussetzung für eine galvanische Legierungsabscheidung sind somit nahe beieinanderliegende Reduktionspotentiale der betreffenden Legierungselemente. Auf der Elektrodenoberfläche kann sich nur ein bestimmtes Potential einstellen. Soll eine Legierung aus zwei Metallen abgeschieden werden, deren Standardpotentiale stark voneinander abweichen, muss durch eine geeignete Elektrolytzusammensetzung eine Angleichung der Potentiale erreicht werden. Die Mitabscheidung des unedleren Metalls ist erst bei negativeren Potentialen zu beobachten, bei denen die Grenzstromdichte der edleren Komponente überschritten werden muss. Die Metallabscheidung im Grenzstrombereich führt allerdings zu rauhen, dendritischen oder verbrannten Schichten. Um den Unterschied der Reduktionspotentiale der beteiligten Elemente anzugleichen, besteht die Möglichkeit der Veränderung der Aktivität des Metall-Ions durch Komplexbildung [16]. Auch durch Zugabe von Additiven wie beispielsweise Tensiden kann eine kathodische Peakpotentialangleichung durch kinetische Inhibition erreicht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die kinetische Inhibition durch nichtionische Tenside (Ethoxylate) mit folgender allgemeinen Form erreicht:



Die Wirksamkeit dieser Tenside besteht zum einen darin, dass sie die Oberflächenspannung an der Kathode herabsetzen (Netzmittel), was zu einer leichteren Ablösung des während der Elektrolyse entstehenden Wasserstoffes führt, und zum anderen, in der Erhöhung der Überspannung durch Adsorption dieser organischen Substanzen an der Kathodenoberfläche. Das Ausmaß der Polarisierung wird auch vom Ethoxylierungsgrad der Monomereinheit beeinflusst.

Mit steigender Kettenlänge (und damit verbundener besserer Wasserlöslichkeit der Ethoxylate) nimmt die inhibierende Wirkung ab [17]. Eine Erklärung der durch Tenside hervorgerufenen kinetischen Inhibierung lässt sich mit dem Modell der lokalen Perforation beschreiben [18].

#### 1.4.1. Modell der lokalen Perforation

In einem Elektrolyten befindliche Tenside reichern sich an der Grenzfläche Metallelektrode/Elektrolyt an und bilden eine Adsorptionsschicht aus. Im Vergleich zur reinen Elektrolytlösung weist die gebildete Netzmittelschicht eine geringere Doppelschichtkapazität auf (Inhibition). Durch im Elektrolyt befindliche Substanzen wird dieser Netzmittelfilm gestört, was zu einer lokalen Durchlässigkeit für solvatisierte bzw. komplexierte  $\text{Me}^{z+}$ -Ionen führt. Auch die aufsteigenden Gasblasen der Wasserstoffentwicklung könnten die Perforation der Netzfilschicht begünstigen.

Somit erfolgt das Wachstum der Metallschicht (Reduktion der durchgedrungenen  $\text{Me}^{z+}$ -Ionen) zwischen Metalloberfläche und dem Netzmittelfilm. Aufgrund dieser zusätzlichen Schicht zur elektrolytischen Doppelschicht ist die Durchtrittsreaktion der  $\text{Me}^{z+}$ -Ionen noch weiter gehemmt, sodass eine Erhöhung der ohnehin schon vorhandenen Durchtrittsüberspannung erforderlich ist und es dadurch zu einer weiteren Verschiebung des kathodischen Peakpotentials kommt.

#### 1.4.2. Beispiele für elektrochemische Legierungsschichten

Galvanisch abgeschiedene Legierungsüberzüge aus Zinn-Nickel besitzen eine Reihe interessanter physikalischer und chemischer Eigenschaften. Neben ihrer extrem hohen Korrosionsbeständigkeit besitzen sie gute Kontakt- und Gleiteigenschaften und haben eine beachtliche Härte. Verwendung findet diese Legierung in der elektronischen Industrie als diffusionshemmende Zwischenschicht für Edelmetallüberzüge oder in der Uhrenindustrie. Elektrochemisch abgeschiedene Zinn-Blei-Legierungsschichten dienen in vielen technischen Bereichen als Korrosionsschutz oder als Weichlote. Auch der Einsatz als Laufsichten in Gleitlagern ist möglich. Da Blei ein umweltbelastender Schadstoff ist, ist die Einstellung seiner Verwendung oder die Verringerung der verwendeten Mengen erforderlich. Eine Alternative stellt Bismut dar, das einen ähnlich niedrigen Schmelzpunkt wie Blei besitzt jedoch härter und spröder ist [19]. Abbildung 6 zeigt das binäre Phasendiagramm einer Zinn-Bismut-Legierung [20]. Phasendiagramme geben Auskunft über das Mischungsverhalten von zwei Komponenten in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur. Der Schmelzpunkt von reinem Bismut (Bi) liegt bei 271°C und von reinem Zinn (Sn) bei 232°C. Bei 139°C (Soliduslinie) liegt ein Eutektikum bei einer Legierungszusammensetzung von 57 at.% Zinn und 43 at.% Bismut vor. Zinn ist im

festen Zustand unlöslich in Bismut, die maximale Löslichkeit von Bismut in Zinn bei 139°C ist bei 87 at.% Zinn erreicht.

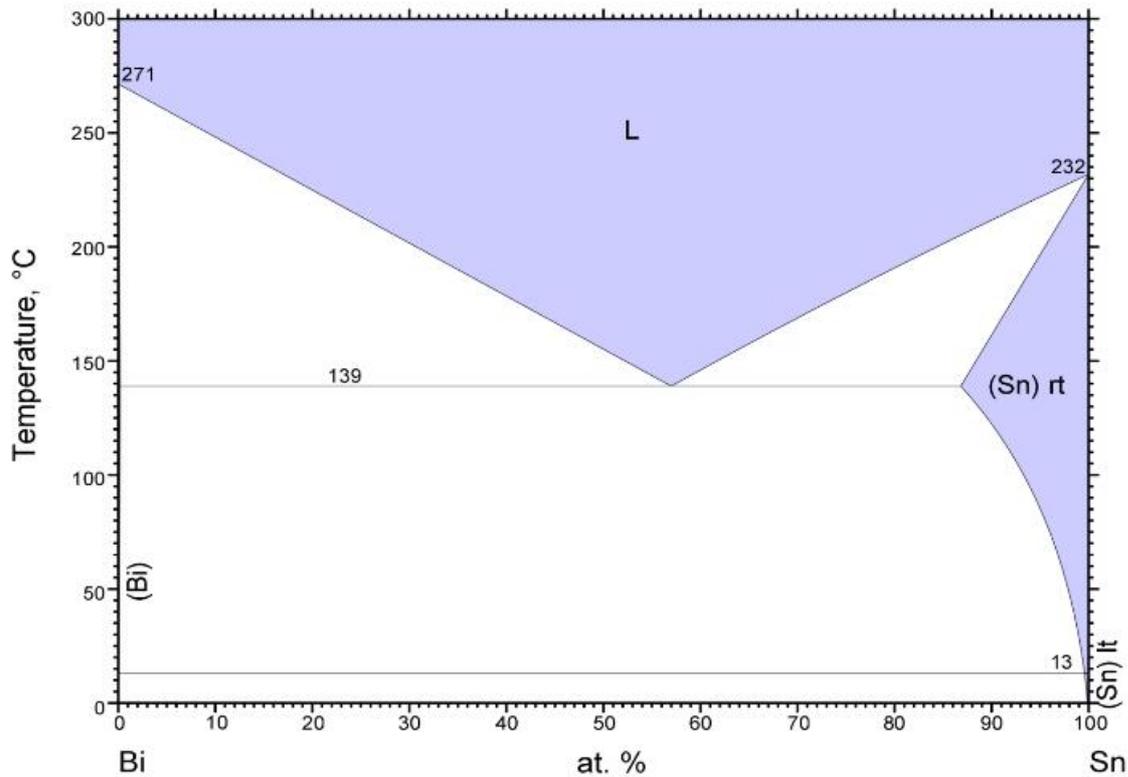


Abbildung 6: Binäres Phasendiagramm für das Sn/Bi Systems

Eine Legierung aus Zinn in einer Zinkmatrix wäre eine weitere Option. Durch die geringe Temperaturbeständigkeit jedoch, ist diese Zusammensetzung als Laufschrift für Gleitlager weniger geeignet [21].

Im Jahre 2008 wurde von Miba eine Patentschrift [22] veröffentlicht. Diese bezieht sich auf ein Gleitlager mit einer von einer Stützscheibe getragenen Lagermetallschicht aus einer Aluminium- oder Kupferlegierung und mit einer auf die Lagermetallschicht gegebenenfalls über eine Zwischenschicht aufgetragenen, bleifreien Laufschrift aus Bismut in einer Zinkmatrix. Abbildung 7 zeigt das binäre Phasendiagramm des Zink-Bismut-Systems [23]. Der Schmelzpunkt von reinem Bismut (Bi) liegt bei 271°C und von reinem Zink (Zn) bei 420°C. Eine eutektische Mischung mit 8 at. % Zink und 92 at. % Bismut liegt bei 255°C vor. Ein Monotektikum liegt bei 416°C und 99 at.% Zink vor. Beide Metalle sind kaum ineinander löslich.

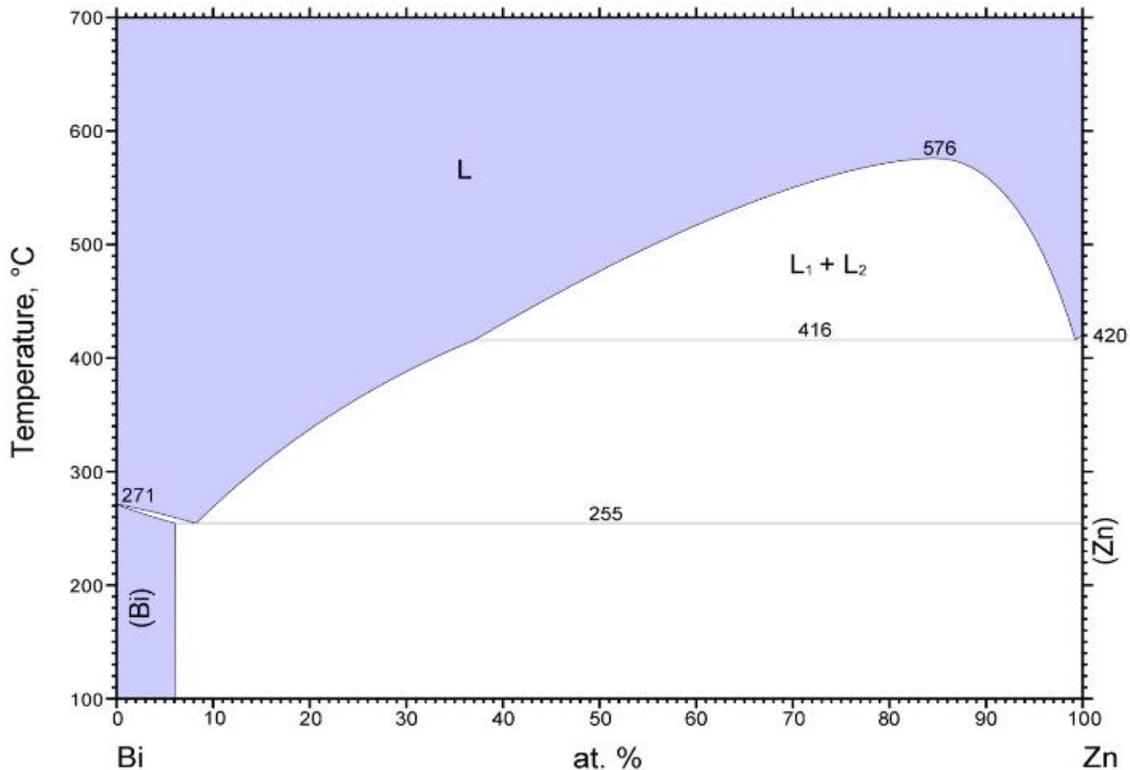


Abbildung 7: Binäres Phasendiagramm für das Zn/Bi-System

### 1.4.3. Literaturlauswertung zu Zink- bzw. Bismutlegierungen

Legierungsabscheidungen werden in verschiedenen Standardwerken [24] [25] beschrieben. Zur Zink-Abscheidung verwendet man im Allgemeinen saure, neutrale, alkalisch-cyanidhaltige, alkalisch-cyanidfreie bzw. alkalisch-cyanidarme Elektrolyte [26] [27]. Zinn-Zink Legierungen können auf mehrere Arten abgeschieden werden [28], kommerzielle Bedeutung hat aber vor allem die Abscheidung aus einem Stannat-Cyanid-Bad. Anlass für die Entwicklung der Zinn-Bismut-Elektrolyte in den 70er Jahren war die leichtere Abscheidung gegenüber Zinn-Blei-Elektrolyten. Es werden einfach Reinzinnelektrolyte mit beispielsweise Bismutnitrat oder Bismutsulfat modifiziert, die Abscheidung im sauren Milieu spielt dabei die größte Rolle [29]. Silber-Bismut-Legierungsüberzüge werden hauptsächlich aus alkalisch-cyanidhaltigen Elektrolyten abgeschieden [30] [31]. Dank der Nähe Ihrer Redox-Potentiale scheiden sich beide Metalle relativ leicht miteinander ab. Anwendung findet diese Legierung in der Elektrotechnik. Zum Thema Zink-Bismut-Legierungsabscheidung wurde lediglich eine ältere Veröffentlichung gefunden [32], in der versucht wurde, die Legierung aus fluoridisch-trilonatischen Elektrolyten abzuscheiden. Als Resultat der Untersuchungen wurden Zn-Bi-Legierungsschichten mit maximal 15 % an Bismut angegeben.

## 2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Masterarbeit war die Entwicklung eines Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung einer Zink-Bismut-Legierungslaufschicht, die idealerweise aus einer Zinkmatrix mit 20-30 wt% Bismut bestehen soll. Bis auf einige Vorversuche der Firma Miba gab es keine Anhaltspunkte, wie man sich dieser interessanten Herausforderung nähern kann. Auch in der Literatur sind kaum Berichte über Zn-Bi-Legierungsschichten zu finden. Ist eine elektrochemische Legierungsabscheidung jedoch durchführbar, muss als weiterer Schritt eine genaue Charakterisierung der Legierungsschichten in Bezug auf Zusammensetzung, Textur, Härte sowie eine Schmelzpunktbestimmung durchgeführt werden. Erst dann kann entschieden werden, ob diese Legierungsschicht auf Lagerprüfmaschinen getestet werden soll, um die Eignung für den Einsatz in Gleitlagern zu überprüfen.

## 3. Experimentelles

### 3.1. Chemikalien

#### 3.1.1. Grundelektrolyte

Im sauren Bereich wurde Zink als  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Bismut als Bismut(III)-Methansulfonat-Lösung (1 M, 210 g/l Bi), im alkalischen Milieu wurde Zink als Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ), Bismut als Bi-Citrat in Lösung gebracht.

#### 3.1.2. Additive

Als Komplexbildner wurden Na-Gluconat [33], Na-Citrat und Na-Tartrat zugesetzt. Die Tenside Tego Suract (Capryliminodipropionat), Lutensol ON 110 (Decylalkoholethoxylat), 2-Naphthol und Polyethylenglykol 6000 kamen zum Einsatz. In Tabelle 2 sind die verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Form
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Carl Roth GmbH & Co, Schoemperlstrasse 1-5, D-76185 Karlsruhe	> 99 %, Ph.Eur	fest
Bi-MSA Lösung (210g/l Bi)	Tib Chemicals AG, Mülheimerstrasse 16-22, D-68219 Mannheim	k.A.	flüssig
ZnO	Merck Chemicals, Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt	≥ 99 %, p.a.	fest
Bi-Citrat	Sigma Aldrich GmbH, Wienerbergerstrasse 41, A-1120 Wien	> 99 %	fest
Na-Citrat	Carl Roth GmbH & Co, Schoemperlstrasse 1-5, D-76185 Karlsruhe	≥ 99 %, p.a.	fest
Na-Tartrat	Carl Roth GmbH & Co, Schoemperlstrasse 1-5, D-76185 Karlsruhe	≥ 99 %, p.a.	fest
Na-Gluconat	Sigma Aldrich GmbH, Wienerbergerstrasse 41, A-1120 Wien	≥ 99 %	fest
2-Naphthol	Merck Chemicals, Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt	k.A.	fest
Polyethylenglykol 6000	Carl Roth GmbH & Co, Schoemperlstrasse 1-5, D-76185 Karlsruhe	Ph.Eur	fest
Tego Suract B40	Tib Chemicals AG, Mülheimerstrasse 16-22, D-68219 Mannheim	k.A.	flüssig
Lutensol ON 110	BASF Österreich GmbH, Handelskai 94-96, A-1200 Wien	k.A.	flüssig
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Atotech Deutschland GmbH, Postfach 210780, D-10507 Berlin	k.A.	fest
MSA	Honeywell GmbH, Wunstorferstrasse 40, D-30926 Seelze	k.A.	flüssig
NaOH	Carl Roth GmbH & Co, Schoemperlstrasse 1-5, D-76185 Karlsruhe	≥ 99 %, p.a.	fest
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Carl Roth GmbH & Co, Schoemperlstrasse 1-5, D-76185 Karlsruhe	> 95 %, p.a.	flüssig

### 3.2. Hullzellen-Experimente

Die Hull-Zelle hat sich seit vielen Jahren als einfaches und dabei außerordentlich vielseitiges Werkzeug bei der Entwicklung und Kontrolle galvanischer Verfahren bewährt. So ist es mit einer klassischen *PVC-Hullzelle* (Abbildung 8, links) möglich, den Prozess der elektrochemischen Abscheidung in einem einzigen Versuch nicht nur bei einer ganz bestimmten Stromdichte, sondern in einem weiten Stromdichtebereich gleichzeitig zu untersuchen. Dies ist durch den

Aufbau der Zelle, bei dem zwei Plattenelektroden (Kathode und Anode) nicht parallel, sondern schräg zueinander angeordnet sind, möglich (unterschiedlicher Abstand zur Anode). Die Schaltung der Zelle ist so vorzunehmen, dass die Arbeitselektrode bei der Untersuchung von galvanischen Abscheidungen als Kathode gepolt wird (d.h. mit dem Minuspol der Gleichstromquelle verbunden ist). Soll die Arbeitselektrode abgetragen werden, so ist sie als Anode zu schalten (umgekehrte Polung).



Abbildung 8: Klassische Hullzelle (links) und RZH-Zelle (rechts)

Im Unterschied zur klassischen Hullzelle ist es mit einer *Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode (RZH-Zelle)* möglich, den Einfluß der hydrodynamischen Bedingungen (Einfluß des Stofftransportes) auf die elektrolytische Metallabscheidung quantitativ zu bestimmen. Die RZH-Zelle besteht aus der Zelle selbst (zylindrische Einheit) und einer Speise- und Steuereinheit für die Versorgung und Regelung des Motors, der die rotierende Zylinderelektrode (Kathode) antreibt. Konzentrisch um die Zylinderelektrode ist die zylinderförmige Maske aus einem isolierenden Material angebracht, die am unteren Ende offen ist. Die Gegenelektrode (Anode) ist außerhalb der Maske angeordnet (Abbildung 8, rechts). Somit ist die Stromdichte an der Zylinderelektrode am unteren Ende am höchsten und nimmt nach oben hin ab [34].

Mit Hilfe eines Hullzellenlineals kann man die Stromdichte an bestimmten Positionen eines weiten Stromdichtebereichs der Platten- oder Zylinderelektroden ermitteln. Bei Zylinderelektroden wird dies durch Multiplikation der angelegten Zellstromstärke mit den Faktoren des Hullzellenlineals erreicht. Die Abbildung 9 zeigt das Hullzellenlineal mit den dazugehörigen Zylinderelektroden der Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode. Für Plattenelektroden der klassischen Hullzelle verwendet man ein in Abbildung 10 dargestelltes Hullzellenlineal. Die Elektrode wird an die Anlegkante gelegt und die Stromdichte bei der

verwendeten Zellstromstärke abgelesen. Eine Schichtcharakterisierung der abgeschiedenen Legierungsschicht bei einer gewünschten Stromdichte ist anschließend möglich.



Abbildung 9: Zylinderelektroden sowie das dazugehörige Hullzellenlineal

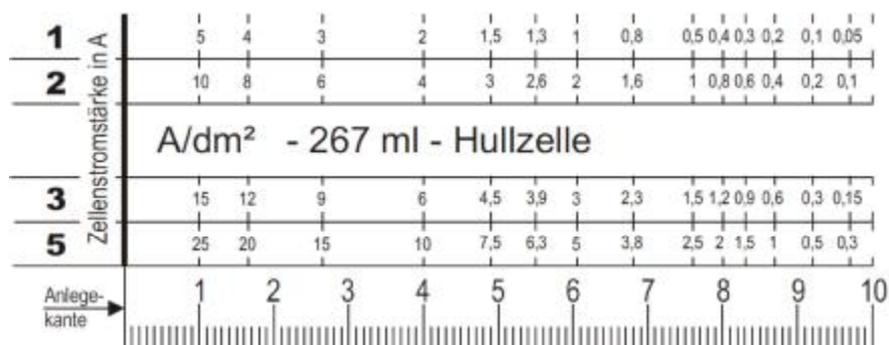


Abbildung 10: Hullzellenlineal für Plattenelektroden

### 3.2.1. PVC – Hullzelle

Es wurden 267 ml PVC Hullzellen der Firma Herbert Stamm e.K, Solingen, Deutschland verwendet. Es kamen sowohl Zink- als auch Bismut-Anoden zum Einsatz. Die Zink-Anode (99,99%) wurde von der Firma Goodfellow, Huntingdon, England geliefert, die Bismut-Anode wurde von der Firma Miba, Laakirchen, beigestellt. Die verwendeten Kupfer-Hullzellenbleche (100 x 70 mm) der Firma Kocour, Chicago, USA wurden zur Vorbehandlung/Reinigung in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 M, 10%vol.) für ca. 1 min dekapiert, danach mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

### 3.2.2. Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode

Eine 390 ml Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode (Autolab HT Rota-Hull) der Firma Eco Chemie B.V., Utrecht, sowie eine Stahl-Anode wurden von der TU Graz (Arbeitsgruppe Professor Dr. Bernhard Gollas), beigestellt. Als Kathode wurden Messing-Zylinder (60% Cu und 40% Zn, Fläche  $A = 15 \text{ cm}^2$ ) der Firma Metrohm Inula GmbH, Wien verwendet. Diese Zylinder wurden zur Vorbehandlung/Reinigung mindestens 10 min in ein UNICLEAN 155 Entfettungsbad der Firma Atotech, Berlin, Deutschland, bei einer Betriebstemperatur von  $65^\circ\text{C}$  gegeben. Zur Entfernung einer möglichen Oxidschicht an der Elektrodenoberfläche wurde für ca. für 1 min in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 M, 10%vol.) dekapiert. Eine anschließende Spülung mit deionisiertem Wasser beendete die Vorbehandlung.

### 3.3. Quadratzellenexperimente

Im Gegensatz zur klassischen Hullzelle kann man den Prozess der elektrochemischen Metallabscheidung mit einer Quadratzele nur bei einer bestimmten Stromdichte untersuchen. Sie eignet sich daher gut um die kathodische Stromausbeute nach der Abscheidung zu berechnen. Die verwendete Quadratzele (Würfel mit 100mm Seitenlänge) sowie eine Zn-Anode und die Kupferelektroden (100 mm x 100 mm) wurden von der Firma Miba beigestellt. Zur Vorbehandlung/Reinigung wurden die Kupferelektroden wie bei der klassischen Hullzelle in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 M, 10%vol.) für ca. 1 min dekapiert, danach mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet. Abbildung 11 zeigt die verwendete Quadratzele.



Abbildung 11: Quadratzele mit Zn-Anode

## 3.4. Analytische Methoden, Materialcharakterisierung

### 3.4.1. Cyclische Voltammetrie (CV)

Die cyclische Voltammetrie ist ein klassisches Untersuchungsverfahren, zur Charakterisierung elektrochemischer Prozesse an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung. Es wird dabei eine „Drei-Elektroden-Anordnung“ mit einer Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode und einer Bezugelektrode verwendet. Durch die Arbeits- und Gegenelektrode fließt ein Strom, die Bezugelektrode ist stromlos und dient der Potentialkontrolle der Arbeitselektrode.

Das Elektrodenpotential  $E$  der Arbeitselektrode wird cyclisch zwischen zwei Grenzen (kathodisches beziehungsweise anodisches Umkehrpotential) mit konstanter Geschwindigkeit verändert und der Stromverlauf aufgezeichnet. Befindet sich in der Lösung ein elektroaktiver Stoff, wird dieser bei einem charakteristischen Potential oxidiert oder reduziert. Im cyclischen Voltammogramm tritt dann ein Peak auf [35].

Fließt ein Strom  $I$  zwischen Arbeits- und Gegenelektrode dann fällt die Spannung durch den ohmschen Widerstand  $R$  im Elektrolyten ab. Um diesen Spannungsabfall  $R \cdot I$  während der Potentialbestimmung nicht mitzuerfassen, muss der Abstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode möglichst klein gehalten werden (1 mm). Daher wird die Referenzelektrode zusätzlich mit einer Haber-Luggin-Kapillare ausgestattet [36].

Als Arbeitselektroden wurden Scheibenelektroden aus Pt (Fläche  $A = 0,071 \text{ cm}^2$ ) sowie Glaskohlenstoff (GC, Fläche  $A = 0,071 \text{ cm}^2$ ) der Firma Metrohm GmbH, Wien, verwendet. Eine Pt-Netz Gegenelektrode (Eigenproduktion der TU Graz) sowie die gesättigte Quecksilber/Quecksilbersulfat Referenzelektrode (MMSE) der Firma Schott AG, Mainz, Deutschland wurden für die Analyse saurer Elektrolyte eingesetzt. Für Messungen basischer Elektrolyte diente eine Quecksilber/Quecksilberoxid (MMOE) Elektrode als Referenzelektrode, ebenfalls von der Firma Schott AG, Mainz, Deutschland. Alle Potentiale sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Potential dieser beiden Referenzelektroden bezogen und können durch Addition von  $+0,65 \text{ V}$  (MMSE) bzw.  $+0,14 \text{ V}$  (MMOE) auf das Potential der Standardwasserstoffelektrode (SHE) umgerechnet werden [37]. Die gasdichte Meßzelle aus Glas wurde nach Plänen der Arbeitsgruppe Professor Dr. Gollas von der Firma Bartelt GmbH, Graz angefertigt. Der Elektrolyt in der Meßzelle wurde vor jeder Messung mit Argon entgast. Abbildung 12 zeigt den Aufbau dieser „Drei-Elektroden-Anordnung“. Als Potentiostat wurde ein Gerät der Firma Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Niederlande (PG STAT 128N mit Nova1.5 Software) verwendet.

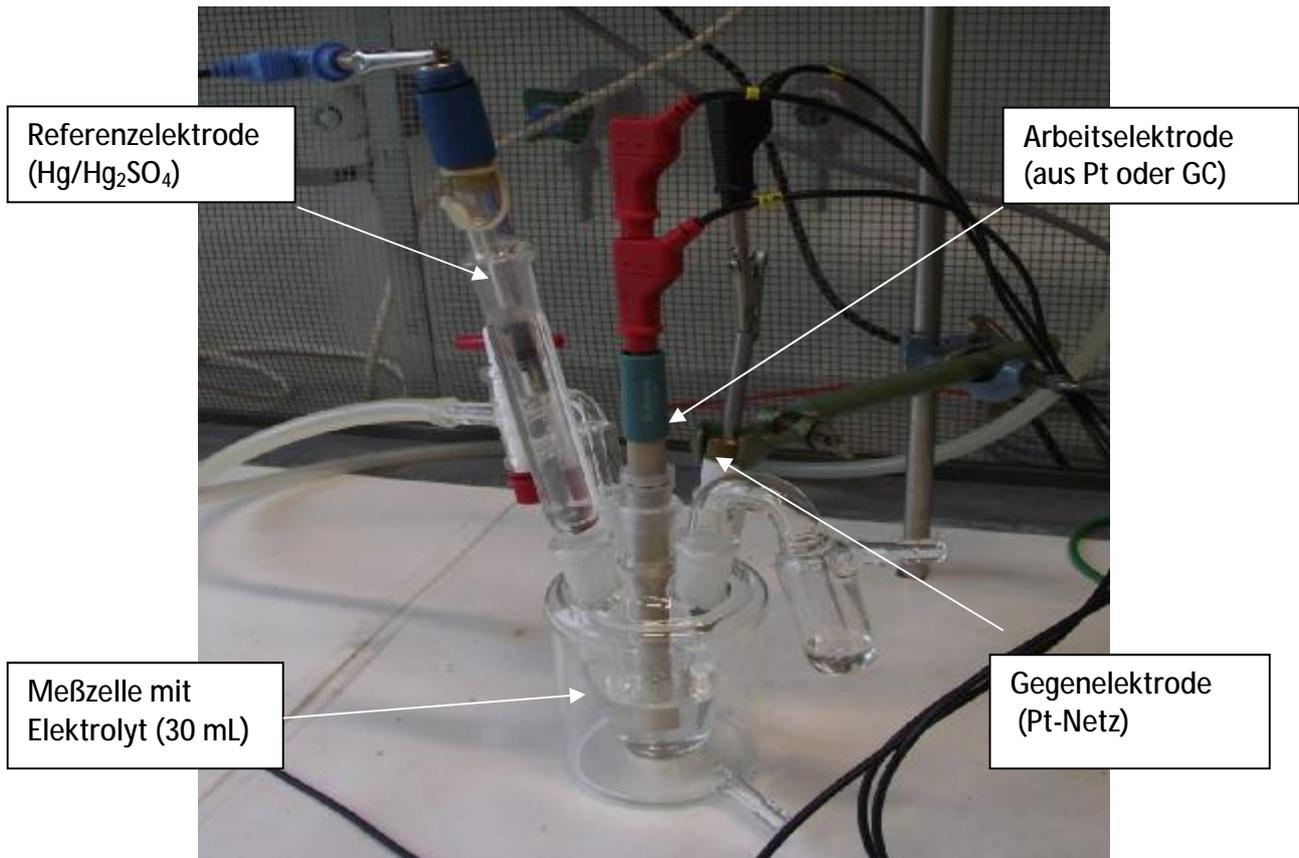


Abbildung 12: Verwendete Drei-Elektroden-Anordnung

### 3.4.2. Röntgenfluoreszenz (XRF)

Eine häufig verwendete Methode zur Materialcharakterisierung stellt die XRF-Messung dar. Das Grundprinzip dieser zerstörungsfreien Methode besteht darin, dass kernnahe Elektronen eines Atoms durch das Einwirken von Röntgenstrahlung herausgeschlagen werden. Die durch dieses Primärelektron entstehende Lücke kann von einem Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt werden. Die dabei frei werdende Energie in Form von Röntgenfluoreszenz wird detektiert und ist charakteristisch für das Material, aus dem sie emittiert wurde [38]. Aus einer Probe kann somit auf die Elementzusammensetzung geschlossen werden. Auch die Bestimmung der Schichtdicke ist möglich, indem man das Substrat als Referenz festlegt.

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung sowie der Schichtdicke der Proben wurde ein Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (Fischerscope XRAY XAN FD) der Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland mit Win FTM XAN (Version 6.20-S-PDM) Software verwendet. Die Prüfdauer wurde mit 20 s pro Messung festgesetzt, der Kollimatordurchmesser betrug 0,2 mm (Bleche) bzw. 0,6 mm (Zylinder).

### 3.4.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Bestimmung des atomaren Aufbaus und der Textur (Polfiguren) der Blech-Proben (ebene Messfläche) durch Beugung geeigneter Strahlung am Kristallgitter wurde mit einem Röntgendiffraktometer (X'Pert) der Firma Philips, Eindhoven, Niederlande, durchgeführt. Die Messung erfolgte von  $5^\circ 2\theta$  bis  $120^\circ 2\theta$ , mit einer Intervallgröße von  $0,05^\circ$  und einer Messzeit von 5 sec pro Messschritt. Die Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße wurde mittels Topas Software (Rietveld-Methode [39]) bestimmt.

Messungen der Zylinder (gekrümmte Messfläche) wurden an einem Bruker D8 System mit  $\frac{1}{4}$  Eulerwiegenaufsatz der Firma Bruker AXS in Kombination mit einem XYZ-Translationstisch durchgeführt. Das System besteht aus einer Mikrofokus Kupfer Keramikköhre (INCOATEC Microfocus Source  $1\mu\text{S}$ ) und einer Monteloptik zur 2-dimensionalen Strahlformung. Zusätzlich wurde der Strahl mit einem Kollimator von 300  $\mu\text{m}$  Durchmesser begrenzt. Der Abstand der Keramikköhre zur Probe sowie von der Probe zum Detektor lag bei 150 mm.

Als Detektor wurde ein 2D Hi-Star-Detektor der Firma Bruker AXS mit GADDS Software verwendet. Der Einfallswinkel betrug  $13,582^\circ 2\theta$ , die Messzeit wurde mit 200 Sekunden pro Messung festgelegt.

Polfiguren stellen eine 2-dimensionale Verteilung einer Kristallrichtung relativ zu den Proben-Koordinaten dar. Sie können als Projektionen der 3-dimensionalen Orientierungsverteilungsfunktion betrachtet werden [40].

### 3.4.4. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenstrahlanalyse

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (XL 30 ESEM-FEG) der Firma FEI, Eindhoven, Niederlande, wurden Aufnahmen der Topographie der Bleche sowie Aufnahmen der Querschliffe der Zylinder gemacht. Die Spannung zwischen den Elektroden lag bei 10 – 20 Kilovolt (kV). Ein Sekundärelektronen (SE)- sowie ein Rückstreuielektronen (BSE)-Detektor kamen zum Einsatz. Um die Leitfähigkeit der eingebetteten Proben zu gewährleisten, wurden die Querschliffe zur Probenvorbereitung mit einer 5 nm Au/Pd-Schicht besputtert. Dies geschah im Vakuum bei 4 mbar für 150 s mit einem Gerät der Firma Gatan, USA, Model 682, Precision Etching Coating System.

### 3.4.5. Mikrohärtigkeit nach Vickers

Bei der Messung der Mikrohärtigkeit nach Vickers wird eine gleichseitige Diamant-Pyramide mit einem Öffnungswinkel von  $136^\circ$  mit festgelegter Prüfkraft  $F$  und Einwirkungszeit in die zu

untersuchende Probe gedrückt. Mit dem Lichtmikroskop werden die Längen der beiden Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  des Abdrucks bestimmt. Mit dem arithmetischen Mittelwert  $d$  der Diagonalen in mm und der Prüfkraft  $F$  kann die Mikrohärtigkeit nach Vickers (HV) mit Gleichung (3.1) bestimmt werden [41]. Abbildung 13 zeigt ein Schema der Härteprüfung [42].

$$HV = F \cdot \frac{0,189}{d^2} \quad (3.1)$$

Die Mikrohärtemessungen wurden an Querschliffen beschichteter Messingzylinder durchgeführt. Dazu wurde ein MHT-10 Microhardness Tester der Firma Anton Paar, Graz sowie ein Lichtmikroskop (Olympus GX 51) verwendet. Die Prüfkraft wurde mit 1 Pond (entspricht 9,8 mN), die Einwirkungszeit mit 10 sec festgelegt. Zu Beginn der Probenvorbereitung wurden die beschichteten Messing-Zylinder der Länge nach in der Mitte auseinandergeschnitten. Dazu wurde die Schneidemaschine Secotom-10 der Firma Struers, Willich, Deutschland verwendet. Zur Einbettung wurden die erhaltenen halben Zylinder nochmals in 5-6 Stücke geschnitten, in

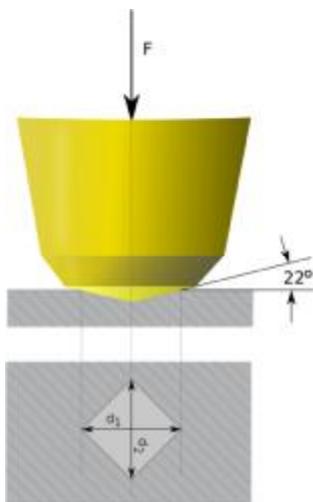


Abbildung 13: Härteprüfung nach Vickers (schematische Darstellung)

eine passende Form gegeben und mit einem Epoxidharz (Epofix Hardener, Epofix Resin) ausgefüllt. Die Form und das Epoxidharz wurden ebenfalls von der Firma Struers, Willich, Deutschland geliefert. Die Aushärtezeit betrug ca. 8 Stunden. Danach wurden zur Schließ-Anfertigung verschiedene Schleif- und Polierschritte mit dem Schleifgerät TegraPol-15 der Firma Struers durchgeführt. In Tabelle 3 ist die genaue Abfolge der Schleif- und Polierschritte angeführt. Die Schleifzeiten betragen pro Körnung 2 min, die Polierzeit lag bei 10 min.

Tabelle 3: Abfolge der Schleif- und Polierschritte sowie verwendete Körnungen und Poliersuspensionen

<i>Schleifen</i>	Schleifpapier	Körnung
	1. Schritt	P#180
	2. Schritt	P# 500, P# 1200, P#2400, P#4000
<i>Polieren</i>	Polierscheibe	Poliersuspension
	1. MD-Nap	AP-D Aluminiumoxid-Poliersuspension 1 $\mu\text{m}$
	2. MD-Chem	AP-D Aluminiumoxid-Poliersuspension 0,3 $\mu\text{m}$

### 3.4.6. Schmelzpunktbestimmung der Zn-Bi-Legierungsschicht

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry – DSC) wurde der Schmelzpunkt der Zn-Bi-Legierungsschicht auf kreisförmig ausgestanzten Blechproben bestimmt. Die Messzelle besteht dabei aus einem Ofen, in dem Probe und Referenz zusammen nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt werden [43]. Verwendet wurde ein Differenzkalorimeter (STA 409C) der Firma Netzsch, Selb, Deutschland. Als Gas wurde Helium mit einer Durchflussrate von 100 ml/min verwendet. Die Heizrate wurde mit 5 K/min, der Temperaturbereich mit 35° bis 500° festgelegt. Zur Kalibrierung wurde reines Bi und Zn unter gleichen Bedingungen gemessen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der Arbeit wurden Hullzellen-Experimente zur separaten Zink- bzw. Bismutabscheidung durchgeführt.

### 4.1. Separate Zink- bzw. Bismutabscheidung

#### 4.1.1. Bismutabscheidung

Abbildung 14 zeigt Kathoden-Bleche mit abgeschiedenem Bismut bei gleicher Elektrolyt-konzentration (5 g/l Bi, 0,02 M, keine Additive) jedoch bei unterschiedlichen Zellstromstärken. Man erkennt den Übergang von kompakter Schicht zu verbrannter Schicht. Diese äußert sich als eine schwarze Schicht, deren Aussehen in etwa mit Ruß verglichen werden kann (Abbildung 15).

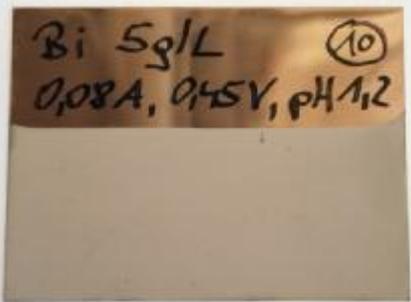
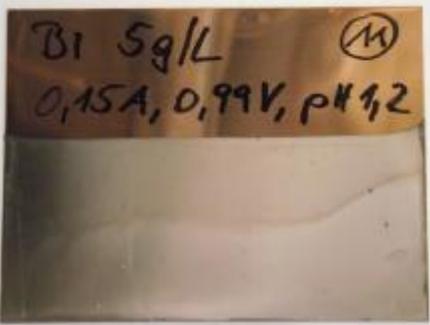
	Konzentration: 5 g/l Bi Zellstromstärke $I$ [A]: 0,08 Lokale Stromdichte $I$ [A/dm <sup>2</sup> ]: 0,3 – 0,006 $U$ [V]: 0,45 Beschichtungsdauer [s]: 600 Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]: 45 Temperatur [°C]: 25 Hullzellenvolumen [ml]: 250 pH: 1,2 Anode: Bi
Kompakte Bismut-Schicht	
	Konzentration: 5 g/l Bi Zellstromstärke $I$ [A]: 0,15 Lokale Stromdichte $I$ [A/dm <sup>2</sup> ]: 0,6 – 0,013 $U$ [V]: 0,99 Beschichtungsdauer [s]: 600 Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]: 45 Temperatur [°C]: 25 Hullzellenvolumen [ml]: 250 pH: 1,2 Anode: Bi
Leicht angebrannte Bismut-Schicht	
	Konzentration: 5 g/l Bi Zellstromstärke $I$ [A]: 0,25 Lokale Stromdichte $I$ [A/dm <sup>2</sup> ]: 1,25 – 0,025 $U$ [V]: 1,67 Beschichtungsdauer [s]: 600 Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]: 45 Temperatur [°C]: 25 Hullzellenvolumen [ml]: 250 pH: 1,2 Anode: Bi
Verbrannte Bismut-Schicht	

Abbildung 14: Bismutabscheidung bei unterschiedlichen Zellstromstärken

Diese Versuche wurden auch mit höheren Zellstromstärken proportional zu höheren Bismut-Konzentrationen mit ähnlichen Ergebnissen durchgeführt. In Tabelle 4 sind die in Bezug auf Abbildung 14 unterschiedlichen Parameter aufgelistet.

Bei Erreichen der Grenzstromdichte  $I_{\text{grenz}}$ , entsteht verbranntes Bismut (vgl. Abschnitt 1.3.2, siehe Abbildung 15). Die Grenzstromdichte kann für unterschiedliche Konzentrationen mit Gleichung (4.1) berechnet werden. Diese Gleichung kann aus der Kombination des 1. Fick'schen Gesetzes mit dem 1. Faraday'schen Gesetz gewonnen werden [44]. In Bezug auf Abbildung 15 wurde die Grenzstromdichte bei  $0,36 \text{ A/dm}^2$  ermittelt. Dieser errechnete Wert wurde mit Hilfe eines Hullzellen-Lineals überprüft und stimmt sehr gut mit dem Ergebnis des Hullzellen-Versuchs überein.

Tabelle 4: Variierte Parameter zur Bismutabscheidung in Bezug auf Versuche in Abbildung 14

Konzentration	Zellstromstärke $I$ [A]	$U$ [V]	pH
10 g/l Bi (0,05 M)	0,15	0,50	1,1
10 g/l Bi (0,05 M)	0,25	0,81	1,1
10 g/l Bi (0,05 M)	0,50	1,59	1,1
20 g/l Bi (0,1 M)	0,25	0,47	1,0
20 g/l Bi (0,1 M)	0,50	0,86	1,0
20 g/l Bi (0,1 M)	1,00	1,66	1,0
40 g/l Bi (0,2 M)	0,50	0,51	0,9
40 g/l Bi (0,2 M)	1,00	0,96	0,9
40 g/l Bi (0,2 M)	2,00	1,81	0,9

$$I_{\text{grenz}} = \frac{nFD(c_L - c_0)}{\delta_N} \quad (4.1)$$

$n$  = Zahl der pro Teilchen übertragenen Elektronen (3)

$D$  = Diffusionskoeffizient ( $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )[45]

$\delta_N$  = Nernst'sche Diffusionsschichtdicke ( $0,2 \times 10^{-3} \text{ m}$ )[46]

$c_L$  = Ionenkonzentration im Inneren der Lösung ( $25 \text{ mol/m}^3$ )

$c_0$  = Ionenkonzentration an der Kathodenoberfläche ( $0 \text{ mol/m}^3$ )

$F$  = Faradaykonstante ( $96485 \text{ A s/mol}$ )

Die Werte für den Diffusionskoeffizient und die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke sind grobe Näherungswerte und können für die verwendete  $\text{Bi}^{3+}$ -Konzentration um eine Größenordnung abweichen.

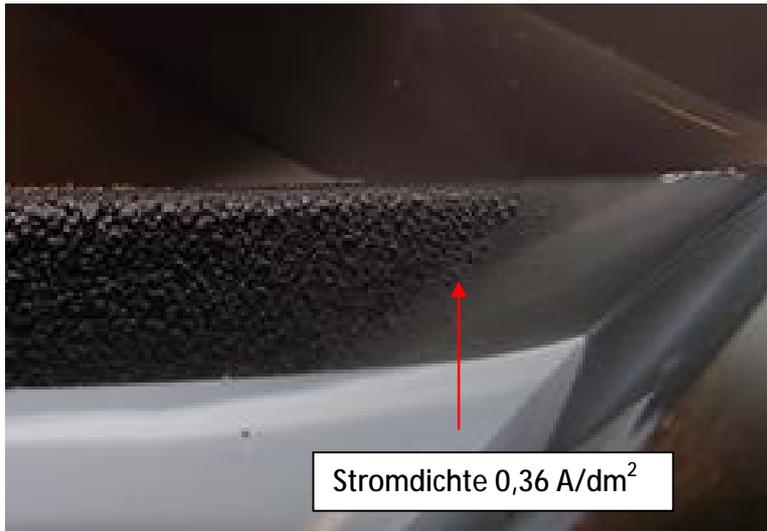


Abbildung 15: Verbranntes Bismut [Konzentration 5 g/l Bi, Zellstromstärke 0,5 A]

#### 4.1.2. Zinkabscheidung

Analog zur Bismutabscheidung wurden auch bei der Zinkabscheidung (90 g/l Zn, 1,38 M, keine Additive) Hullzellen-Versuche mit unterschiedlichen Zellstromstärken durchgeführt. Abbildung 16 zeigt die abgeschiedenen Schichten mit zunehmender Zellstromstärke sowie die verwendeten Abscheideparameter. Im Unterschied zur Bismutabscheidung verbrennt Zink nicht bei hohen Stromdichten, es bilden sich aber Dendrite.



Abbildung 16: Zinkabscheidung mit zunehmenden Zellstromstärken

Durch diese separaten Versuche ist ersichtlich, dass die Zellstromstärke und damit die Stromdichten an den Kathodenblechen einen großen Einfluss auf die Morphologie der abgeschiedenen Metallschicht haben. Aufgrund der weit auseinanderliegenden Reduktionspotentiale von Zink und Bismut verläuft während der Legierungsabscheidung die Abscheidung des Bismuts im Grenzstrombereich. Somit ist die Abscheidung einer kompakten Legierungsschicht aus einem Elektrolyt dieser Zusammensetzung unter diesen Bedingungen nicht möglich. Die Abbildung 17 zeigt ein Hullzellenblech mit verbrannter ZnBi-Schicht.



Abbildung 17: Verbrannte ZnBi-Schicht

## 4.2. Cyclische Voltammetrie (CV)

Die Redox-Potentiale von Bismut und Zink wurden durch cyclische Voltammetrie ermittelt. Weiters wurden Grundstrommessungen mit Lösungen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und MSA durchgeführt. Im Anschluß daran wurde ein Elektrolyt-Screening durchgeführt, um den Einfluß von diversen Additiven auf die elektrochemische Abscheidung im sauren und basischen Milieu zu überprüfen.

### 4.2.1. Grundströme, Redox-Potentiale von Zink und Bismut

Die Abbildungen 18 und 19 zeigen die Grundstrommessungen mit Natriumsulfat- und MSA-Elektrolyt. Man erkennt die Wasserstoffabscheidung bei einem Potential unterhalb von  $-0,5$  V (Natriumsulfat) bzw.  $-0,1$  V (MSA). In Abbildung 20 ist das cyclische Voltammogramm einer  $0,12$  M  $\text{ZnSO}_4$  Lösung an einer Platin-Scheibenelektrode abgebildet. Man erkennt in kathodischer Richtung einen Reduktionspeak für das  $\text{Zn}^{2+}$  bei  $-0,801$  V. Der anodische Rückscan kreuzt zweimal den kathodischen Hinscan. Es ergibt sich eine sogenannte Keimbildungsschleife (nucleation loop), die durch Keimbildungsüberspannung bei der Metallabscheidung auf einem Fremdsubstrat verursacht wird (vgl. Abschnitt 1.3.3). Der zweite Schnittpunkt bei anodischerem Potential liegt auf der Strom-Nulllinie und entspricht dem Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  des  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ -Redoxpaares mit einem Wert von  $-0,721$  V. Im weiteren Verlauf des anodischen Scans wird das vorher abgeschiedene Zn wieder oxidiert und geht in Lösung. Man sieht den Oxidationspeak für Zn bei  $-0,634$  V.

In Abbildung 21 ist das cyclische Voltammogramm einer  $0,1$  M Bi-MSA Lösung an einer Glaskohlenstoff-Elektrode abgebildet. Der Reduktionspeak in kathodischer Richtung liegt hier bei  $-0,105$  V. Im Vergleich zur Abbildung 20 erkennt man eine deutlicher ausgeprägte

Keimbildungsschleife zwischen den Schnittpunkten des kathodischen Hinscans und des anodischen Rückscans. Das Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  des  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$ -Redoxpaares entspricht einem Wert von +0,227 V. Die anodische Oxidation und Auflösung des Bi liegt bei einem Peakpotential von +0,456 V.

Abbildung 22 zeigt das cyclische Voltammogramm beider Elemente. Man sieht sehr gut, dass sich die Redox-Potentiale von Zink und Bismut im Legierungs-Elektrolyt nur geringfügig von jenen in den Reinelektrolyten unterscheiden, obwohl hier auch Na-Gluconat als Komplexbildner für das  $\text{Bi}^{3+}$  zugesetzt wurde. Man erkennt den Potentialunterschied der Zink- bzw. Bismut-Abscheidung von 0,8 V, welcher die Ursache für die Entstehung von verbranntem Bismut bei der Legierungsabscheidung ist.

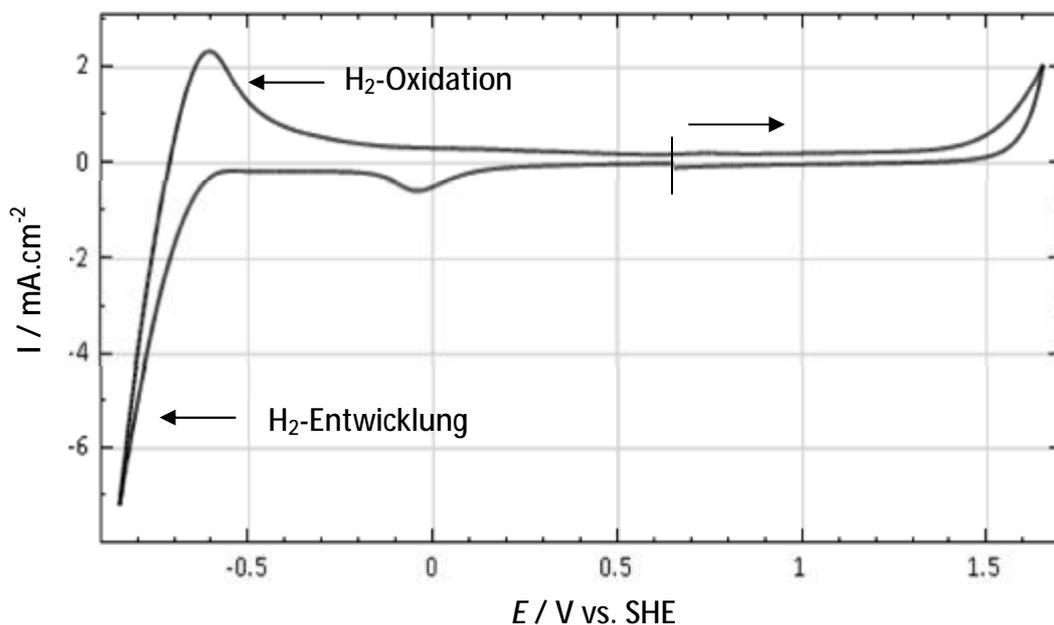


Abbildung 18: Cyclisches Voltammogramm einer 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , Pt-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

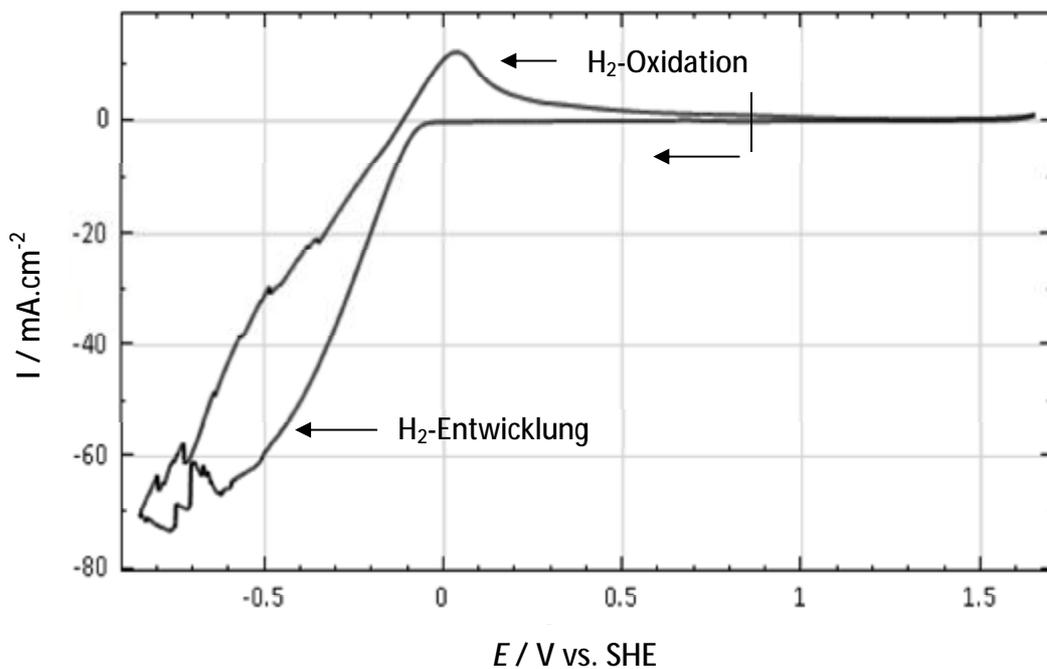


Abbildung 19: Cyclisches Voltammogramm einer 0,1 M MSA-Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , Pt-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

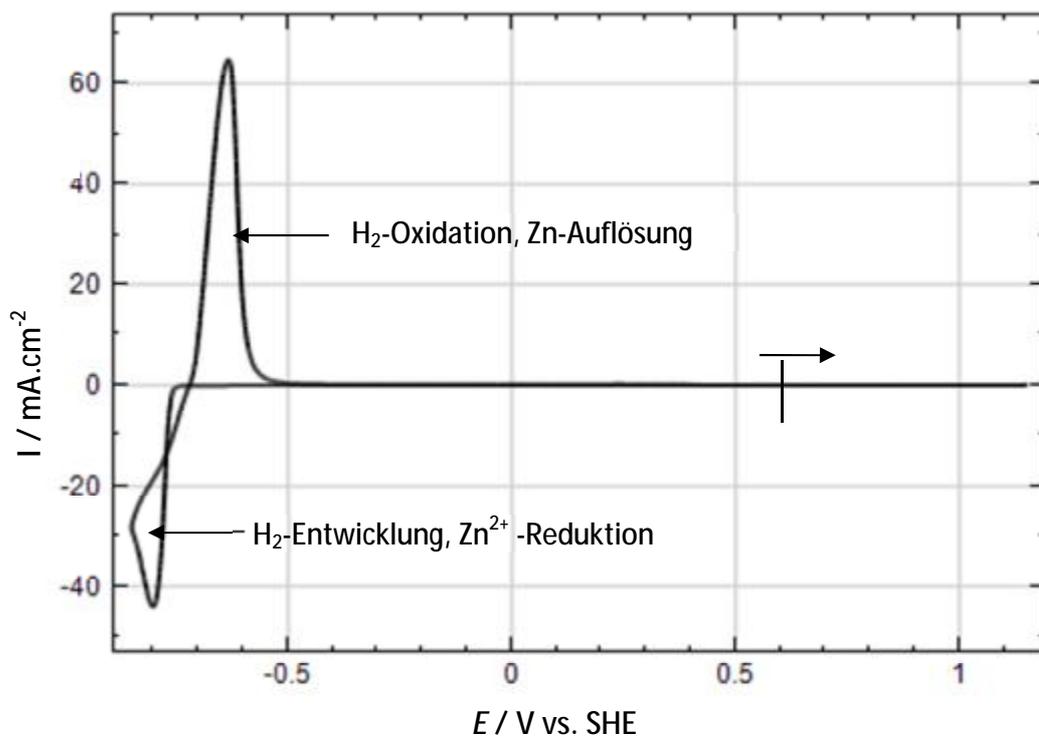


Abbildung 20: Cyclisches Voltammogramm einer 0,12 M Lösung von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , Pt-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

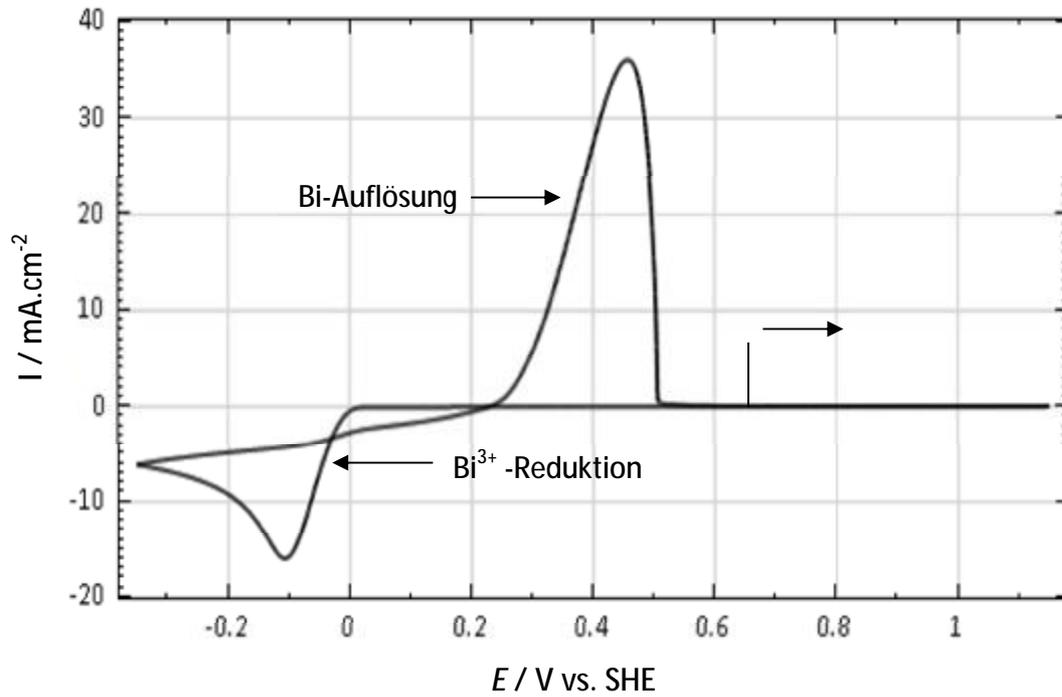


Abbildung 21: Cyclisches Voltammogramm einer 0,1 M Bi-MSA Lösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

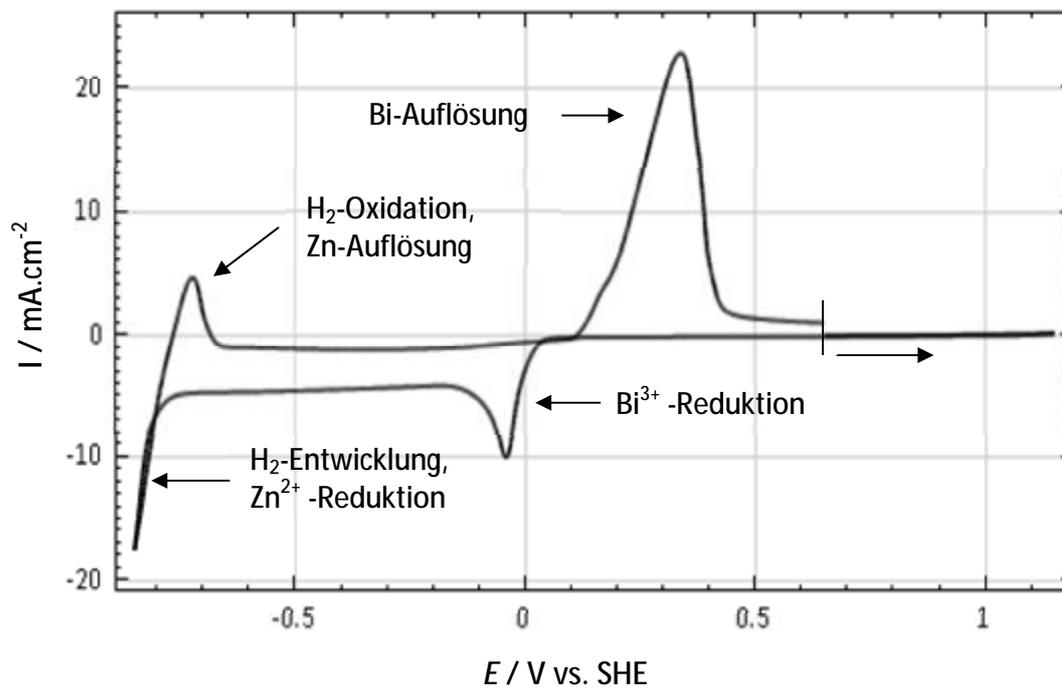


Abbildung 22: Cyclisches Voltammogramm einer Lösung von 0,1 M  $\text{ZnSO}_4/\text{Bi-MSA}$  und 0,4 M Na-Gluconat bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , Pt-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

## 4.2.2. Elektrolyt-Screening

Der Einfluß verschiedener Additive in unterschiedlichen Konzentrationen auf das Redox-Potential von Bismut im sauren und basischen Grundelektrolyt wurde untersucht. Unter Punkt 4.2.2.1 und 4.2.2.2 sind die daraus resultierenden cyclischen Voltammogramme ersichtlich.

### 4.2.2.1. Saure Elektrolyte

Die Abbildungen 23 bis 25 zeigen die cyclischen Voltammogramme des sauren Grundelektrolyten und mit drei verschiedenen Komplexbildnern. Komplexbildner verringern die Konzentration an freien  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen wodurch es zu einer kathodischen Verschiebung des Gleichgewichtspotentials  $E^{00}$  kommt (vgl. Abschnitt 1.2, Nernst'sche Gleichung). Abbildung 23 zeigt drei cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-MSA und 0,1 M Na-Gluconat (rote Kurve), 0,5 M Na-Gluconat (grüne Kurve) sowie 1,0 M Na-Gluconat (blaue Kurve) an einer Glaskohlenstoff-Elektrode. Das Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  der roten Kurve liegt bei 0,205 V, das der grünen Kurve bei 0,065 V und das der blauen Kurve bei 0,036 V. Man erkennt somit in kathodischer Richtung eine Gleichgewichtspotentialverschiebung in Bezug auf das Gleichgewichtspotential der reinen Bi-MSA Lösung von 0,022 V (rote Kurve), 0,162 V (grüne Kurve) und 0,171 V. Als weitere Komplexbildner neben Na-Gluconat wurden Na-Citrat sowie Na-Tartrat verwendet. Der Einfluß dieser Substanzen auf das Bi-Redoxpotential ist mit jenem von Na-Gluconat vergleichbar.

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen die cyclischen Voltammogramme des sauren Grundelektrolyten mit verschiedenen tensidischen Additiven. Die Wirkungsweise dieser Additive wurde im Abschnitt 1.4.1 diskutiert. Abbildung 26 zeigt drei cyclische Voltammogramme einer 0,1 M Bi-MSA Lösung mit 0,5 g/l PEG (rote Kurve), 1,0 g/l PEG (grüne Kurve) und 2,0 g/l PEG (blaue Kurve) an einer Glaskohlenstoff-Elektrode. Man erkennt in kathodischer Richtung einen Reduktionspeak für das  $\text{Bi}^{3+}$  bei -0,427 V (rote Kurve), bei -0,501 V (grüne Kurve) und bei -0,494 V (blaue Kurve). Die Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen Reduktionspeak und dem Gleichgewichtspotential beträgt 0,675 V (rote Kurve), 0,746 V (grüne Kurve) und 0,739 (blaue Kurve). Die Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen Reduktionspeak und dem Gleichgewichtspotential der reinen Bi-MSA Lösung beträgt 0,332 V. Somit verschiebt sich durch Einwirkung von PEG der Reduktionspeak in kathodischer Richtung um 0,343 V (rote Kurve), 0,414 V (grüne Kurve) und 0,407 (blaue Kurve).

Die Abbildung 27 zeigt zwei cyclische Voltammogramme einer 0,1M Bi-MSA Lösung mit einer 0,003 M Naphthol-0,015M Lutensol Additivmischung (rote Kurve) und einer 0,007 M Naphthol-0,035 M Lutensol Additivmischung (grüne Kurve) an einer Glaskohlenstoff-Elektrode. Man erkennt in kathodischer Richtung einen Reduktionspeak für das  $\text{Bi}^{3+}$  bei -0,733 V (rote Kurve) und bei -0,773 V (grüne Kurve). Dieser liegt in beiden Fällen sehr nahe der  $\text{Zn}^{2+}$ -Reduktion (-0,801 V).

Die Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen Reduktionspeak und dem Gleichgewichtspotential beträgt 0,807 V (rote Kurve) und 1,054 V (grüne Kurve). Die Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen Reduktionspeak und dem Gleichgewichtspotential der reinen Bi-MSA Lösung beträgt 0,332 V. Somit verschiebt sich durch Einwirkung dieser Additivmischung der Reduktionspeak in kathodischer Richtung um 0,475 V (rote Kurve) und 0,722 V (grüne Kurve). Die durch die Additivmischung Naphthol/Lutensol kinetisch bedingte Reduktionspeakverschiebung ist somit als beachtlich anzusehen. Das Tensid Tego Suract B40 hat nur einen geringen Einfluß auf das Reduktionspotential (Abbildung 28) und wurde daher für weitere Experimente in saurer Umgebung nicht weiter in Betracht gezogen. In Tabelle 5 sind die Peakpotentiale  $E_p^{\text{ox}}$ ,  $E_p^{\text{red}}$  und -ströme  $i_p^{\text{ox}}$ ,  $i_p^{\text{red}}$ , das Gleichgewichtspotential  $E^{00}$ , die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  sowie Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen dem Reduktionspeak  $E_p^{\text{red}}$  und dem Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  aller cyclischen Voltammogramme der Abbildung 20 und Abbildung 21 sowie der Abbildungen 23 bis 28 aufgelistet.

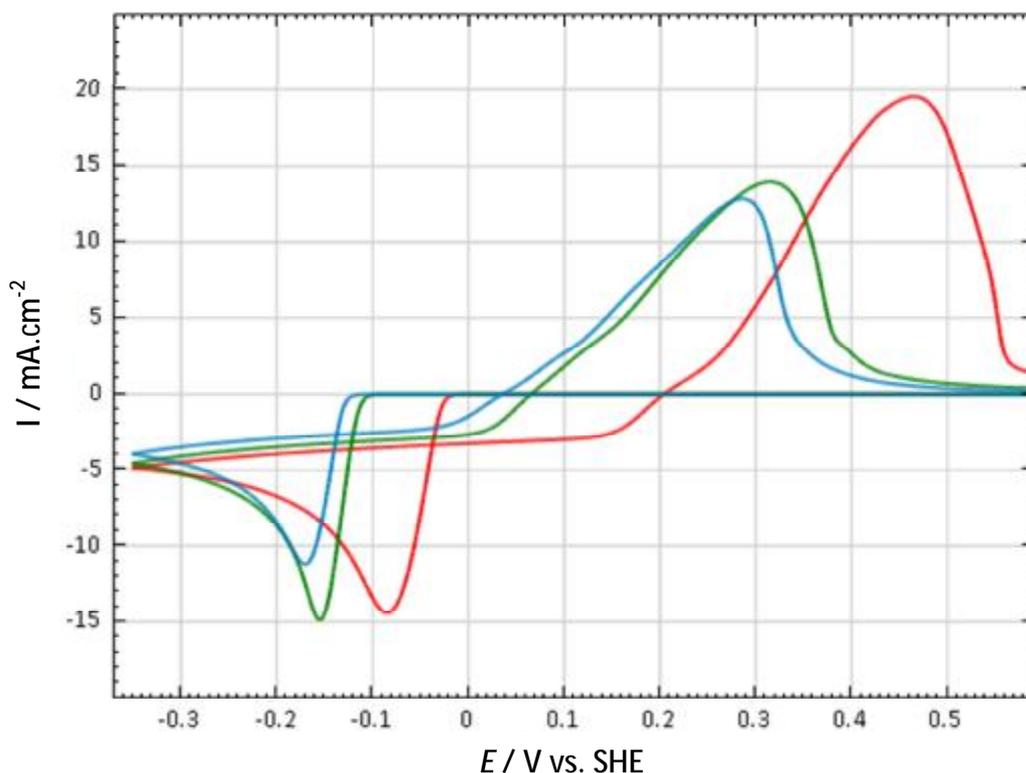


Abbildung 23: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-MSA und 0,1 M Na-Gluconat (rot) / 0,5 M Na-Gluconat (grün) / 1,0 M Na-Gluconat (blau) bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

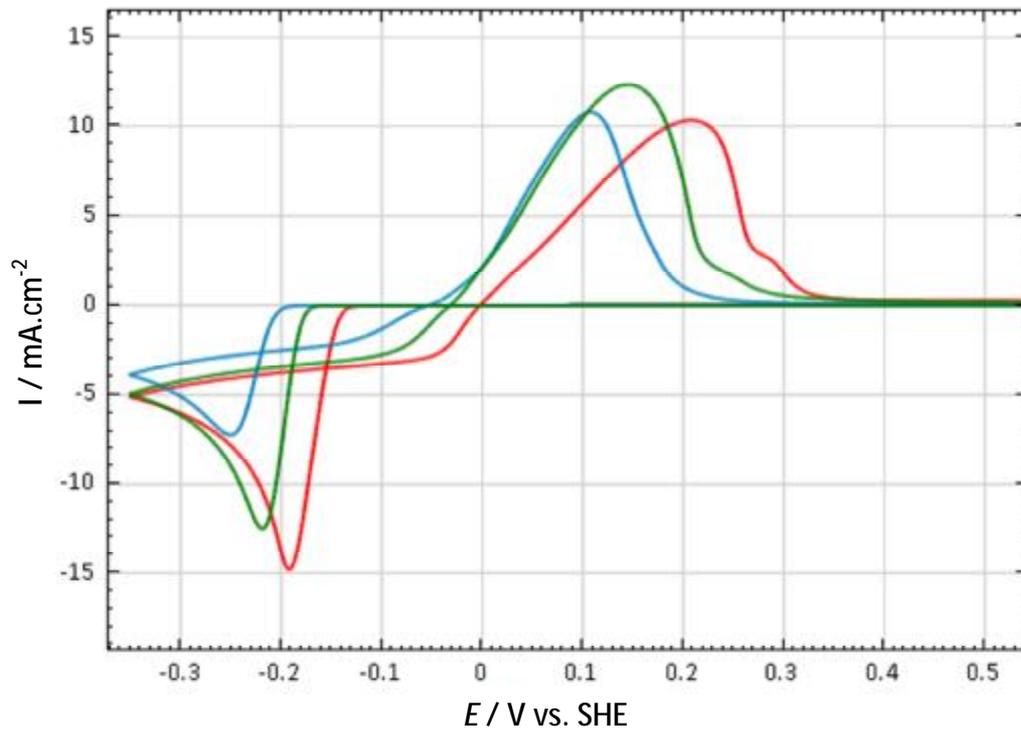


Abbildung 24: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-MSA und 0,2 M Na-Citrat (rot) / 0,5 M Na-Citrat (grün) / 1,0 M Na-Citrat (blau) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

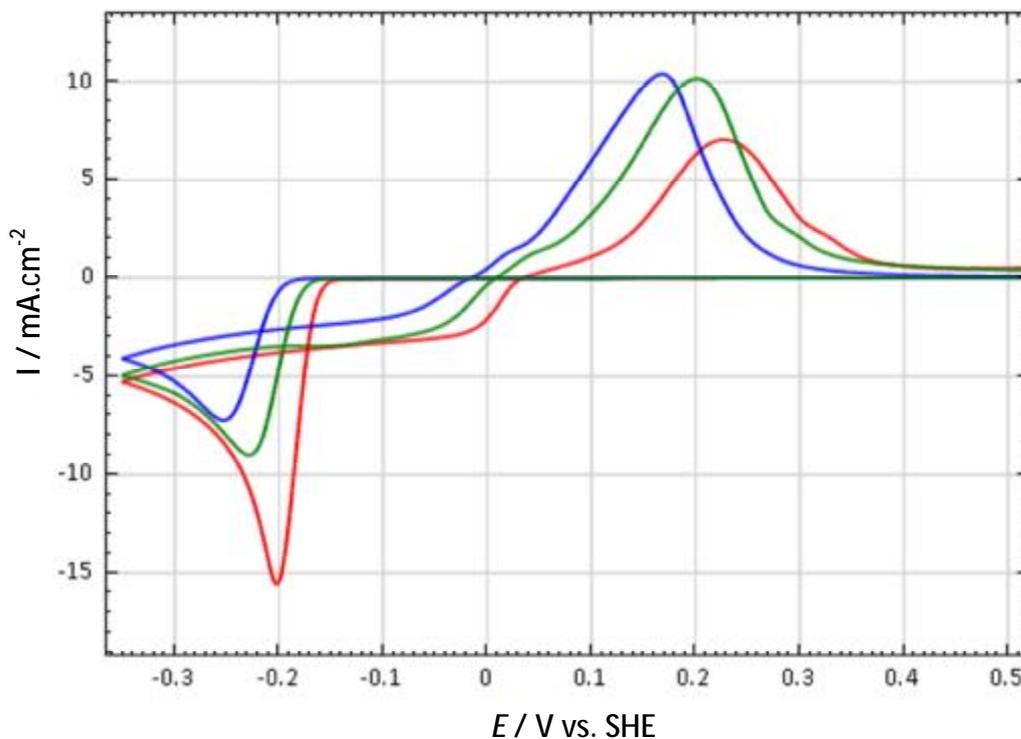


Abbildung 25: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-MSA und 0,5 M Na-Tartrat (rot) / 1,0 M Na-Tartrat (grün) / 2,0 M Na-Tartrat (blau) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

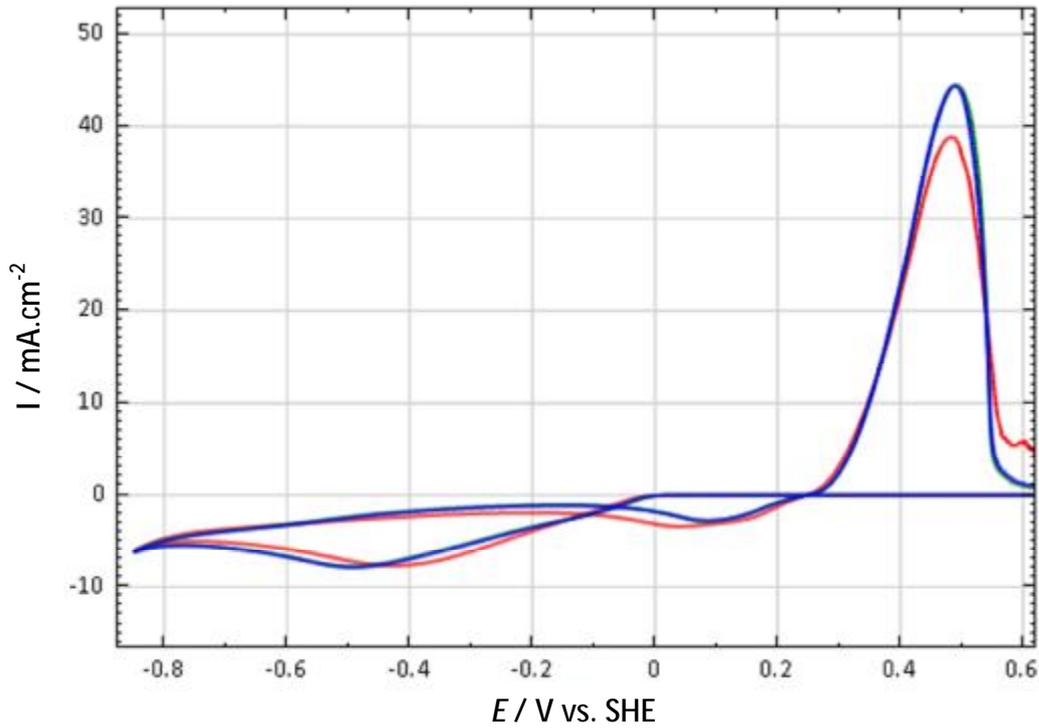


Abbildung 26: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-MSA und 0,5 g/l PEG (rot) / 1,0 g/l PEG (grün) / 2,0 g/l PEG (blau) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

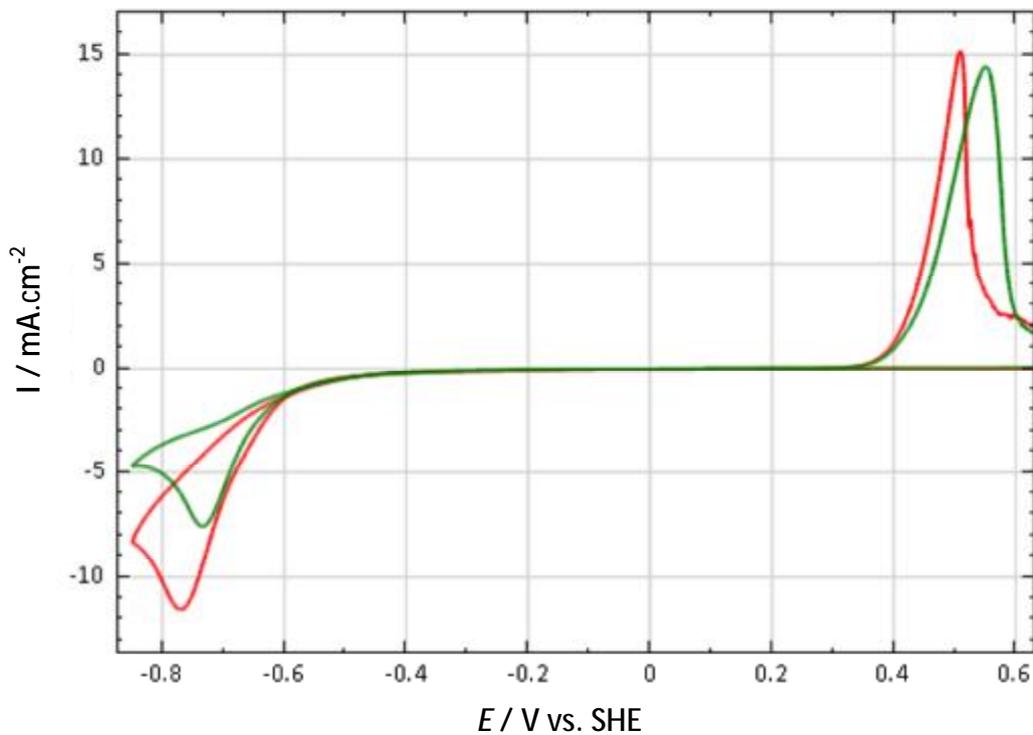


Abbildung 27: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-MSA und 0,003 M Naphthol-0,015 M Lutensol (rot) / 0,007 M Naphthol-0,035 M Lutensol (grün) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

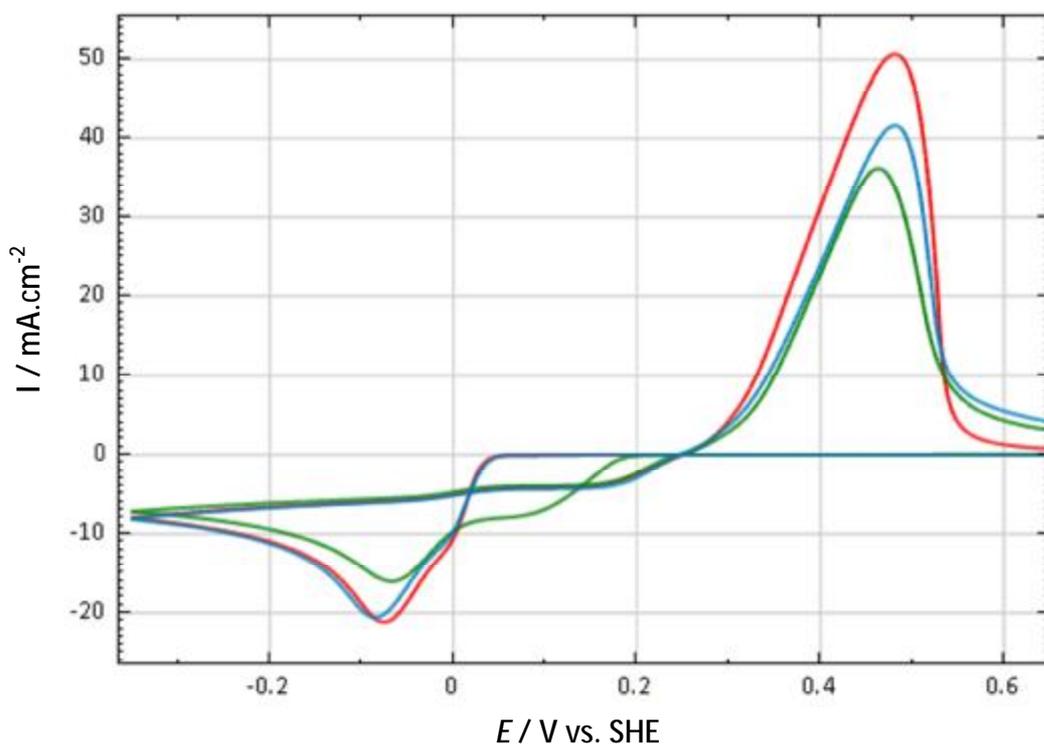


Abbildung 28: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-MSA und 0,001 M Tego Suract B40 (rot) / 0,005 M Tego Suract B40 (grün) / 0,01 M Tego Suract B40 (blau) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

Tabelle 5: Auflistung der Peakpotentiale  $E_p^{\text{ox}}$ ,  $E_p^{\text{red}}$  und -ströme  $i_p^{\text{ox}}$ ,  $i_p^{\text{red}}$ , der Gleichgewichtspotentiale  $E^{00}$ , der Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  sowie Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen dem Reduktionspeak  $E_p^{\text{red}}$  und dem Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  ausgewählter cyclischer Voltammogramme aus verschiedenen Abbildungen

Abbildung	$E_p^{\text{ox}} / \text{V}$	$E_p^{\text{red}} / \text{V}$	$\Delta E_p / \text{V}$	$E^{00} / \text{V}$	$\Delta E_p^{\text{red}} / \text{V}$	$i_p^{\text{ox}} / \text{mA}$	$i_p^{\text{red}} / \text{mA}$
20	-0,634	-0,801	0,167	-0,721	0,080	64,943	-44,661
21	0,456	-0,105	0,561	0,227	0,332	35,701	-15,995
23/rot	0,464	-0,085	0,549	0,205	0,290	19,338	-14,501
23/grün	0,316	-0,155	0,471	0,065	0,220	13,908	-14,885
23/blau	0,285	-0,171	0,456	0,036	0,207	12,735	-11,216
24/rot	0,208	-0,191	0,399	-0,002	0,189	10,235	-14,804
24/grün	0,144	-0,219	0,363	-0,032	0,187	12,205	-12,511
24/blau	0,107	-0,252	0,359	-0,054	0,198	10,721	-7,252
25/rot	0,226	-0,203	0,429	0,033	0,236	6,984	-15,556
25/grün	0,202	-0,229	0,431	0,008	0,237	10,101	-8,981
25/blau	0,169	-0,254	0,423	0,018	0,272	10,329	-7,237
26/rot	0,481	-0,427	0,908	0,248	0,675	38,628	-7,864
26/grün	0,491	-0,501	0,992	0,245	0,746	44,147	-7,771
26/blau	0,488	-0,494	0,982	0,245	0,739	44,112	-8,049
27/rot	0,551	-0,733	1,284	0,074	0,807	14,271	-7,609
27/grün	0,508	-0,773	1,281	0,281	1,054	15,089	-11,502
28/rot	0,479	-0,075	0,554	0,251	0,326	50,687	-20,989
28/grün	0,463	-0,068	0,531	0,244	0,312	35,813	-16,105
28/blau	0,481	-0,086	0,567	0,247	0,333	41,401	-20,681

#### 4.2.2.2. Basische Elektrolyte

Aufgrund der Ergebnisse in saurer Umgebung wurde der Einfluß von Komplexbildnern in basischer Umgebung nicht separat untersucht. Na-Gluconat wurde jedoch als Komplexbildner verwendet, um das Bi-Citrat im basischen Grundelektrolyten in Lösung zu halten. Der Einfluß der Tenside 2-Naphthol, Tego Suract B40 sowie PEG wurde untersucht. Ein Versuch, Lutensol ON110 als Additiv zu verwenden scheiterte an dessen Unlöslichkeit in basischer Umgebung.

Abbildung 29 zeigt das cyclische Voltammogramm einer 0,1 M Bi-Citrat Lösung mit 0,1 M Na-Gluconat als Komplexbildner und 1,0 M NaOH an einer Glaskohlenstoffelektrode. Man erkennt in kathodischer Richtung einen Reduktionspeak für das  $\text{Bi}^{3+}$  bei -0,738 V. Verglichen mit den cyclischen Voltammogrammen in saurer Umgebung kreuzt der anodische Rückscan auch hier zweimal den kathodischen Hinscan, woraus eine Keimbildungsschleife durch Keimbildungsüberspannung bei der Metallabscheidung auf einem Fremdsupstrat resultiert (vgl. Abschnitt 1.3.3). Der zweite Schnittpunkt bei anodischerem Potential liegt auf der Strom-Nulllinie und entspricht dem Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  des  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$ -Redoxpaares mit einem Wert von -0,409 V. Im weiteren Verlauf des anodischen Scans wird das vorher abgeschiedene Bi wieder oxidiert und geht in Lösung. Man erkennt allerdings kein eindeutiges Oxidationspeakpotential, sondern das Auftreten eines Doppelpeaks ist ersichtlich. Das Zustandekommen dieses Doppelpeaks ist vermutlich durch die temporäre Überschreitung des Löslichkeitsproduktes zu erklären, d.h. das abgeschiedene Bi löst sich nicht schnell genug auf (da die Konzentration an  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen in der Nähe der Elektrode sehr hoch ist) und es kommt zu einem Auflösungsstopp mit einem damit verbundenen Stromabfall. Warum dieses Phänomen in saurer Umgebung nicht aufgetreten ist liegt vielleicht am Einfluß der 1 M NaOH, die die Viskosität des Elektrolyten eventuell geringfügig erhöht und dadurch der Abtransport der  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen weg von der Elektrode erschwert wird.

Die Abbildungen 30 und 31 zeigen die cyclischen Voltammogramme des basischen Grundelektrolyten mit verschiedenen tensidischen Additiven. Abbildung 30 zeigt drei cyclische Voltammogramme einer 0,1 M Bi-Citrat Lösung mit 0,1 M Na-Gluconat als Komplexbildner, 1,0 M NaOH und 0,001 M 2-Naphthol (rot), 0,005 M 2-Naphthol (grün) und 0,01 M 2-Naphthol (blau) an einer Glaskohlenstoff-Elektrode. Verglichen mit dem cyclischen Voltammogramm des Grundelektrolyten (siehe Abbildung 29) ist das cyclische Voltammogramm mit der geringsten Konzentration an 2-Naphthol (rote Kurve) mit diesem fast ident. Man erkennt in kathodischer Richtung einen Reduktionspeak für das  $\text{Bi}^{3+}$  bei -0,757 V (rote Kurve). Die Differenz zum Reduktionspeak des Grundelektrolyten liegt bei lediglich -0,019 V. Wird die Konzentration von

2-Naphthol um eine 10er Potenz erhöht, findet man den Reduktionspeak in kathodischer Richtung bei -0,812 V (blaue Kurve). Eine markante Konzentrationserhöhung bringt somit eine Peakpotentialverschiebung um -0,055 V. Der anodische Rückscan der roten Kurve schneidet die Nulllinie bei einem Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  von -0,411 V, der der blauen Kurve bei -0,407 V. Im Zuge der anodischen Oxidation und Auflösung des Bi wurde wieder das Auftreten eines Doppelpeaks beobachtet. Die Abbildung 31 zeigt drei cyclische Voltammogramme einer 0,1 M Bi-Citrat Lösung mit 0,1 M Na-Gluconat als Komplexbildner, 1,0 M NaOH und 0,001 M Tego Suract B40 (rot), 0,005 M Tego Suract B40 (grün) und 0,01 M Tego Suract B40 (blau) an einer Glaskohlenstoff-Elektrode. Die einzelnen Kurven unterscheiden sich nicht wesentlich von den vorher diskutierten Kurven. Es ist naheliegend, dass der geringe Einfluß auf das  $\text{Bi}^{3+}$ -Reduktionspeakpotential dieser Substanzen auf eine ungenügende Adsorption der Tenside an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist. Der Grund dafür könnten Wechselwirkungen mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen sein. Dadurch ist es zu keiner ausreichenden Erhöhung der vorhandenen Durchtrittsüberspannung gekommen.

Abbildung 32 zeigt drei cyclische Voltammogramme einer 0,1 M Bi-Citrat Lösung mit 0,1 M Na-Gluconat als Komplexbildner, 1,0 M NaOH und 0,25 g/l PEG (rot), 0,5 g/l PEG (grün) und 1,0 g/l PEG (blau) an einer Glaskohlenstoff-Elektrode. Man erkennt in kathodischer Richtung einen Reduktionspeak für das  $\text{Bi}^{3+}$  bei -1,454 V (rote Kurve). Der anodische Rückscan kreuzt zweimal den kathodischen Hinscan, eine sehr langgezogene Keimbildungsschleife ist ersichtlich. Am Schnittpunkt des anodischen Rückscans mit der Nulllinie, wurde ein Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  von -0,432 V abgelesen. Die Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen Reduktionspeak und dem Gleichgewichtspotential liegt bei 1,022 V. Die Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen Reduktionspeak und dem Gleichgewichtspotential der reinen Bi-Citrat Lösung beträgt 0,329 V. Somit verschiebt sich durch Einwirkung von PEG der Reduktionspeak in kathodischer Richtung um 0,693 V (rote Kurve). Die Ausbildung des Doppelpeaks bei der anodischen Oxidation und Auflösung des Bi ist zwar nicht so stark ausgeprägt, aber vorhanden.

In Tabelle 6 sind die Peakpotentiale  $E_p^{\text{ox}}$ ,  $E_p^{\text{red}}$  und -ströme  $i_p^{\text{ox}}$ ,  $i_p^{\text{red}}$ , das Gleichgewichtspotential  $E^{00}$ , die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  sowie Differenz  $\Delta E_p^{\text{red}}$  zwischen dem Reduktionspeak  $E_p^{\text{red}}$  und dem Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  aller cyclischen Voltammogramme der Abbildung 29 sowie der Abbildungen 30 bis 32 aufgelistet.

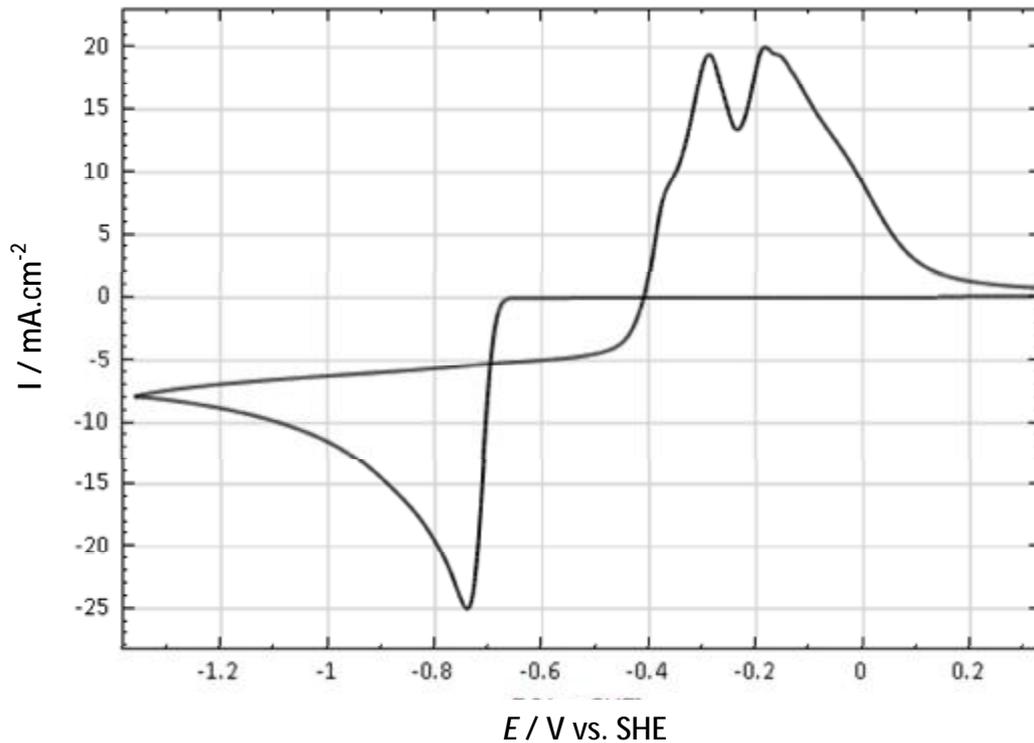


Abbildung 29: Cyclisches Voltammogramm einer Lösung von 0,1 M Bi-Citrat, 0,1 M Na-Gluconat und 1,0 M NaOH bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

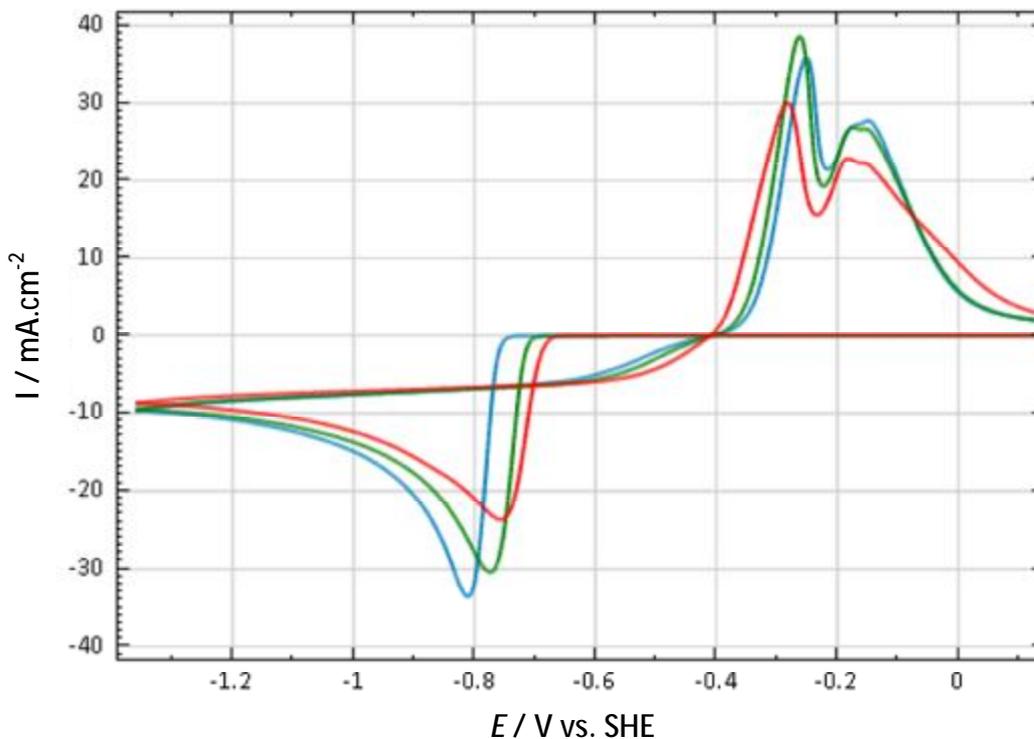


Abbildung 30: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-Citrat, 0,1 M Na-Gluconat, 1,0 M NaOH und 0,001 M 2-Naphthol (rot) / 0,005 M 2-Naphthol (grün) / 0,01 M 2-Naphthol (blau) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

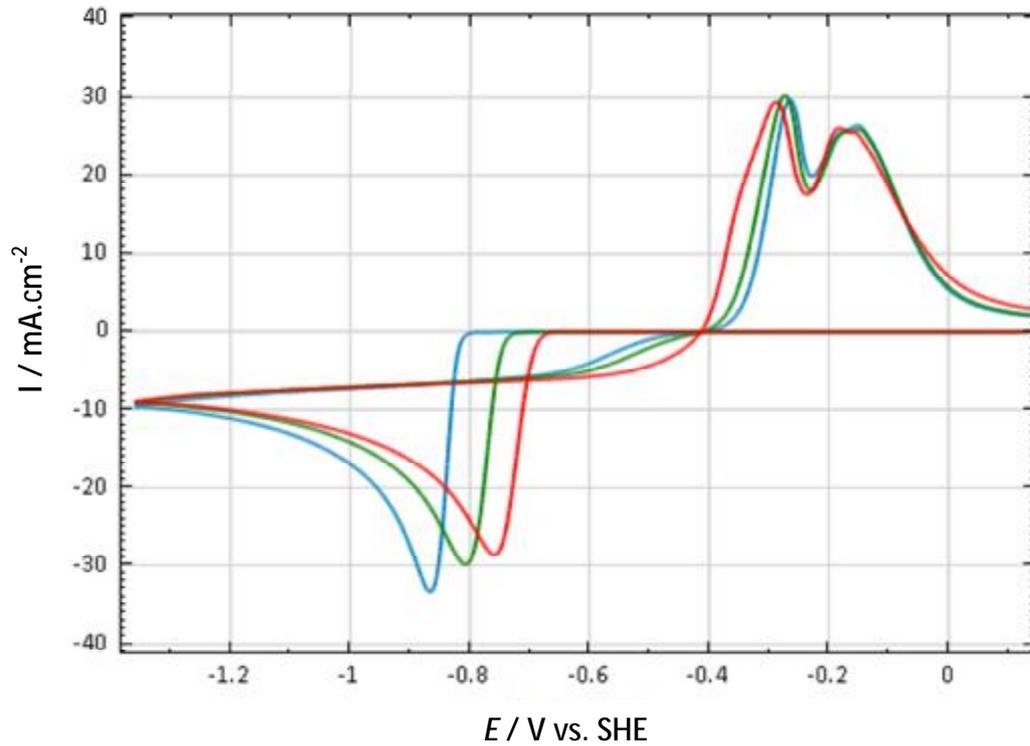


Abbildung 31: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-Citrat, 0,1 M Na-Gluconat, 1,0 M NaOH und 0,001 M Tego Suract B40 (rot) / 0,005 M Tego Suract B40 (grün) / 0,01 M Tego Suract B40 (blau) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

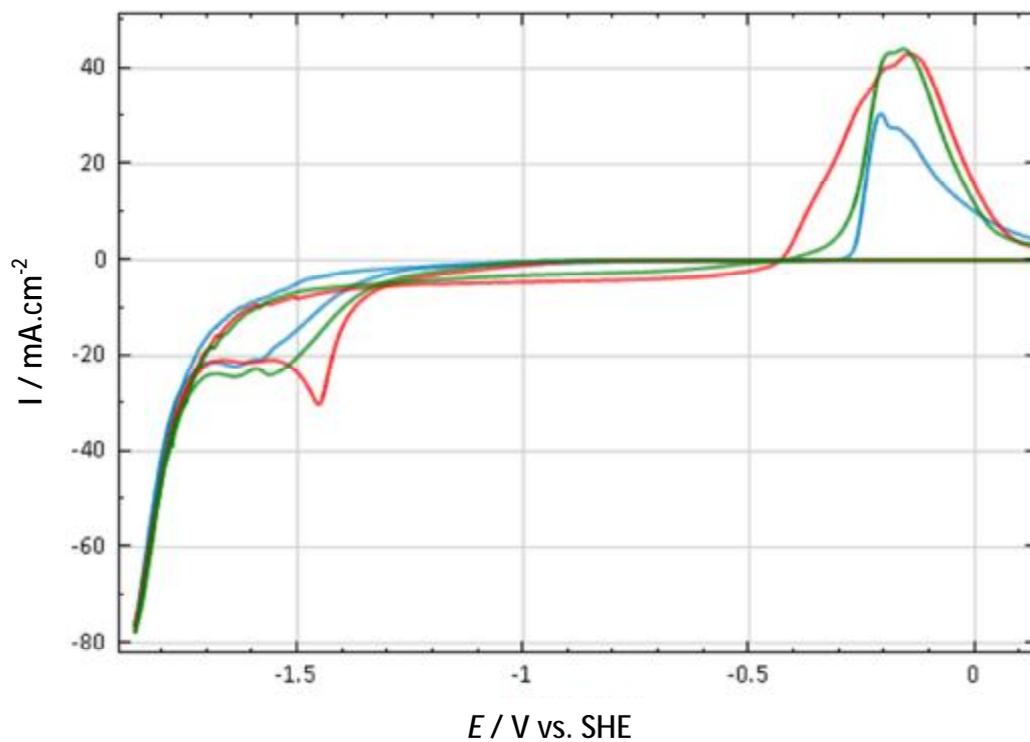


Abbildung 32: Cyclische Voltammogramme einer Lösung von 0,1 M Bi-Citrat, 0,1 M Na-Gluconat, 1,0 M NaOH und 0,25 g/l PEG (rot) / 0,5 g/l PEG (grün) / 1,0 g/l PEG (blau) bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , GC-Scheibenelektrode (Fläche  $A = 0,071\text{cm}^2$ ),  $\nu = 0,05\text{ V/s}$

Tabelle 6: Auflistung der Peakpotentiale  $E_p^{ox}$ ,  $E_p^{red}$  und -ströme  $i_p^{ox}$ ,  $i_p^{red}$ , der Gleichgewichtspotentiale  $E^{00}$ , der Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  sowie Differenz  $\Delta E_p^{red}$  zwischen dem Reduktionspeak  $E_p^{red}$  und dem Gleichgewichtspotential  $E^{00}$  ausgewählter cyclischer Voltammogramme aus verschiedenen Abbildungen

Abbildung	$E_p^{ox} / V$	$E_p^{red} / V$	$\Delta E_p / V$	$E^{00} / V$	$\Delta E_p^{red} / V$	$i_p^{ox} / mA$	$i_p^{red} / mA$
29	/	-0,738	/	-0,409	0,329	/	-24,871
30/rot	/	-0,757	/	-0,411	0,346	/	-23,799
30/grün	/	-0,774	/	-0,407	0,367	/	-30,493
30/blau	/	-0,812	/	-0,408	0,404	/	-33,684
31/rot	/	-0,758	/	-0,414	0,344	/	-28,726
31/grün	/	-0,809	/	-0,412	0,397	/	-29,936
31/blau	/	-0,867	/	-0,414	0,453	/	-33,427
32/rot	/	-1,454	/	-0,432	1,022	/	-30,024
32/grün	/	-1,631	/	-0,427	1,204	/	-24,272
32/blau	/	-1,638	/	-0,645	0,993	/	-22,158

### 4.3. Hullzellen-Experimente mit Hilfe der klassischen Hullzelle

Nach Abschluß der CV-Untersuchungen wurden Hullzellen-Experimente mit sauren bzw. basischen Elektrolyten durchgeführt um zu überprüfen, ob durch die Inhibierung der  $Bi^{3+}$ -Reduktion auch tatsächlich kompakte Legierungsschichten abgeschieden werden können.

#### 4.3.1. Saure Elektrolyte

Die Abbildungen 33 bis 35 zeigen die Bad-Zusammensetzungen, die XRF-Messergebnisse sowie die verwendeten Parameter der Versuche, die zu kompakten Legierungsschichten geführt haben. Diese 3 Bad-Zusammensetzungen werden in weiterer Folge als Elektrolyt 1, Elektrolyt 2 und Elektrolyt 3 bezeichnet. Durchgeführt wurden insgesamt 14 Versuche, die Badzusammensetzung und die Abscheide-Parameter der restlichen 11 Versuche sind dem Anhang Teil A zu entnehmen.

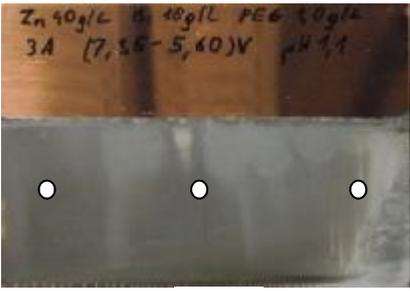
Bad-Zusammensetzung	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen 
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	23,6	47,6	Pos 1                      Pos 2                      Pos 3
Na-D-Gluconat	0,092	20,0	-	XRF Messung Pos 1, I / A·dm <sup>-2</sup> = 15
PEG 6000	-	1,0	-	ZnBi [µm]              Zn [wt%]              Bi [wt%]
				9,45                      81,8                      18,2
Bad Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		XRF Messung Pos 2, I / A·dm <sup>-2</sup> = 5
Zn	0,612	40,0		ZnBi [µm]              Zn [wt%]              Bi [wt%]
Bi	0,048	10,0		4,55                      71,5                      28,5
Parameter				XRF Messung Pos 3, I / A·dm <sup>-2</sup> = 0,75
Hullzellenvolumen [ml]	250			ZnBi [µm]              Zn [wt%]              Bi [wt%]
Temperatur [°C]	25			0,74                      17,1                      82,9
pH	1,1			
Beschichtungsdauer [s]	600			
I [A/dm <sup>2</sup> ]	3,0			
U [V]	6,6			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Abbildung 33: Badzusammensetzung des Elektrolyts 1 und Versuchsparameter

Bad-Zusammensetzung	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen 
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	24	47,8	Pos 1                      Pos 2                      Pos 3
Na-D-Gluconat	0,100	21,8	-	XRF Messung Pos 1, I / A·dm <sup>-2</sup> = 15
Lutensol ON 110	0,003	2,0	-	ZnBi [µm]              Zn [wt%]              Bi [wt%]
				12,1                      83,6                      16,4
Bad Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		XRF Messung Pos 1, I / A·dm <sup>-2</sup> = 4,5
Zn	0,612	40,0		ZnBi [µm]              Zn [wt%]              Bi [wt%]
Bi	0,048	10,0		4,88                      67,9                      32,1
Parameter				XRF Messung Pos 1, I / A·dm <sup>-2</sup> = 0,4
Hullzellenvolumen [ml]	250			ZnBi [µm]              Zn [wt%]              Bi [wt%]
Temperatur [°C]	25			1,01                      14,0                      86,0
pH	< 1,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
I [A/dm <sup>2</sup> ]	3,0			
U [V]	7,3			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Abbildung 34: Badzusammensetzung des Elektrolyts 2 und Versuchsparameter

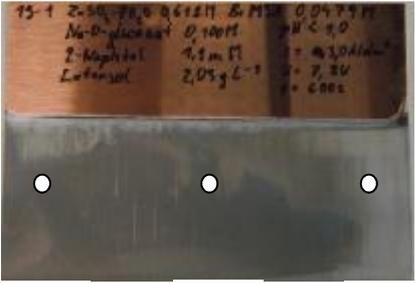
Bad-Zusammensetzung	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	<b>Aufnahme nach dem Trocknen</b>  Pos 1                      Pos 2                      Pos 3  XRF Messung Pos 1, // A·dm <sup>-2</sup> = 15 ZnBi [µm]      Zn [wt%]      Bi [wt%] 13,5              79,6              20,4  XRF Messung Pos 2, // A·dm <sup>-2</sup> = 4,5 ZnBi [µm]      Zn [wt%]      Bi [wt%] 5,41              62,5              37,5  XRF Messung Pos 3, // A·dm <sup>-2</sup> = 0,4 ZnBi [µm]      Zn [wt%]      Bi [wt%] 1,04              13,2              86,8
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	24	47,8	
Na-D-Gluconat	0,100	21,8	-	
2-Naphthol	0,001	0,16	-	
Lutensol ON 110	0,003	2,0	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,612	40,0		
Bi	0,048	10,0		
Parameter				
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	< 1,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
I [A/dm <sup>2</sup> ]	3,0			
U [V]	7,8			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Abbildung 35: Badzusammensetzung des Elektrolyts 3 und Versuchsparameter

#### 4.3.2. Alkalische Elektrolyte

Hullzellen-Experimente im Basischen führten zu keinen kompakten Zn-Bi-Legierungsschichten. Mit Tego Suract B40 und 2-Naphthol als Additive zum basischen Grundelektrolyt wurde das Auftreten einer verbrannten Schicht beobachtet (vgl. Abbildung 17, Abschnitt 4.1.2). Obwohl aus der CV-Untersuchung des basischen Bi-Grundelektrolyten mit PEG 6000 als Additiv eine Inhibierung der Bi-Reduktion hervorging (vgl. Abbildung 32, Abschnitt 4.2.2.2), konnte aus dem Mischelektrolyt keine kompakte Zn-Bi-Schicht abgeschieden werden. Ein möglicher Grund dafür könnte die (beobachtete) nicht vollständige Löslichkeit von PEG bei der Herstellung des Mischelektrolyten sein. Durch eine zu geringe Tensidkonzentration nimmt die inhibierende Wirkung ab. Auch eine Wechselwirkung mit Zinkat-Ionen und eine damit verbundene ungenügende Adsorption der Tenside an der Elektrodenoberfläche ist denkbar. Die Hullzellen-Experimente sind im Anhang unter Teil B aufgelistet.

#### 4.3.3. Rasterelektronenmikroskopie

Die Abbildungen 36 bis 38 zeigen Oberflächenaufnahmen der Zn-Bi-Legierungsschicht auf den Blechen, abgeschieden aus Elektrolyt 1, Elektrolyt 2 und Elektrolyt 3. Man kann bei genauerer Betrachtung der mikroskopischen Bildaufnahmen unterschiedlich große Kristallite erkennen.

Auch größere Agglomerate sind erkennbar aus kleinen Kristalliten aufgebaut. Die Kristallitgrößen wurden röntgenographisch bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die Oberflächen der Schichten sind verhältnismäßig rau.

Tabelle 7: Röntgenographisch bestimmte Kristallitgrößen von Zn und Bi

Abbildung	Zn Kristallitgröße / nm	Bi Kristallitgröße / nm
36	32±3	109±2
37	47±36	116,4±2
38	24±8	79±1

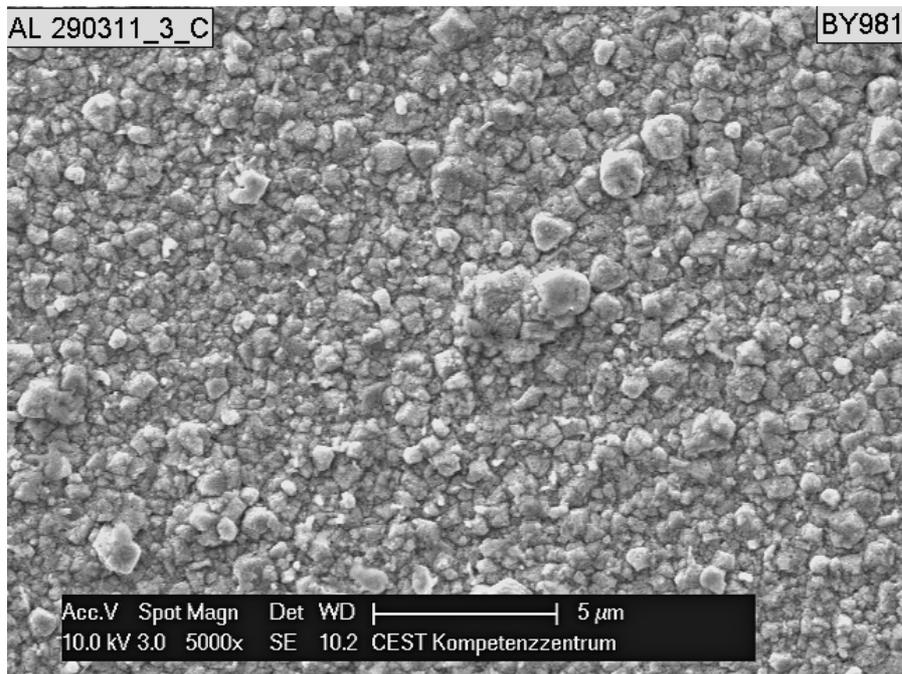


Abbildung 36: REM-Aufnahme der Oberfläche der Zn-Bi- Legierungsschicht, Stromdichte  $I = 1 \text{ A /dm}^2$ , Elektrolyt 1

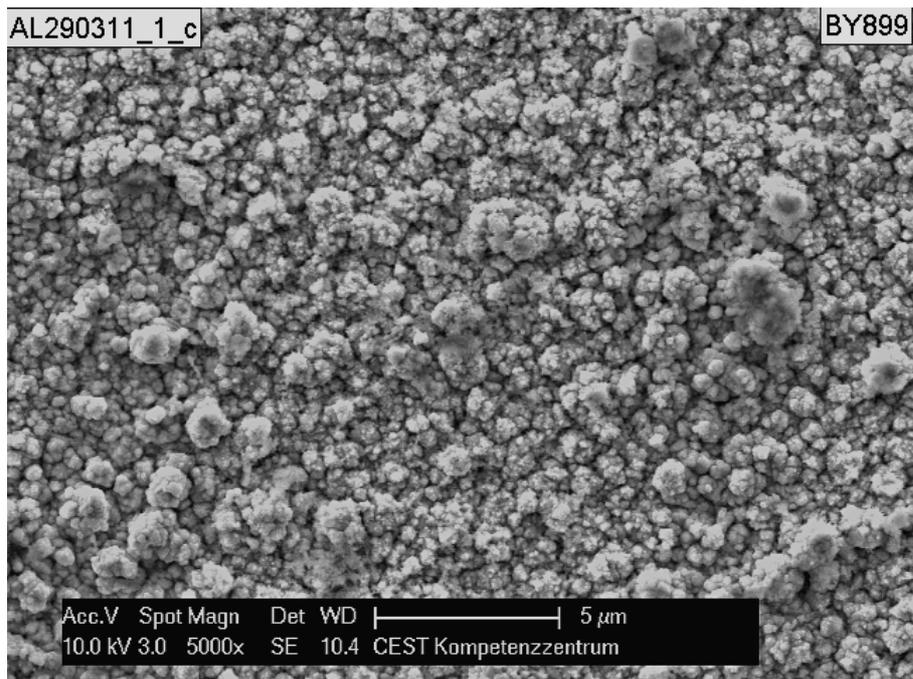


Abbildung 37: REM-Aufnahme der Oberfläche der Zn-Bi-Legierungsschicht, Stromdichte  $I = 1 \text{ A/dm}^2$ , Elektrolyt 2

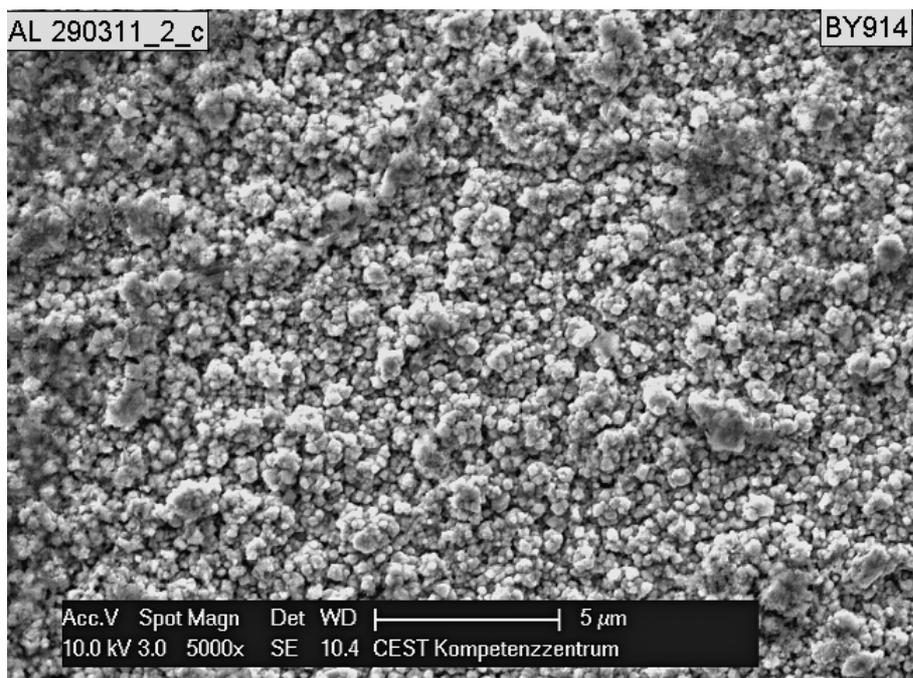


Abbildung 38: REM-Aufnahme der Oberfläche der Zn-Bi-Legierungsschicht, Stromdichte  $I = 1 \text{ A/dm}^2$ , Elektrolyt 3

#### 4.3.4. Elementzusammensetzung der Zn-Bi-Legierungsschicht

Die Abbildungen 39 und 40 zeigen die Zusammensetzung der Zn-Bi-Legierungsschicht auf den Hullzellen-Blechen als Funktion der lokalen Stromdichte  $I$ , abgeschieden aus Elektrolyt 1 und Elektrolyt 2, die mit verschiedenen Messmethoden bestimmt wurde. Die Abweichungen der

Messungen untereinander sind vermutlich auf die leicht unterschiedlichen Messpositionen auf den Blechen zurückzuführen.

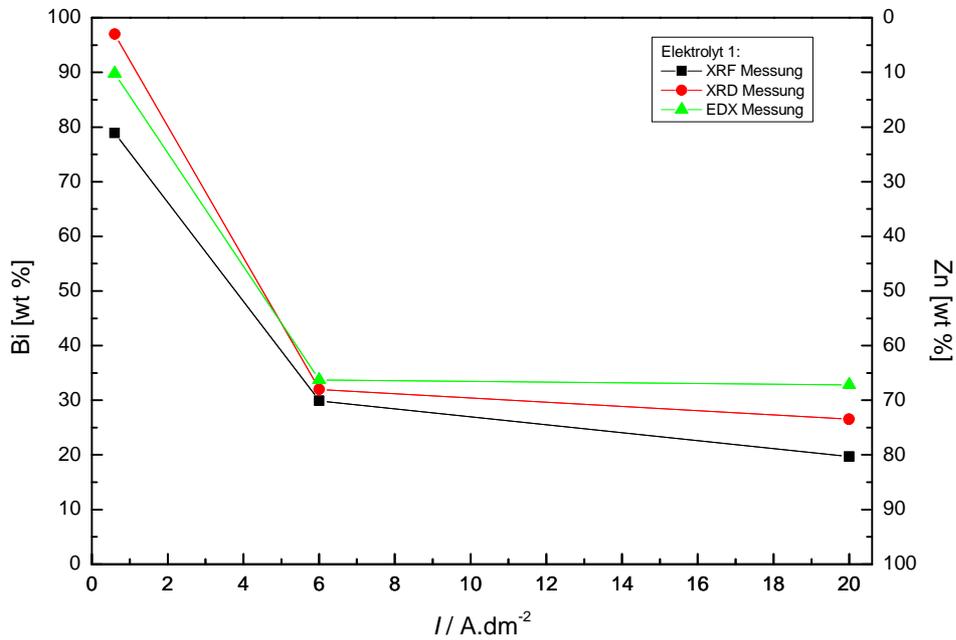


Abbildung 39: Schichtzusammensetzung gemessen mit XRF-, XRD- und EDX-Messung als Funktion der lokalen Stromdichte  $I$ , Elektrolyt 1

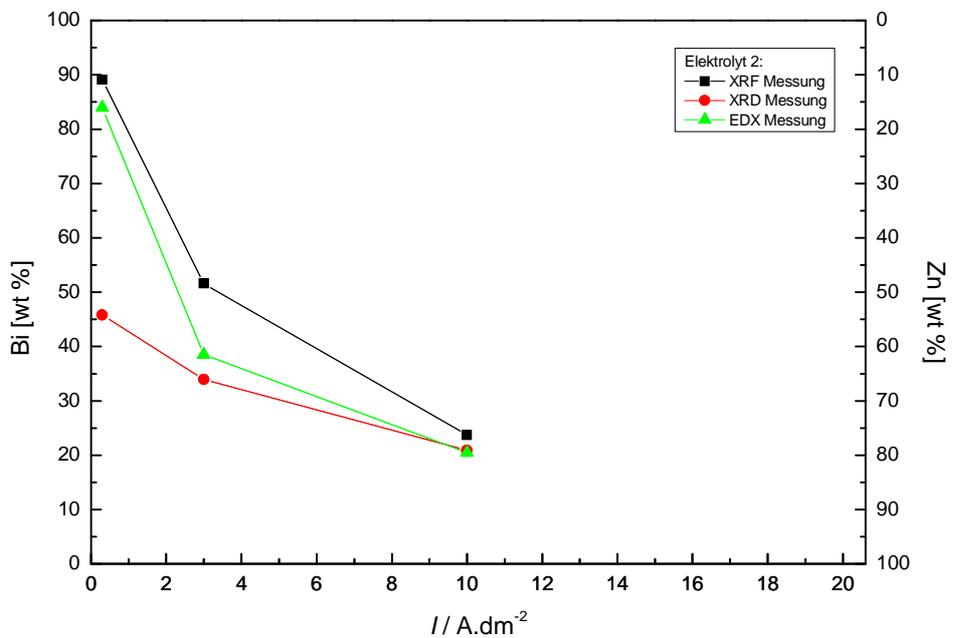


Abbildung 40: Schichtzusammensetzung gemessen mit XRF-, XRD- und EDX-Messung als Funktion der lokalen Stromdichte  $I$ , Elektrolyt 2

#### 4.3.5. Kathodische Stromausbeute $\eta$

Zur Berechnung der kathodischen Stromausbeute wurde eine Legierungsschicht aus dem Elektrolyt 2 auf einem Kupferblech mit Hilfe einer Quadratzelle abgeschieden. Es wurden zwei Versuche durchgeführt, die Abscheideparameter von Versuch 1 und Versuch 2 sind in den Tabellen 8 und 9 aufgelistet.

Tabelle 8: Abscheideparameter Versuch 1

Quadratzellenvolumen [ml]	1000
Temperatur [°C]	25
pH	< 1,0
Beschichtungsdauer [s]	660
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	2
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	100
Anode	Zn

Tabelle 9: Abscheideparameter Versuch 2

Quadratzellenvolumen [ml]	1000
Temperatur [°C]	25
pH	< 1,0
Beschichtungsdauer [s]	900
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	3
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	100
Anode	Zn

Zur Berechnung der kathodischen Stromausbeute (Quotient aus ermittelter Masse  $m_{er}$  und theoretisch berechneter Masse  $m_{th}$ ) wurde als erstes die Masse  $m_{er}$  durch Abwiegen sowie die Elementzusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht mittels XRF-Messung bestimmt:

##### Masse:

$$m_{er, Versuch 1} = 0,427 \text{ g}$$

$$m_{er, Versuch 2} = 0,747 \text{ g}$$

##### Elementzusammensetzung:

<u>Versuch 1:</u>	Zn: 57,5 wt %	<u>Versuch 2:</u>	Zn: 62,6 wt %
	Bi: 42,5 wt %		Bi: 37,4 wt %

Die theoretisch abgeschiedene Masse wurde für Versuch 1 nach folgendem Schema berechnet:

1.) Umrechnung des Verhältnisses Massenprozent wt % in Molprozent mol %

Die Molare Masse von Zn beträgt 65,39 g/mol, die von Bi 208,98 g/mol [47].

$$\text{Zn: } 57,4 \text{ wt \%} / 65,39 \text{ g/mol} = 0,879$$

$$\text{Bi: } 42,5 \text{ wt \%} / 208,98 \text{ g/mol} = 0,203$$

$$\text{Summe: } 1,082$$

$$\text{Zn: } 0,879 / 1,082 = 0,812$$

$$\text{Bi: } 0,203 / 1,082 = 0,188$$

Das bedeutet:

57,4 wt % Zn entsprechen 81,2 mol % Zn

42,5 wt % Bi entsprechen 18,8 mol % Bi

2.) Die Berechnung der theoretisch abgeschiedenen Masse ( $m_{\text{th}}$ ) wurde mit Hilfe der Faraday-Gleichung (4.2) durchgeführt [48]:

$$m_{\text{th}} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (4.2)$$

$M$ ...Molare Masse [g/mol]

$I$ ...Zellstromstärke [A]

$t$ ...Zeit [s]

$z$ ...Ionenwertigkeit

$F$ ...Faradaykonstante [As/mol]

$$m_{\text{th, Bi}} = \frac{208,98 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ A} \cdot 660 \text{ s}}{3 \cdot 96485 \text{ As/mol}} = 0,953 \text{ g}$$

$$m_{\text{th, Zn}} = \frac{65,39 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ A} \cdot 660 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ As/mol}} = 0,447 \text{ g}$$

Die Multiplikation der  $m_{\text{th,Bi}}$  sowie  $m_{\text{th,Zn}}$  mit den unter Punkt 1 bestimmten mol % der Elemente und eine anschließende Addition der beiden mathematischen Produkte ergibt eine theoretische Masse der abgeschiedenen Legierung von 0,542 g. Die Stromausbeute ergibt sich aus dem Quotient aus  $m_{\text{er}}$  und  $m_{\text{th}}$  und liegt bei Versuch 1 bei 78,8 %.

Die Stromausbeute des Versuchs 2 wurde nach dem gleichen Schema berechnet (mit den unterschiedlichen Abscheideparametern aus Tabelle 9, der unterschiedlichen Masse  $m_{er, \text{Versuch 2}}$  und der unterschiedlichen Elementzusammensetzung unter Punkt 1) und liegt bei 69,3 %. Man erhält höhere Stromausbeuten bei niedrigen Stromdichten. Bei hohen Stromdichten sinkt die Stromausbeute, da es als Nebenreaktion an der Kathode vermehrt zur Wasserstoffentwicklung kommt.

### 4.3.6. Bestimmung der Textur von Zink und Bismut mittels XRD

Die Abbildungen 41 und 42 zeigen die Texturmessungen (Polfiguren) der Zn-Bi-Legierungsschicht abgeschieden aus Elektrolyt 2 bei einer Stromdichte von 10 A/dm<sup>2</sup>.

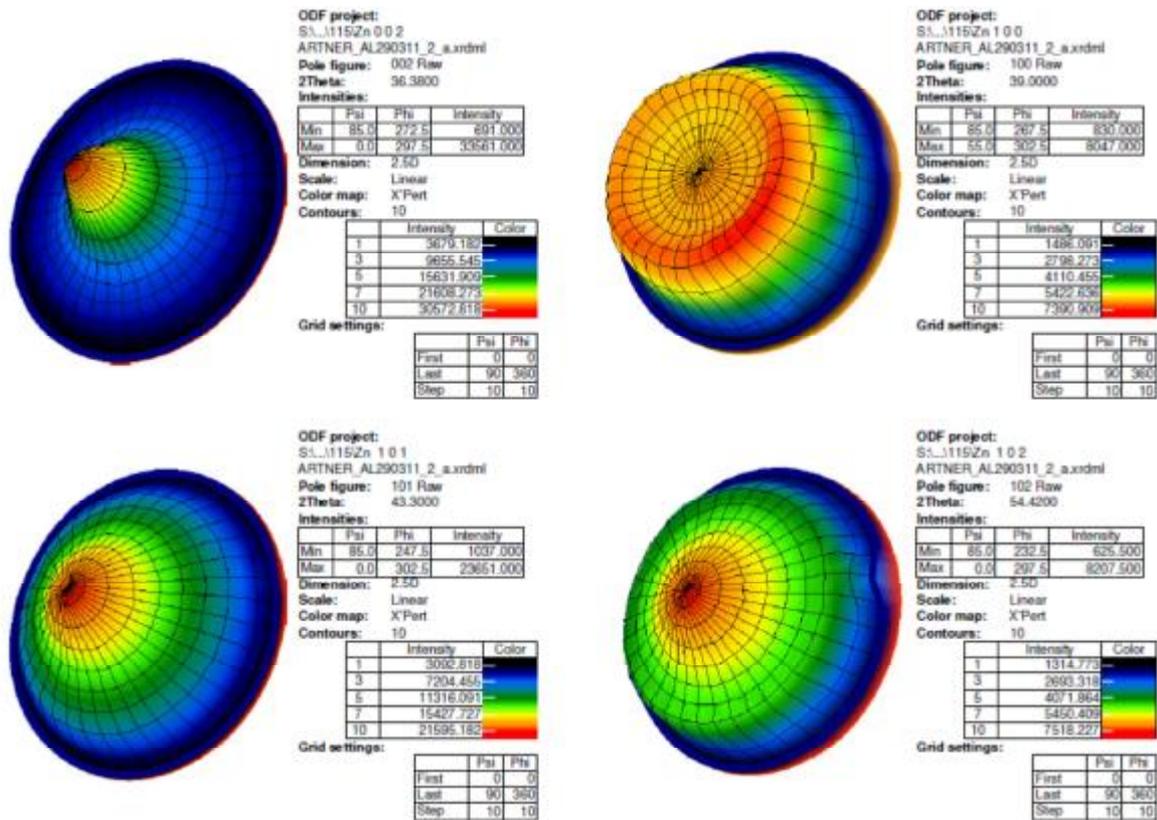


Abbildung 41: Bestimmung der Textur von Zink mittels Polfiguren, Stromdichte 10 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 2

In der Messung für Zn sieht man eine schwache Fasertextur in der 002 Richtung (Polfigur oben, links) und eine sehr schwache in der 101 Richtung (Polfigur unten, links). Durch jede Fasertextur wird auch den anderen Kristallebenen eine Vorzugsrichtung aufgezwungen. Deswegen kann man die vorhandenen Fasertexturen bei günstigen Winkeln als Ring in den anderen Polfiguren sehen. Der Ring in der Zn 100 Polfigur ist wahrscheinlich von der 101 Textur, der Ring in der Zn 102 Polfigur ist von der 101 Fasertextur.

In der Messung für Bi sieht man bei den Polfiguren 003 und 101 ein sehr flaches Bild, also gar keine Textur in diesen Kristallrichtungen. Eine leichte Textur sieht man in den Messungen 012 und 104. Der sehr wenig ausgeprägte Ring in der 104-Polfigur ist wahrscheinlich eine 110 Fasertextur.

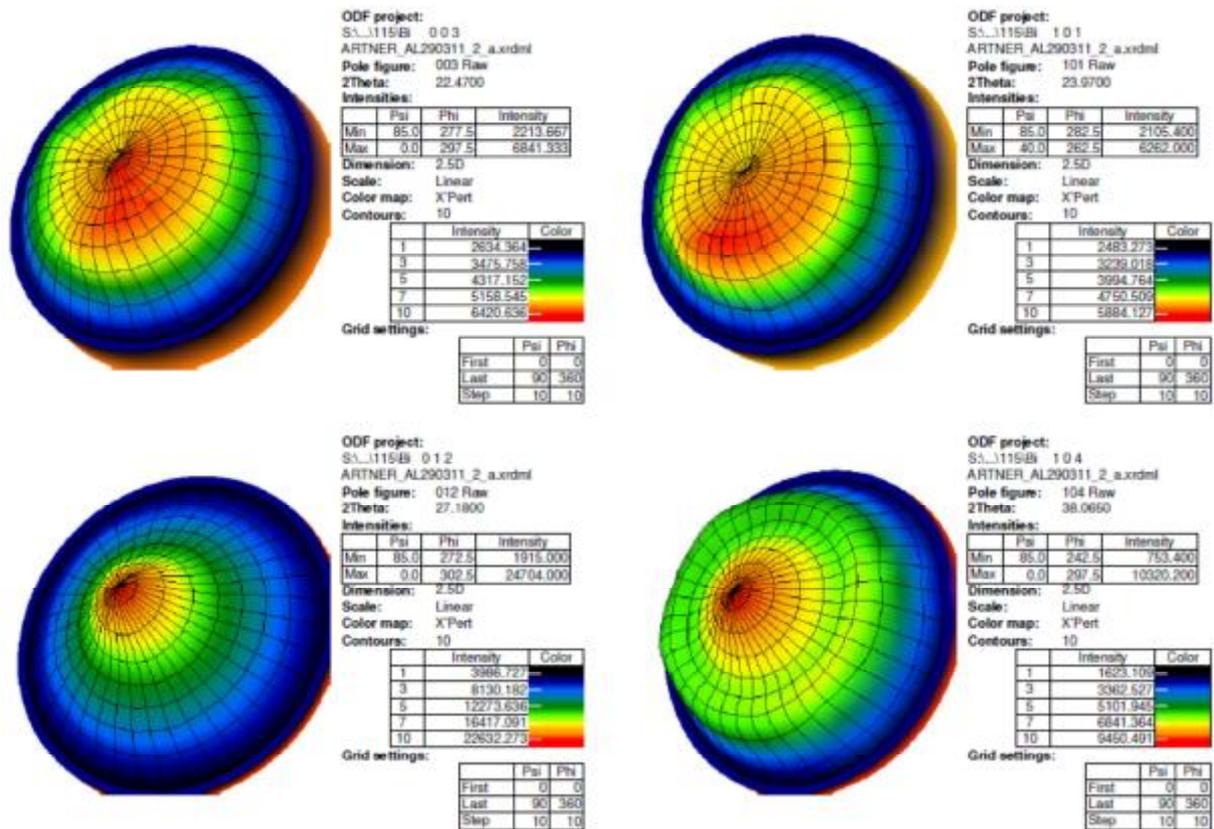


Abbildung 42: Bestimmung der Textur von Bismut mittels Polfiguren, Stromdichte 10 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 2

#### 4.3.7. Schmelzpunktbestimmung der Zn-Bi-Legierung mittels DSC

Die Schmelzpunktbestimmung wurde an Stanzproben aus einem beschichteten Blech an drei verschiedenen Positionen (Stromdichte 0,4 A/dm<sup>2</sup>, 4,5 A/dm<sup>2</sup> und 15 A/dm<sup>2</sup>) durchgeführt. Die Probemengen waren so gering, dass die Messwerte an der Empfindlichkeitsgrenze liegen.

Abbildung 43 zeigt das DSC Diagramm der Zn-Bi-Legierung mit Aufheiz- (durchgehend) und Abkühlkurven (strichliert). Die blaue Kurve zeigt die Kalibrationskurve mit reinem Bismut. Der gemessene Schmelzpunkt liegt bei 275,4°C. Laut Literatur wird ein Schmelzpunkt von 271,4°C erwartet [49]. Die Meßwerte sind demnach um 4°C nach unten zu korrigieren. Die violette, die braune und die pinkfarbene Kurve signalisieren die Aufheiz- bzw. Abkühlkurve der unterschiedlichen Proben. Das Signal für den Zn-Schmelzpunkt ist nicht vorhanden, nur Signale für das Schmelzen und das Erstarren des Bi sind erkennbar. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Zn mit dem Cu des Substrats Messingphasen gebildet hat. Schwache Reflexe von Messingphasen wurden mittels XRD in Proben gefunden, die lediglich bei Raumtemperatur gelagert waren. Der Bi-Schmelzpunkt der drei Proben liegt zwischen 254,7°C und 267,6°C und nimmt mit zunehmendem Zink-Gehalt ab. Die Signale für die Erstarrung des Bi liegen um 20 bis

30°C, in der Kalibrationskurve sogar 45°C unterhalb der Schmelzpunkte. Wie andere Metalle, bildet auch Bi unterkühlte Schmelzen.

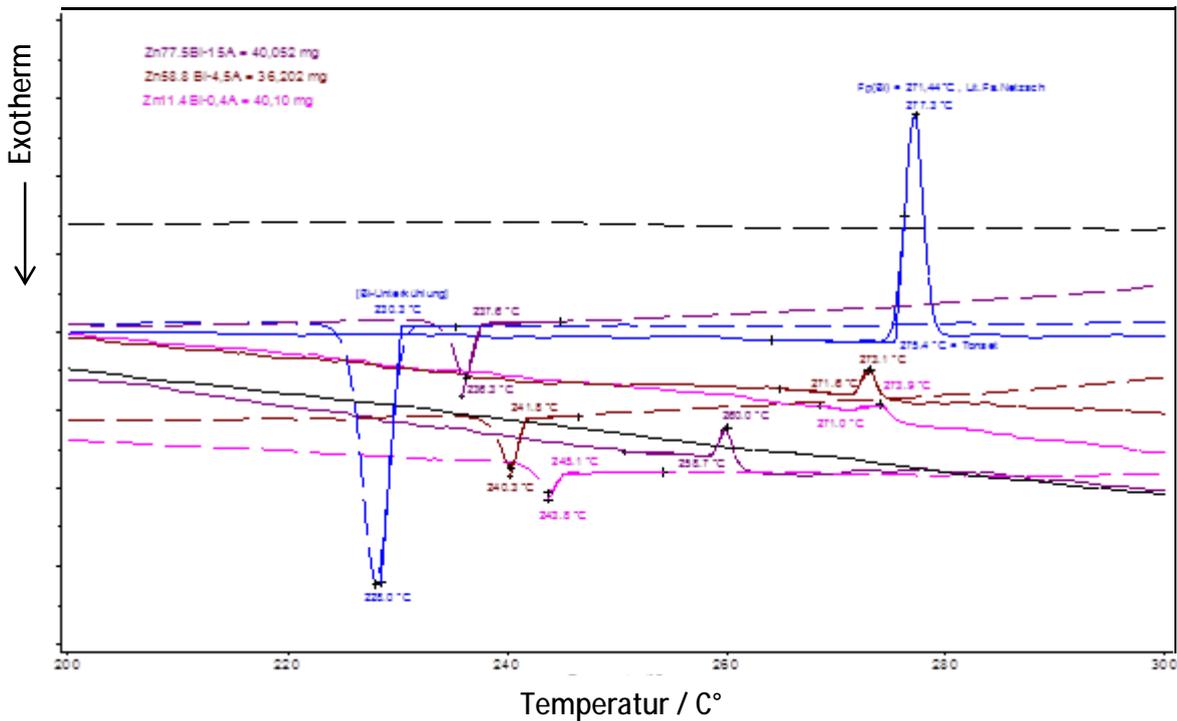


Abbildung 43: DSC Diagramme der Zn-Bi-Legierungen

#### 4.4. Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode (Rota Hull)

Im Unterschied zur klassischen Hullzelle ist es mit einer Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode möglich, den Einfluß der hydrodynamischen Bedingungen auf die elektrolytische Metallabscheidung quantitativ zu bestimmen [50]. Beschichtet wurden je 5 Zylinderelektroden aus 2 unterschiedlichen Elektrolyten (Elektrolyt 1, Elektrolyt 2) bei unterschiedlichen Umdrehungen pro Minute. Die Abscheide-Parameter waren bei beiden Elektrolyten die gleichen und sind der Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Abscheideparameter für die Rota-Hullzelle

Hullzellenvolumen [ml]	390
Temperatur [°C]	25
pH	< 1,0
Beschichtungsdauer [s]	600
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	5
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	15
Anode	Stahl

#### 4.4.1. Schichtdicke und -zusammensetzung

Die Abbildungen 44 bis 48 zeigen die Schichtzusammensetzung und Schichtdicken (Bestimmung mittels XRF-Messung) von jeweils 5 beschichteten Zylindern aus Elektrolyt 1 und Elektrolyt 2 als Funktion der Stromdichte  $I$ . Man erkennt bereits bei mittleren Stromdichten eine höhere Schichtdicke bei rotierenden Elektroden, was auf die Elektrolytbewegung und den dadurch verbesserten Massentransport zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den rotierten Elektroden ist die Korrelation zwischen Schichtdicke und Stromdichte bei den ruhenden Elektroden nicht-linear. Der Bi-Gehalt der Legierung ist bei beiden Elektrolyten bei einer Stromdichte von  $5 \text{ A/dm}^2$  eine Funktion der Umdrehungsgeschwindigkeit, d. h. des Massentransports (Abbildung 44 und Abbildung 46). Dies ist wahrscheinlich auf die Verarmung von Bismut an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen, da dessen Konzentration um mehr als eine Größenordnung geringer ist als die des Zinks. Bei niedriger Stromdichte ist die Verarmung von Bismut weniger ausgeprägt, weil die Abscheiderate insgesamt gering ist. Bei hohen Stromdichten hat die Variation des Bismut-Teilstroms dagegen einen geringen Einfluß auf die Legierungszusammensetzung, weil vorwiegend  $\text{Zn}^{2+}$  reduziert wird.

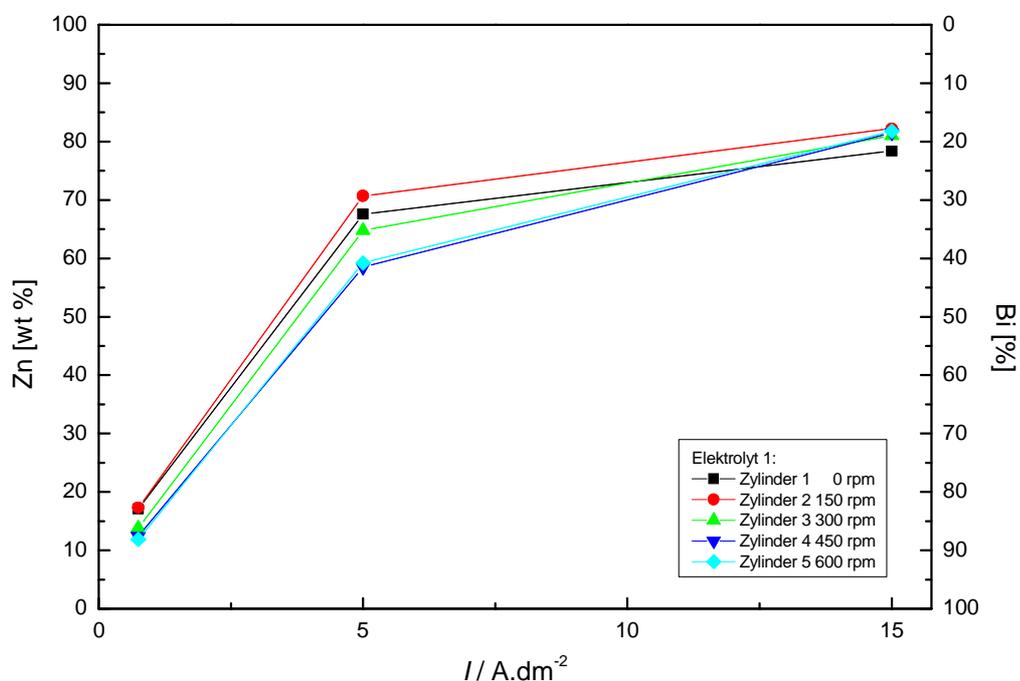


Abbildung 44: Schichtzusammensetzung (Bestimmung mittels XRF) bei gegebener Stromdichte  $I$  und unterschiedlichen Umdrehungen pro Minute, Elektrolyt 1

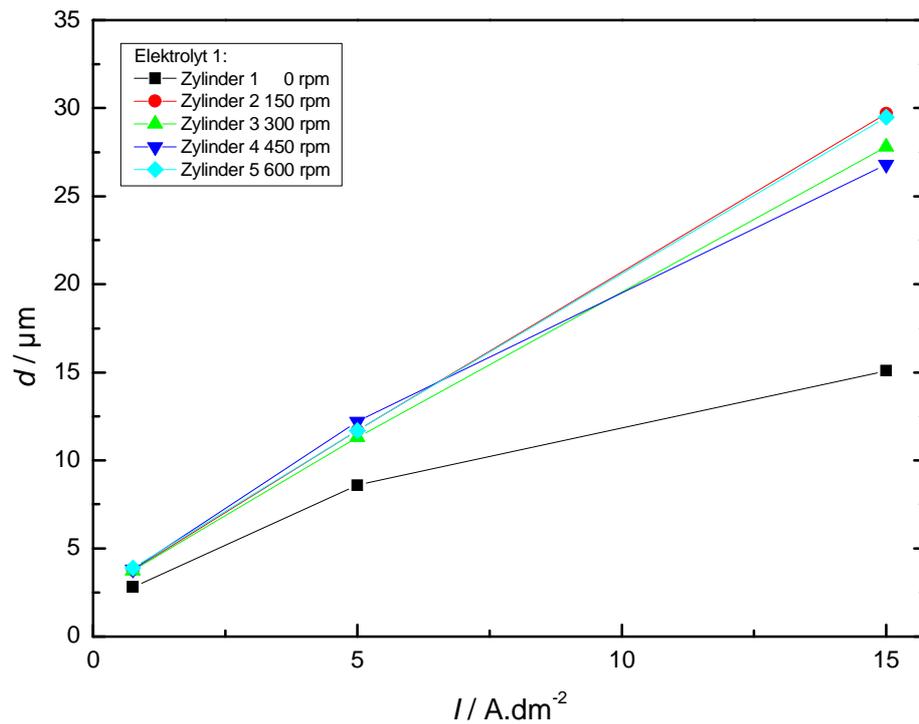


Abbildung 45: Schichtdicke  $d$  (Bestimmung mittels XRF) bei gegebener Stromdichte  $I$  und unterschiedlichen Umdrehungen pro Minute, Elektrolyt 1

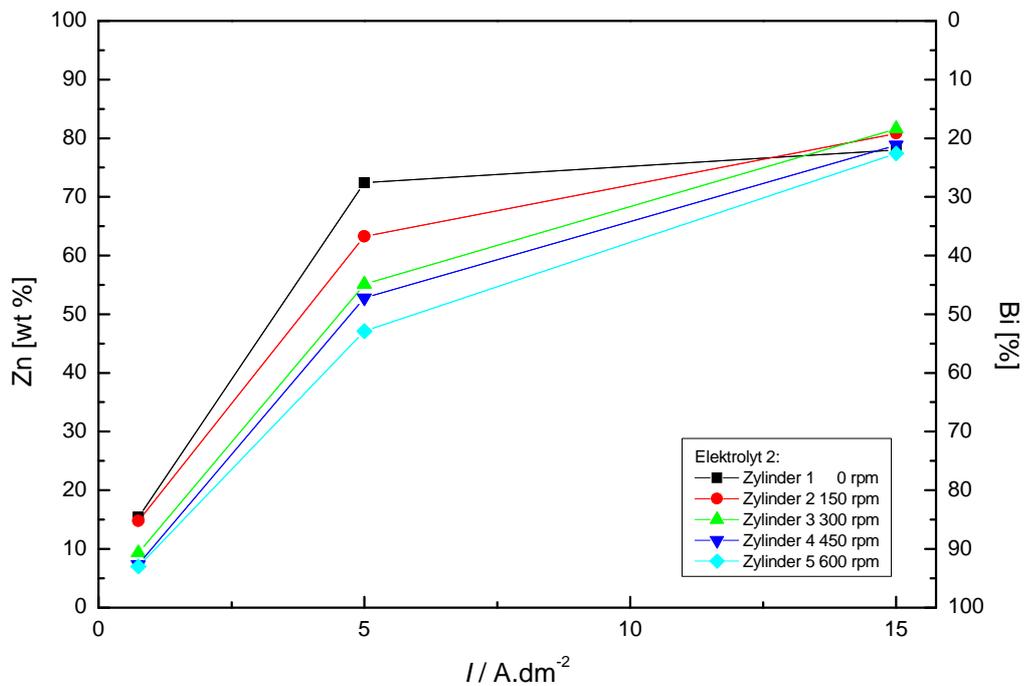


Abbildung 46: Schichtzusammensetzung (Bestimmung mittels XRF) bei gegebener Stromdichte  $I$  und unterschiedlichen Umdrehungen pro Minute, Elektrolyt 2

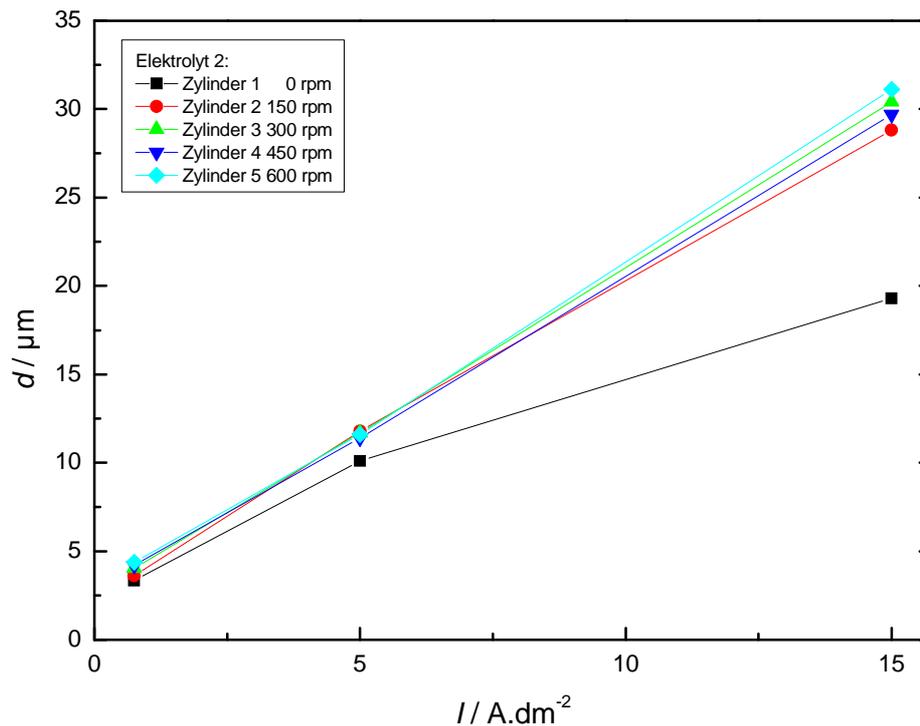


Abbildung 47: Schichtdicke  $d$  (Bestimmung mittels XRF) bei gegebener Stromdichte  $I$  und unterschiedlichen Umdrehungen pro Minute, Elektrolyt 2

#### 4.4.2. Bestimmung der Kristallitgrößen und der Schichtzusammensetzung von Zink und Bismut mittels XRD

Die Abbildungen 49 bis 52 zeigen die Kristallitgrößen ( $K$ ) in nm von Zink und Bismut zweier Zylinder und Elektrolyte als Funktion der lokalen Stromdichte  $I$ . Aus den Abbildungen 49 und 51 ist ersichtlich, dass die Bismut-Kristallitgröße mit steigender Stromdichte abnimmt. Einen ähnlichen Einfluß hat die steigende Stromdichte auf die Zink-Kristallitgröße (Abbildung 50 und 52). Dieser Trend ist vor allem bei der Abscheidung aus bewegten Elektrolyten deutlich zu sehen. In bewegten Elektrolyten ist die Nernst'sche Diffusionsschicht dünner was zu einer Erhöhung der  $\text{Me}^{z+}$ -Konzentration an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt führt (vgl. Abschnitt 1.3.2). Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite wird höher, gleichzeitig können neue Kristalle entstehen, was zu feinkristallineren Schichten führt. Verglichen mit den Kristallitgrößen in den REM-Aufnahmen in Abschnitt 4.3.3 führt die Metallabscheidung aus bewegten Elektrolyten zu kleineren Kristalliten. Die Abbildungen 52 und 53 zeigen die Schichtzusammensetzung bei gegebener Stromdichte  $I$  einer aus Elektrolyt 1 sowie Elektrolyt 2 abgeschiedenen Legierungsschicht. Im Stromdichtebereich von 5 bis  $15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  bleibt die Schichtzusammensetzung ziemlich konstant und hat verglichen mit den Abbildungen 44 und 46 (XRF-Messung) sehr ähnliche Werte.

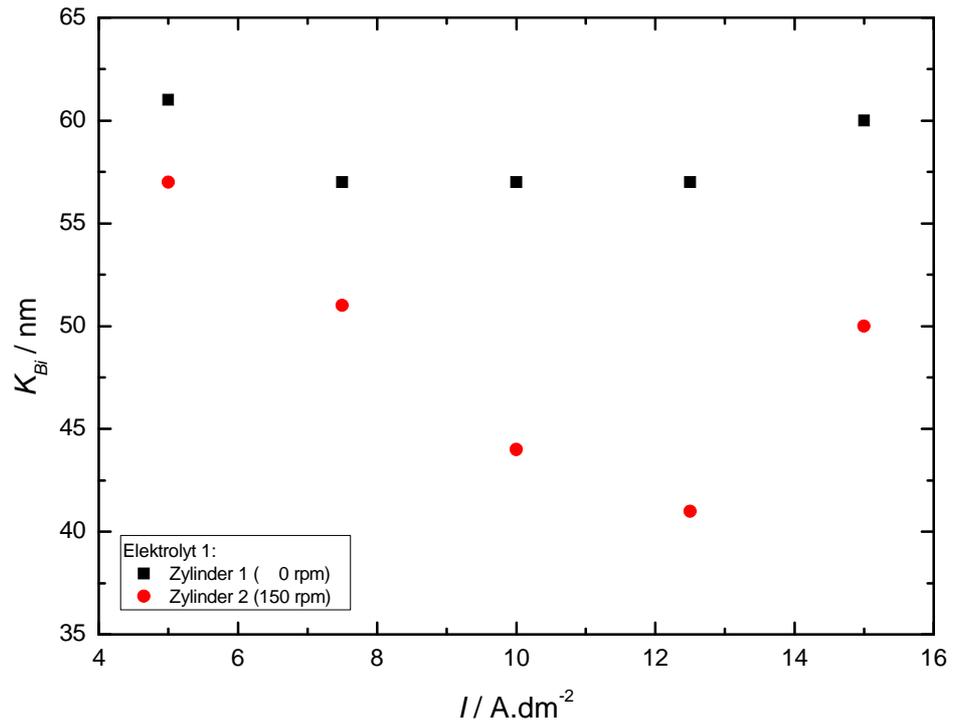


Abbildung 48: Kristallitgrößen von Bi in der Legierung aus Elektrolyt 1 als Funktion der Stromdichte  $I$

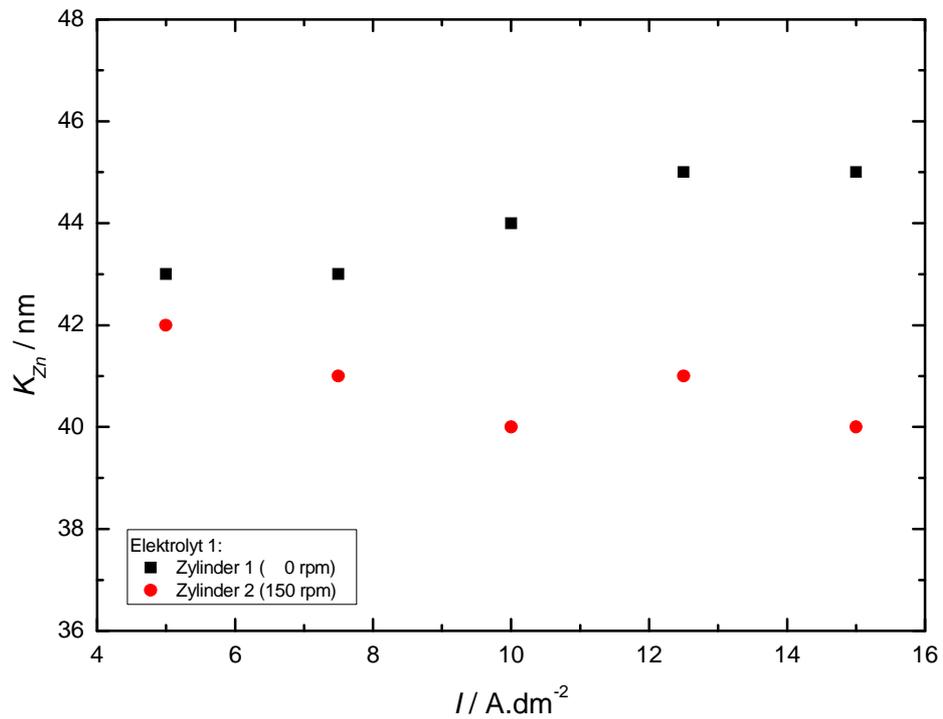


Abbildung 49: Kristallitgrößen von Zn in der Legierung aus Elektrolyt 1 als Funktion der Stromdichte  $I$

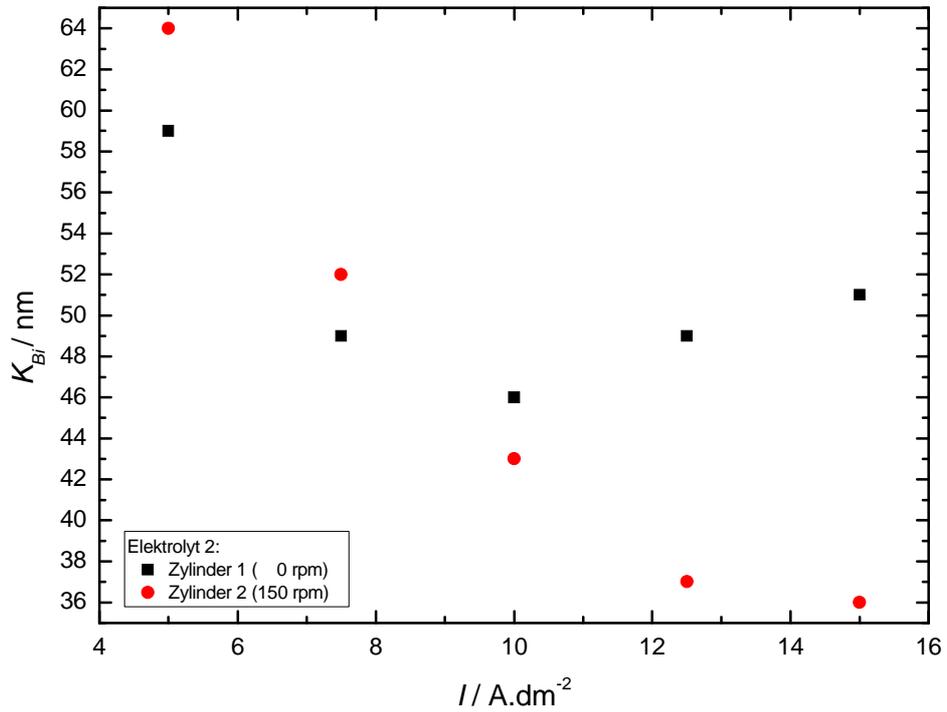


Abbildung 50: Kristallitgrößen von Bi in der Legierung aus Elektrolyt 2 als Funktion der Stromdichte  $I$

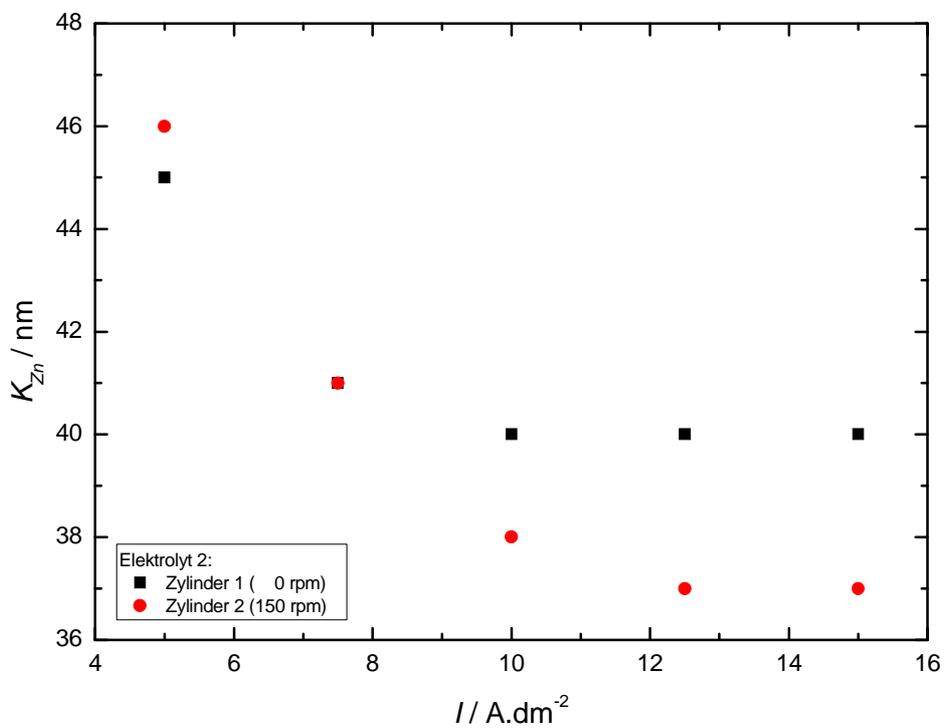


Abbildung 51: Kristallitgrößen von Zn in der Legierung aus Elektrolyt 2 als Funktion der Stromdichte  $I$

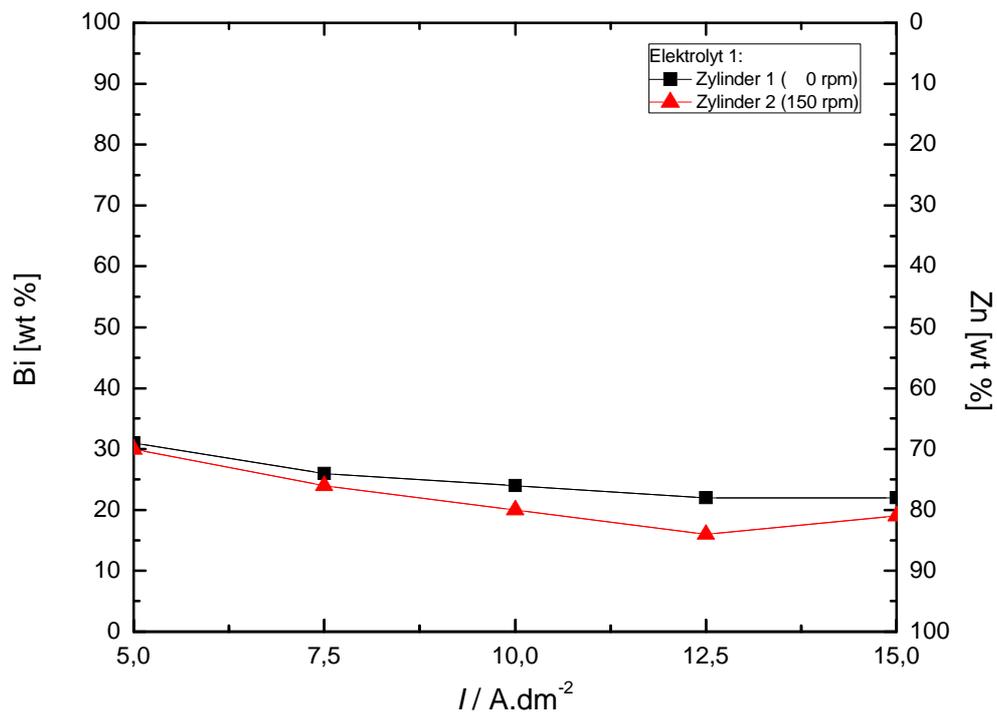


Abbildung 52: Schichtzusammensetzung (Bestimmung mittels XRD) bei gegebener Stromdichte  $I$ , Elektrolyt 1

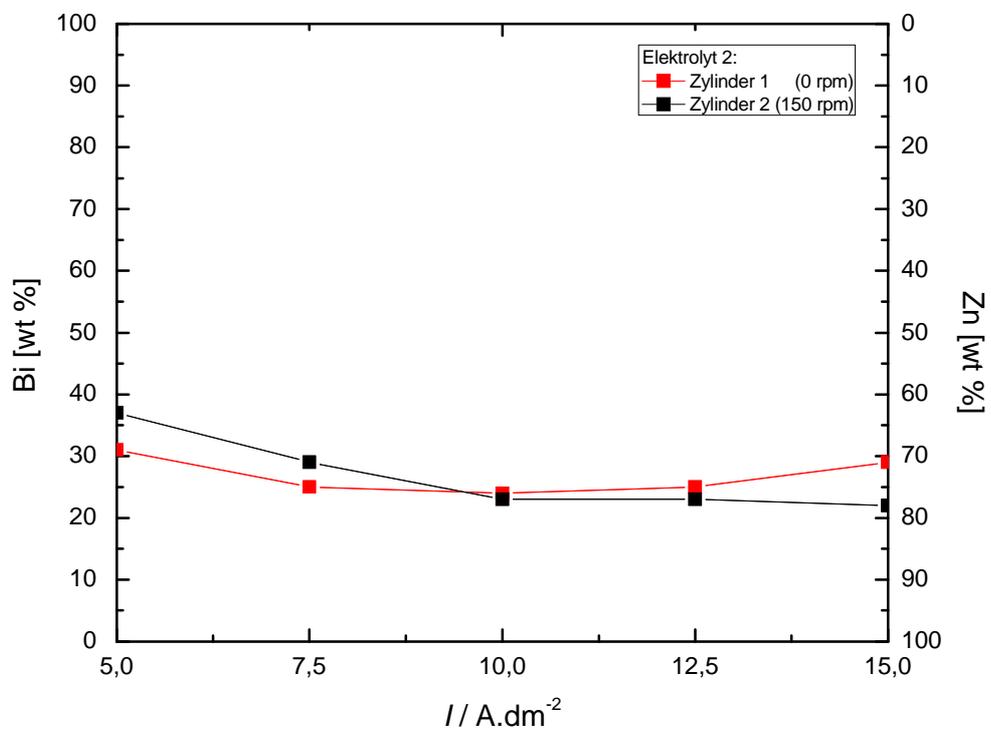


Abbildung 53: Schichtzusammensetzung (Bestimmung mittels XRD) bei gegebener Stromdichte  $I$ , Elektrolyt 2.

### 4.4.3. Querschliffuntersuchungen

#### 4.4.3.1. Rasterelektronenmikroskopie/EDX

Die Abbildungen 54 bis 61 zeigen REM-Aufnahmen von Querschliffen der Zn-Bi-Legierungsschichten abgeschieden aus Elektrolyt 1 (Zylinder 1 und 3) und Elektrolyt 2 (Zylinder 1 und 3). Die hellen Bereiche signalisieren Stellen mit hohem Bismutgehalt, dunkle Bereiche signalisieren einen höheren Zinkgehalt. Daraus folgt, dass die Schicht nicht homogen in Bezug auf die Elementverteilung ist. Aus dem binären Phasendiagramm in Abbildung 7 ist ersichtlich, daß beide Metalle bei Raumtemperatur im Wesentlichen ineinander unlöslich sind. Darum scheidet sich eine zweiphasige Legierungsschicht ab. An der Grenze zum Messingssubstrat scheint ein System aus 2 dünnen Schichten mit einer Zusammensetzung vorzuliegen, das nicht jener der Zn-Bi-Legierung entspricht (siehe Abbildung 57). Vermutlich diffundiert Zn nach der Legierungsabscheidung an die Cu-Elektrodenoberfläche und bildet hier eine Messingphase. Dies könnte sich positiv auf die Schichthaftung auswirken.

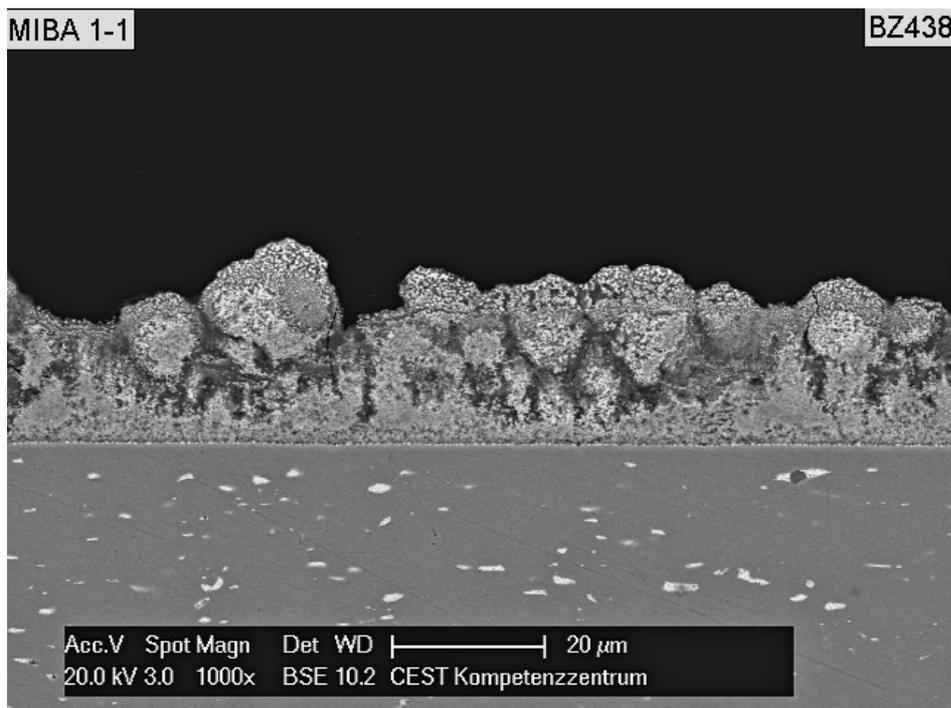


Abbildung 54: REM-Aufnahme (20 µm) eines Querschliffs des Zylinders 1 (0 rpm), Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 1

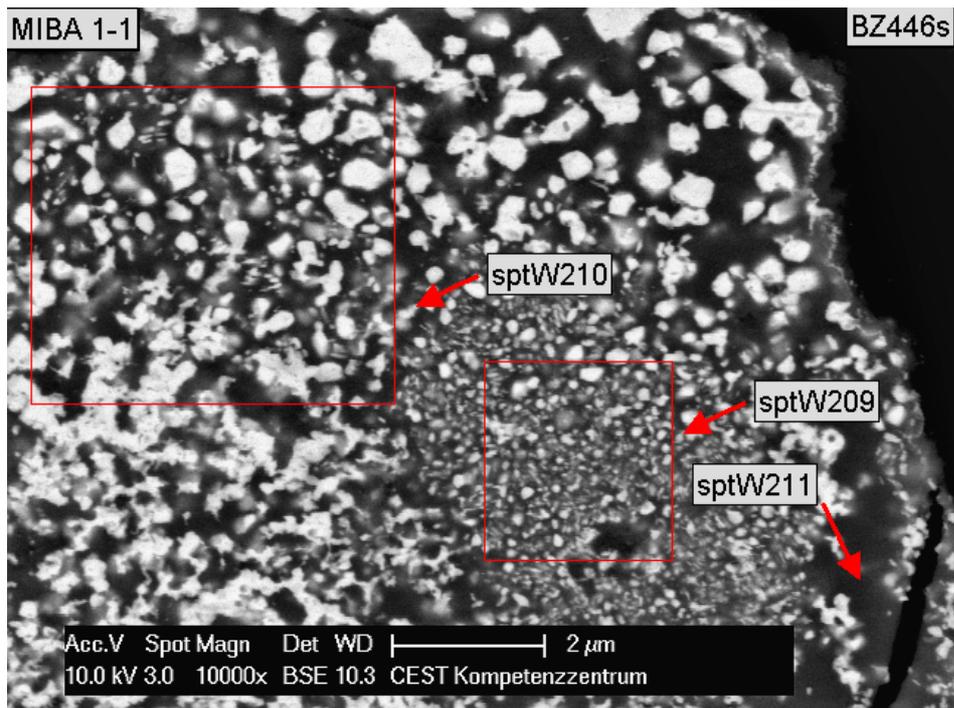


Abbildung 55: REM-Aufnahme (2 µm) eines Querschliffs des Zylinders 1 (0 rpm), Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 1

Tabelle 11: Schichtzusammensetzung per EDX gemessen an den Bereichen aus Abbildung 55

Bezeichnung	Zn [wt %]	Bi [wt %]
spt209	35,21	64,79
spt210	25,73	74,27
spt211	56,95	43,05

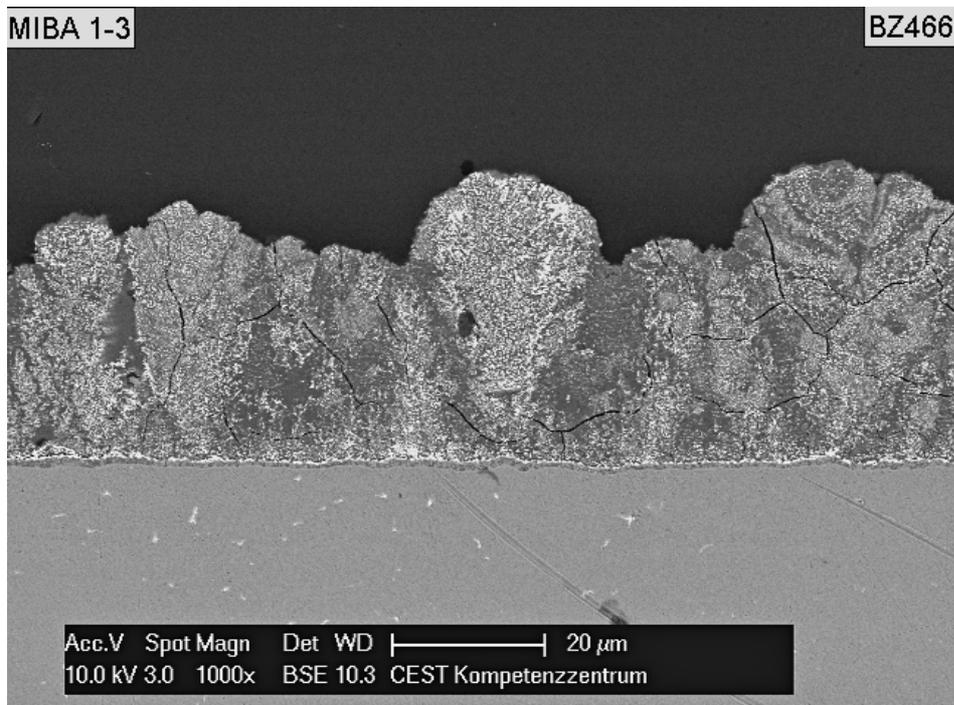


Abbildung 56: REM-Aufnahme (20 µm) eines Querschliffs des Zylinders 3 (300 rpm), Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 1

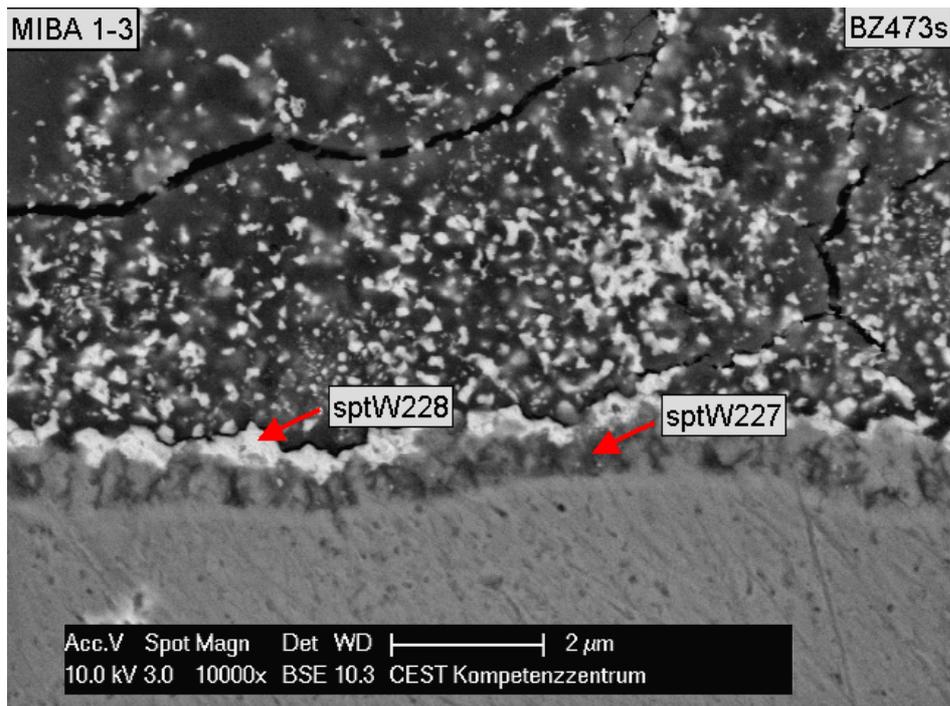


Abbildung 57: REM-Aufnahme (2 µm) eines Querschliffs des Zylinders 3 (300 rpm), Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 1

Tabelle 12: Schichtzusammensetzung per EDX gemessen an den Bereichen aus Abbildung 57

Bezeichnung	Zn [wt %]	Bi [wt %]
spt 227	61,61	38,39
spt228	11,72	88,28

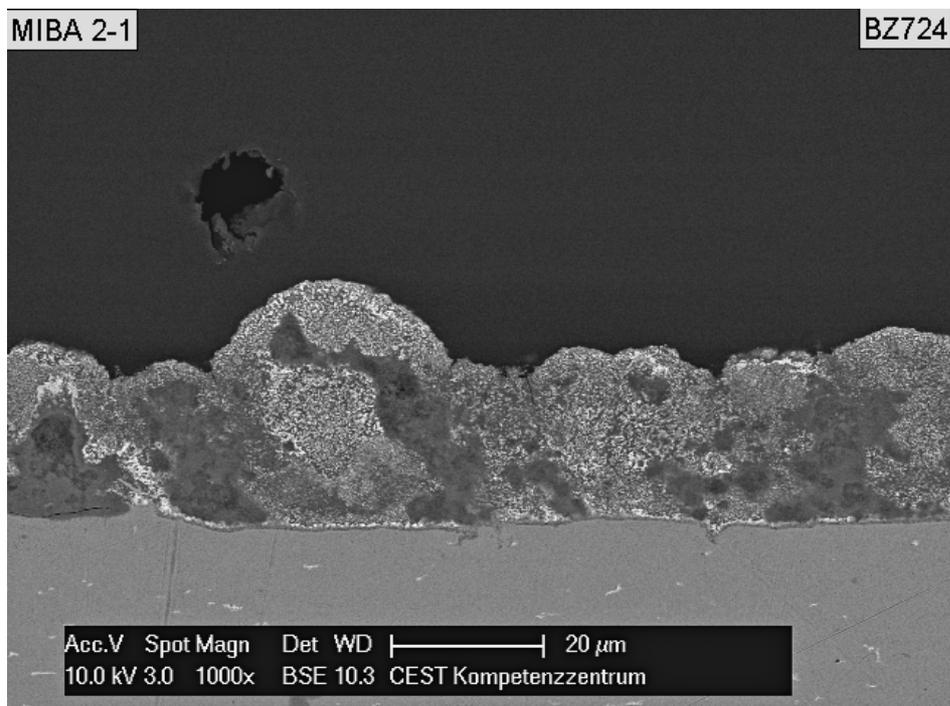


Abbildung 58: REM-Aufnahme (20 µm) eines Querschliffs des Zylinders 1 (0 rpm), Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 2

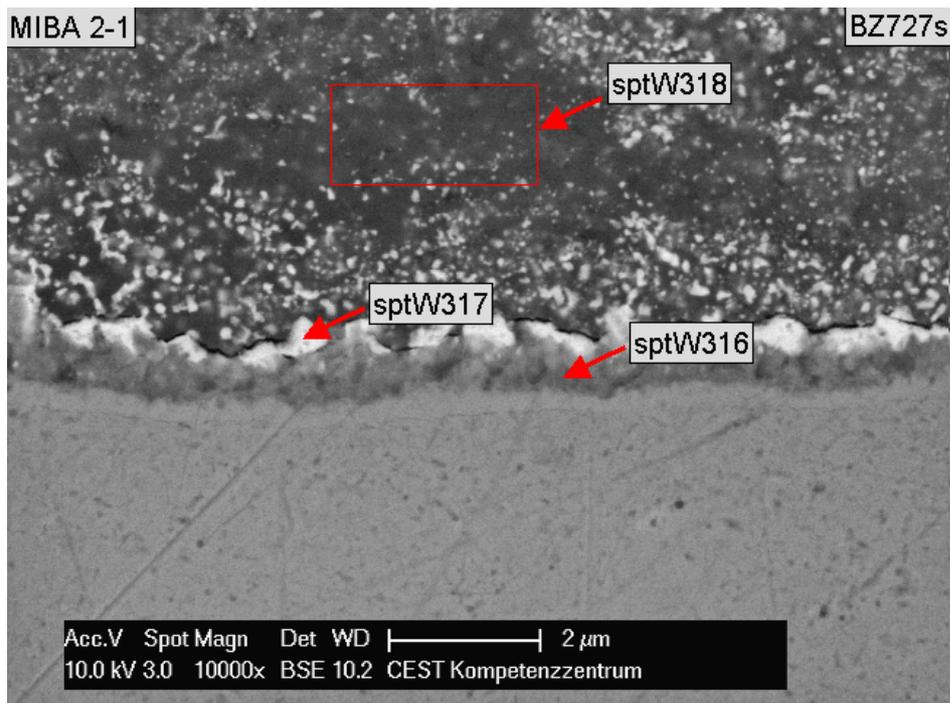


Abbildung 59: REM-Aufnahme (2 µm) eines Querschliffs des Zylinders 1 (0 rpm), Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 2

Tabelle 13: Schichtzusammensetzung per EDX gemessen an den Bereichen aus Abbildung 59

Bezeichnung	Zn [wt %]	Bi [wt %]	Cu [wt %]
spt316	-	40,21	59,79
spt317	13,02	86,98	-
spt318	76,2	23,8	-

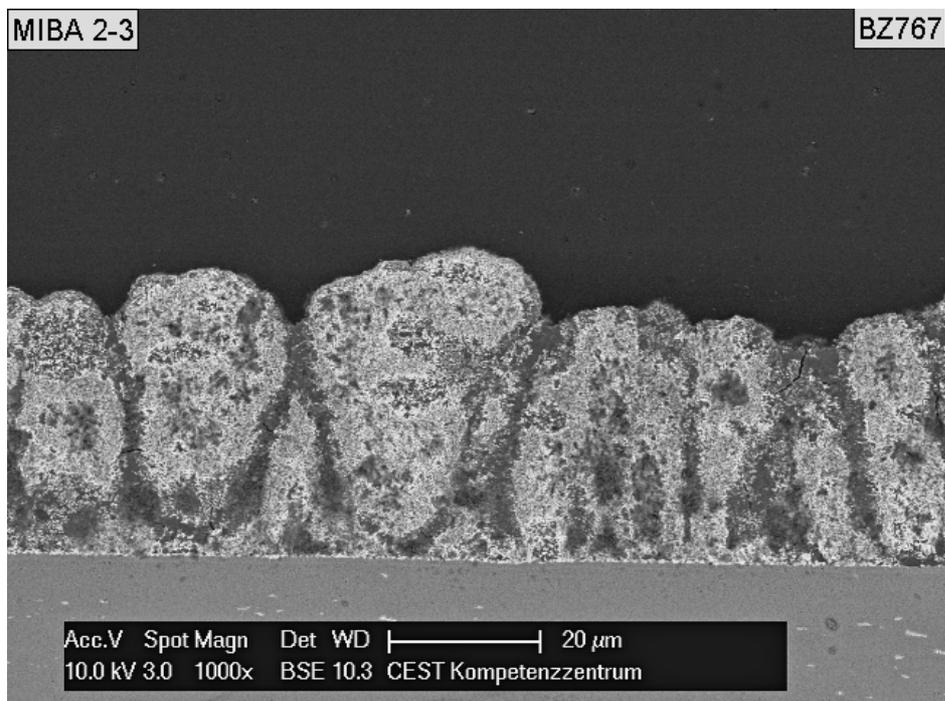


Abbildung 60: REM-Aufnahme (20 µm) eines Querschliffs des Zylinders 3 (300 rpm), Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 2

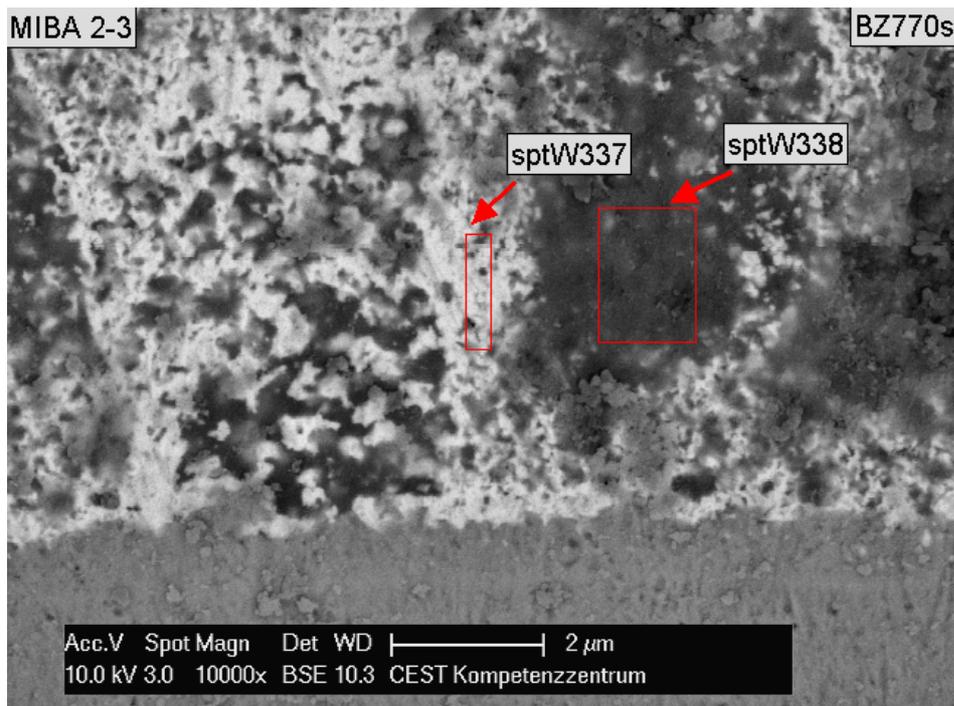


Abbildung 61: REM-Aufnahme (2 µm) eines Querschliffs des Zylinders 3 (300 rpm), Stromdichte 15 A/dm<sup>2</sup>, Elektrolyt 2

Tabelle 14: Schichtzusammensetzung per EDX gemessen an den Bereichen aus Abbildung 61

Bezeichnung	Zn [wt %]	Bi [wt %]
spt337	12,68	87,32
spt338	71,33	28,67

#### 4.4.3.2. Mikrohärtigkeit nach Vickers (HV)

Die Mikrohärtetemessung nach Vickers wurde an den Querschliffen der fünf Zylinder an unterschiedlichen Positionen (verschiedene Stromdichten) durchgeführt. Man sieht eine Abnahme der HV mit zunehmender Stromdichte (Abbildung 63 und 64) und einer damit verbundenen Zunahme des Gehalts an Zink. Die Abbildungen 65 und 66 sowie 69 und 70 geben die HV als Funktion des Gehalts an Zink und Bismut für Elektrolyt 1 und 2 wieder. Man erkennt eine Zunahme der HV bei gleichzeitiger Abnahme des Gehalts an Zink. Die Mikrohärtigkeit von reinem Zink beträgt 35 HV [51], jene von Bismut 16-19 HV [52]. Somit ergibt sich hier ein Widerspruch und die Vermutung liegt nahe, daß bei niedrigen Stromdichten die abgeschiedenen Legierungsschichten zu dünn waren und somit keine korrekte Messung durchgeführt werden konnte (Verfälschung der Messergebnisse durch das Messingsubstrat). Dies würde auch den Vergleich mit der HV von Messing (Abbildung 62) erklären. Die Abbildungen 67 und 68 sowie 71 und 72 zeigen den Einfluß der Kristallitgrößen von Zink und Bismut (Bestimmung mittels XRD Messung) auf die HV. Je größer die Kristallite, desto größer ist die HV. Dies ist wiederum ein Widerspruch, da man mit größeren Kristalliten weniger Fehlstellen in der Schicht erhält und

dadurch eine niedrigere HV erwarten würde. Es gibt allerdings keinen Zielwert für die Härte der Legierungsschicht in Gleitlagern. Gute Gleiteigenschaften sind bei geringerer Härte getestet worden, jedoch kommt es dabei zu einem höheren Verschleiß. Umgekehrt hat ein Lager mit größerer Härte eine längere Lebensdauer.

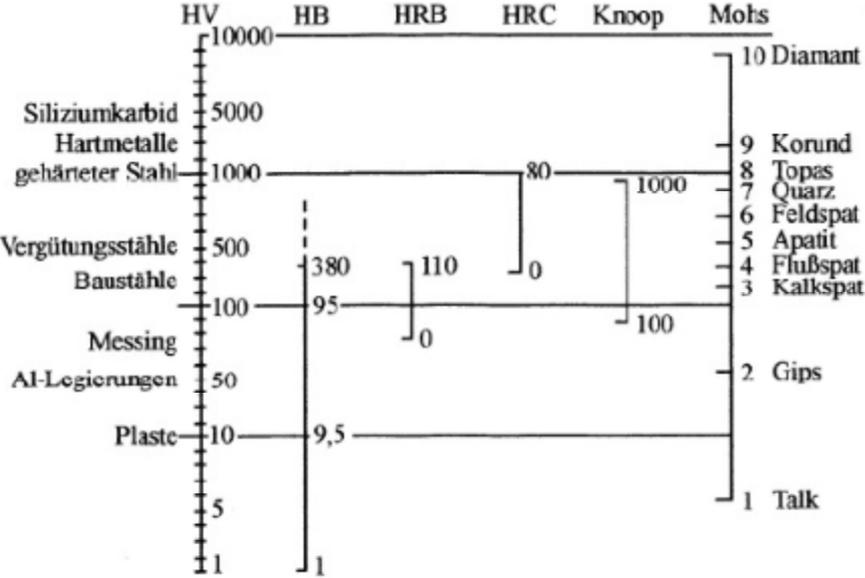


Abbildung 62: Vergleich der wichtigsten Härteskalen

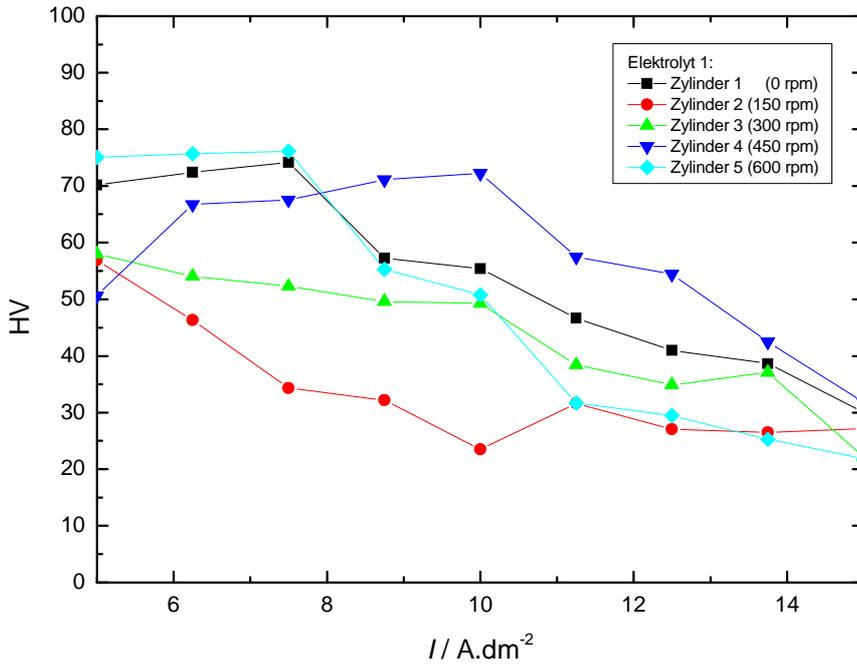


Abbildung 63: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 1 als Funktion der lokalen Stromdichte  $I$

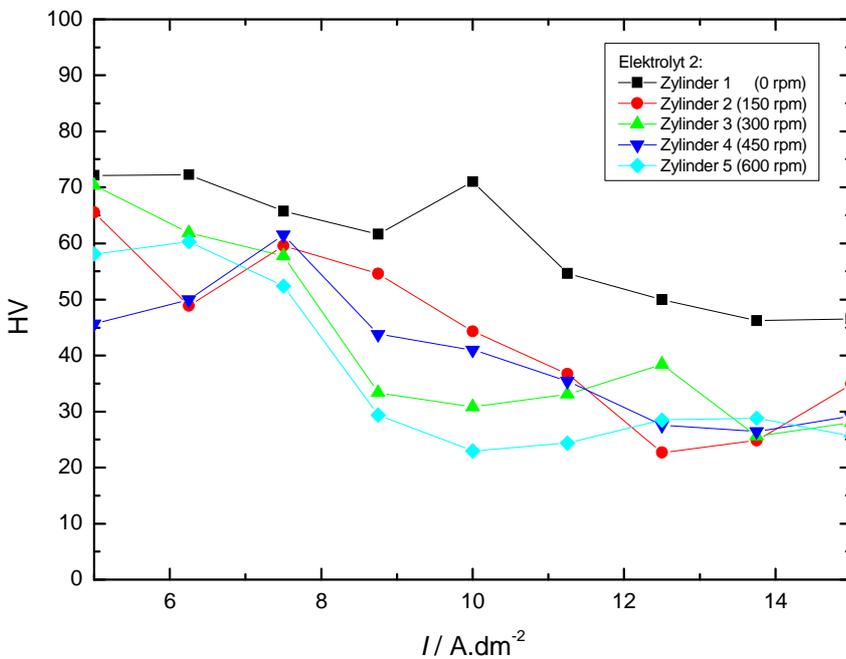


Abbildung 64: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 2 als Funktion der lokalen Stromdichte  $I$

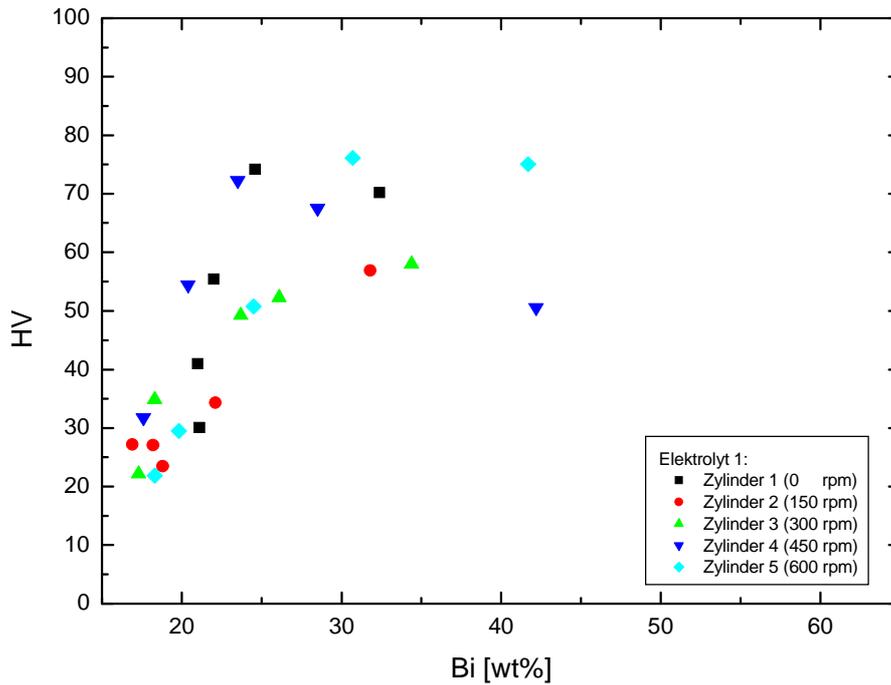


Abbildung 65: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 1 als Funktion des mittels XRF bestimmten Bi-Gehalts

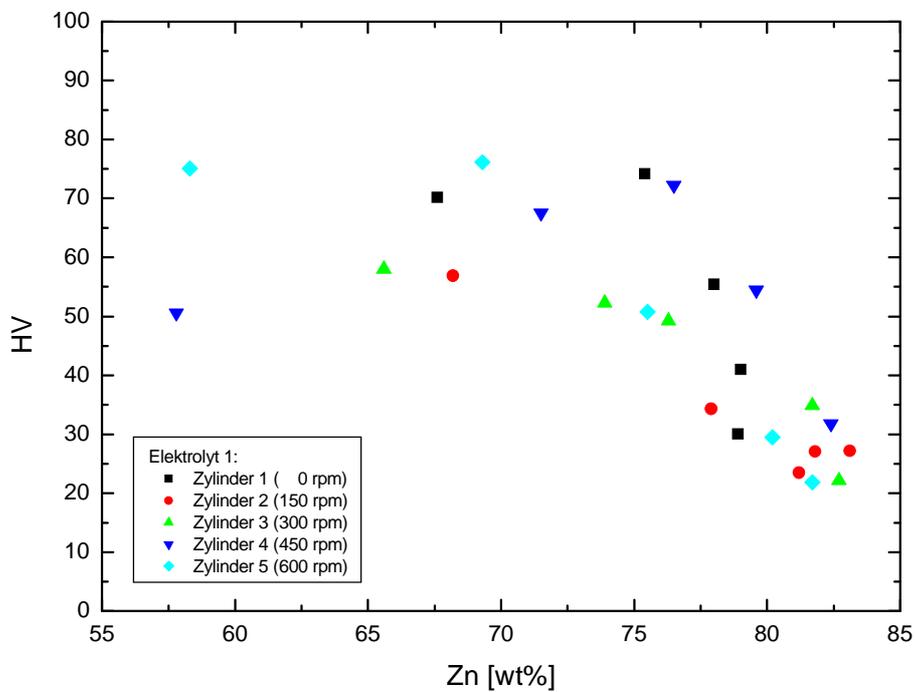


Abbildung 66: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 1 als Funktion des mittels XRF bestimmten Zn-Gehalts

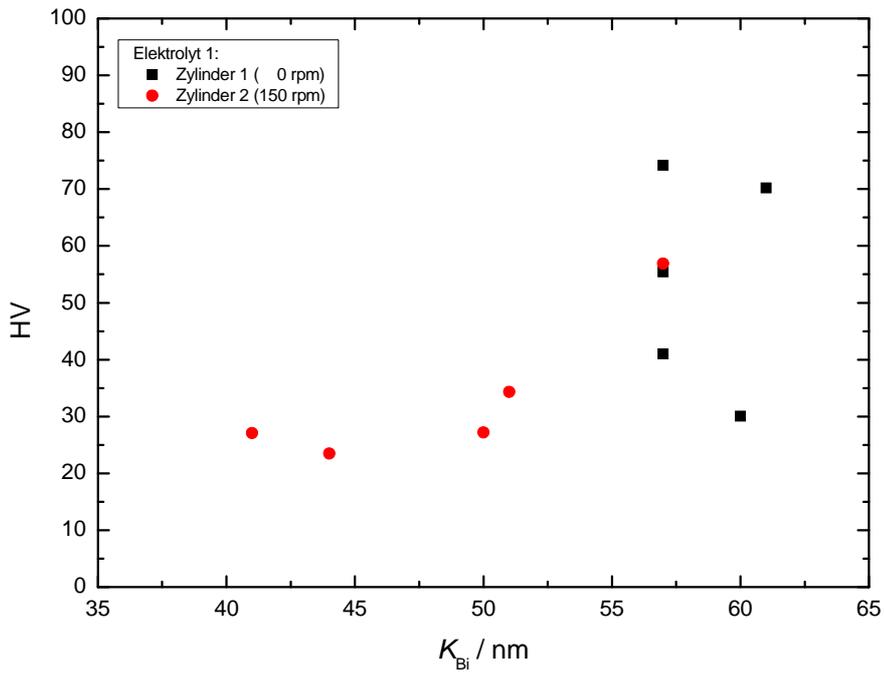


Abbildung 67: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 1 als Funktion der röntgenographischen Bi-Kristallitgröße

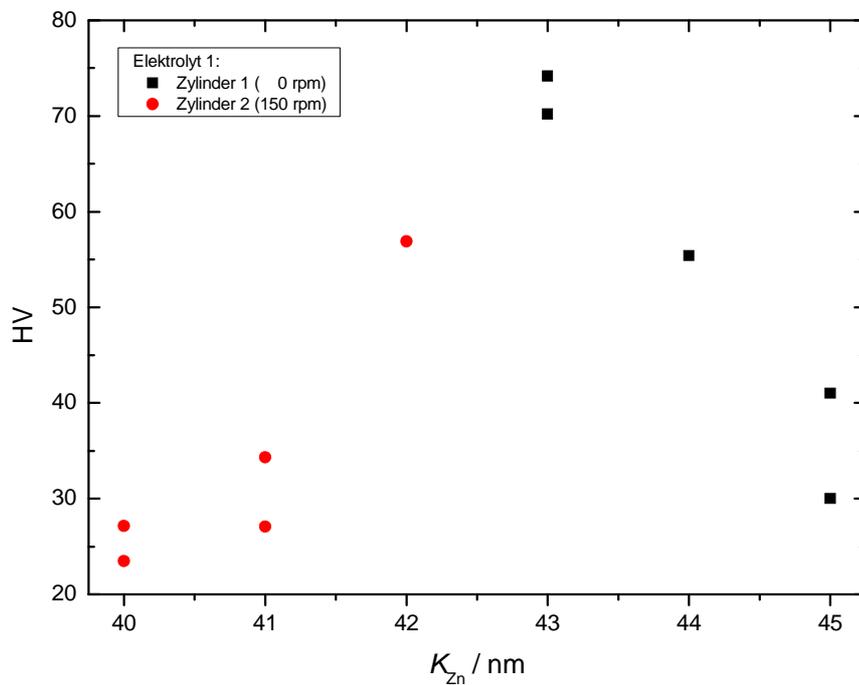


Abbildung 68: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 1 als Funktion der röntgenographischen Zn-Kristallitgröße

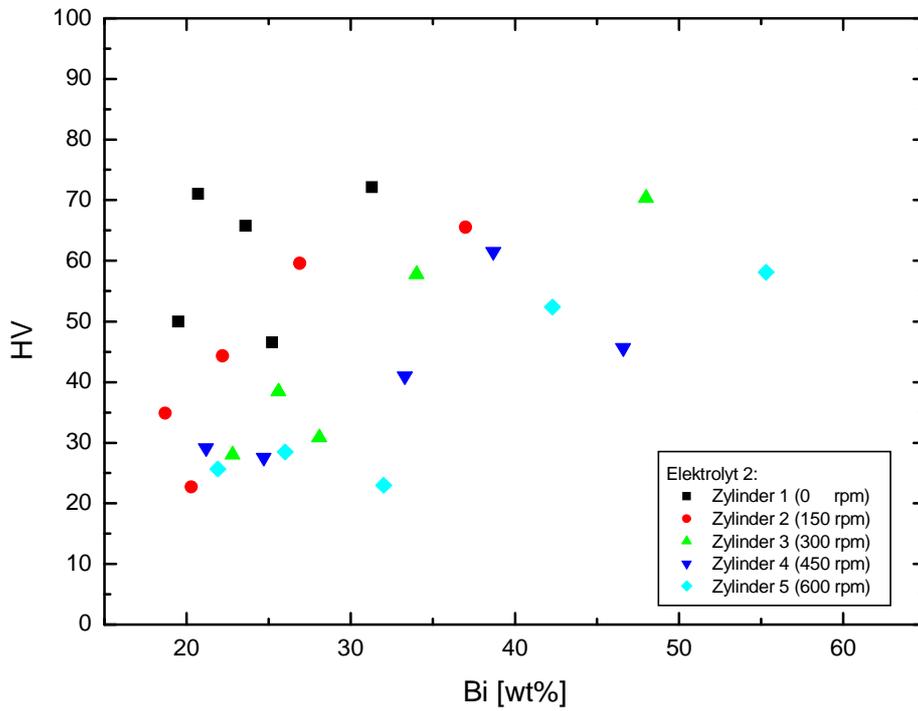


Abbildung 69: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 2 als Funktion des mittels XRF bestimmten Bi-Gehalts

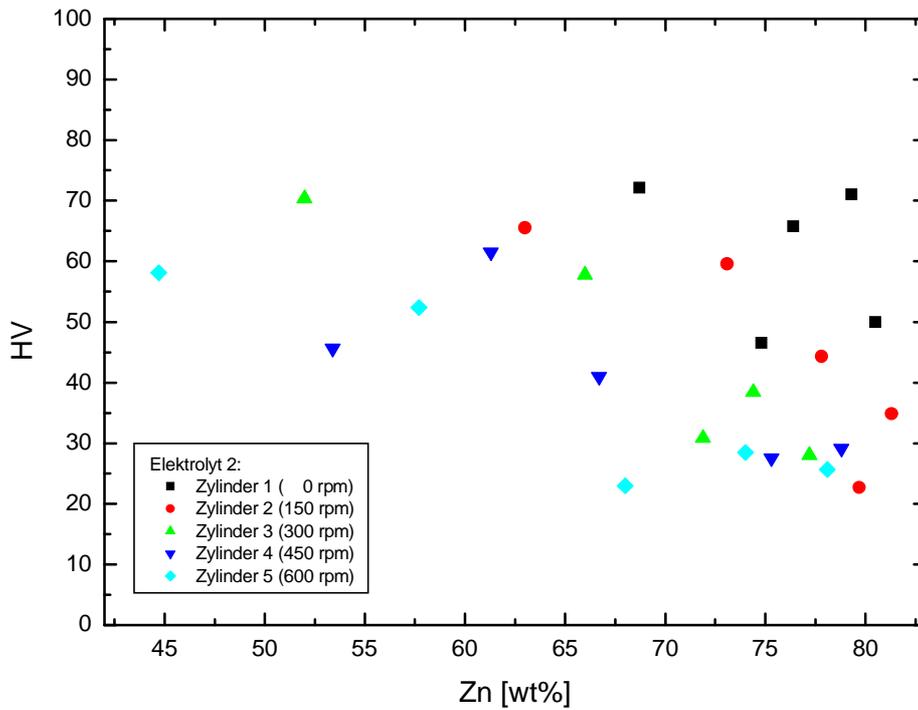


Abbildung 70: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 2 als Funktion des mittels XRF bestimmten Zn-Gehalts

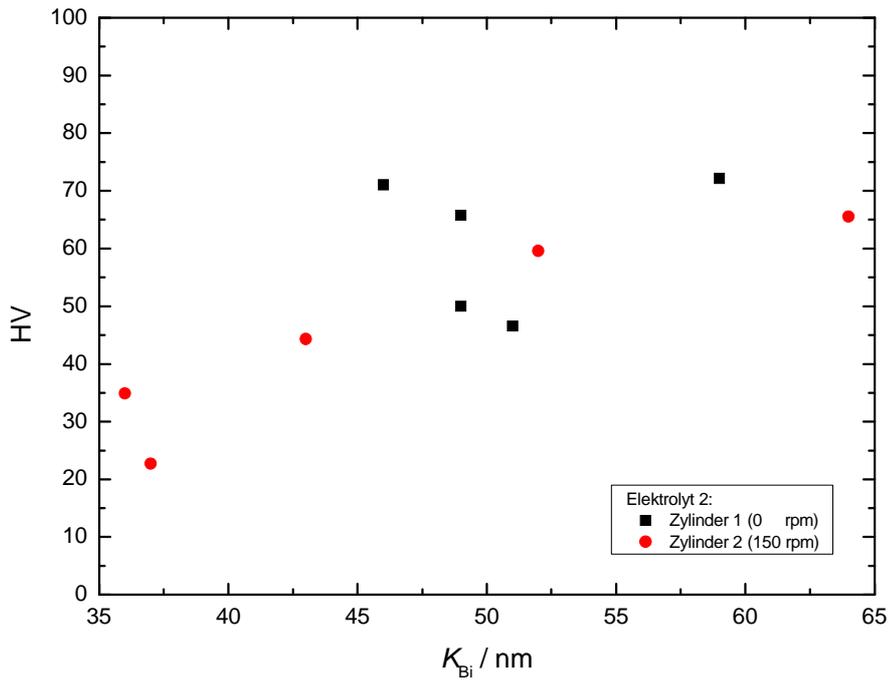


Abbildung 71: Vickershärte (HV) der Zn/Bi-Legierung aus Elektrolyt 2 als Funktion der röntgenographischen Bi-Kristallitgröße

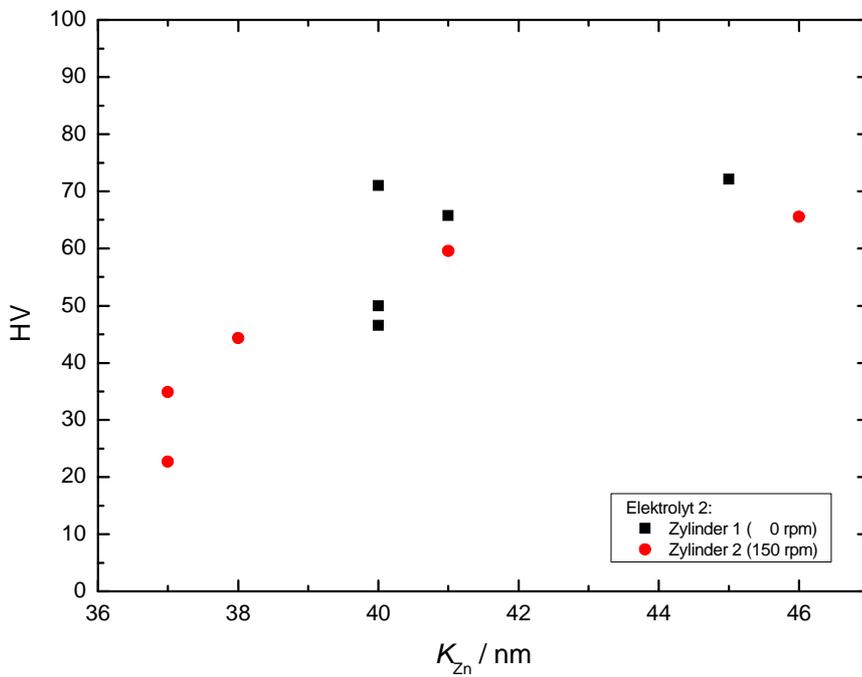


Abbildung 72: Vickershärte (HV) der Zn /Bi-Legierung aus Elektrolyt 2 als Funktion der röntgenographischen Zn-Kristallitgröße

## 5. Zusammenfassung

Die elektrochemische Abscheidung einer kompakten Zn/Bi-Legierung ist ohne den Zusatz von Additiven nicht möglich, da die Reduktionspotentiale der Legierungspartner weit auseinander liegen. ( $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  liegt bei  $-0,76\text{ V}$ ,  $\text{Bi}/\text{Bi}^{3+}$  bei  $+0,31\text{ V}$ ). Da die Reduktion von  $\text{Zn}^{2+}$  erst bei sehr negativen Potentialen erfolgt, verläuft die Bi-Abscheidung im Grenzstrombereich. Dies führt zur Entstehung von verbranntem Bismut. Um eine kristalline Zn-Bi-Legierungsschicht abscheiden zu können, muss der Unterschied der Reduktionspotentiale von  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  verringert werden. Die Bildung von Bi-Gluconat-, Citrat- oder Tartratkomplexen alleine scheint im sauren Milieu jedoch nicht ausreichend zu sein, um das  $\text{Bi}^{3+}$ -Reduktionspotential so weit kathodisch zu verschieben, daß eine kristalline Zn-Bi-Legierungsschicht abgeschieden werden kann. Dies wurde mittels cyclischer Voltammetrie bestätigt. Mit Hilfe der Additive 2-Naphthol, Lutensol ON 110 und PEG 6000, welche die Bi-Abscheidung kinetisch inhibieren, ist es gelungen, kristalline Zn-Bi-Legierungsschichten aus sauren Elektrolyten abzuscheiden.

Die Zusammensetzung und Dicke der zweiphasigen Legierungsschicht ist durch Variation der Stromdichte (Zusammensetzung) und der Abscheidezeit (Dicke) sowie der Elektrolytbewegung kontrollierbar. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß die Schichten nanokristallin sind und nur geringe Textur aufweisen.

Der Gehalt an Bismut und Zink, sowie die Kristallitgrößen haben bei gegebener Stromdichte einen gewissen Einfluß auf die Vickers Mikrohärtigkeit. Je mehr Bismut vorhanden ist und je größer die Kristallite sind, desto härter ist die Schicht. Bei einem Bismut-Gehalt von rund 30 Gew.% entspricht die Mikrohärtigkeit der Schicht jener von Messing.

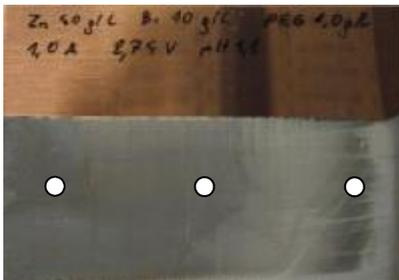
Um zu überprüfen, ob die Schichten in Gleitlagern verwendet werden können, sind Funktionstests auf Lagerprüfmaschinen mit beschichteten Gleitlagern nötig. Erst nach dem Ende und der Beurteilung dieser Tests ist eine Aussage über die Verwendung der galvanisch abgeschiedenen Zn-Bi-Legierungsschicht in Gleitlagern möglich.

## ANHANG

### Teil A – Saure Elektrolyte

Bad-Zusammensetzung [1-1]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	23,6	47,6	
Na-D-Gluconat	0,092	20,0	-	
PEG 6000	-	1,0	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,612	40,0		
Bi	0,048	10,0		
Parameter				
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	1,1			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	0,5			
<i>U</i> [V]	1,6			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht

Bad-Zusammensetzung [1-2]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	23,6	47,6	
Na-D-Gluconat	0,092	20,0	-	
PEG 6000	-	1,0	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,612	40,0		
Bi	0,048	10,0		
Parameter				
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	1,1			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	1,0			
<i>U</i> [V]	2,7			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Pos 1                      Pos 2                      Pos 3

XRF Messung Pos 1, *I* / A·dm<sup>-2</sup> = 5

ZnBi [μm]	Zn [wt%]	Bi [wt%]
4,61	62,5	37,5

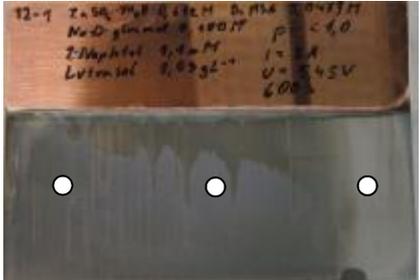
XRF Messung Pos 2, *I* / A·dm<sup>-2</sup> = 1,5

ZnBi [μm]	Zn [wt%]	Bi [wt%]
1,86	30,1	69,9

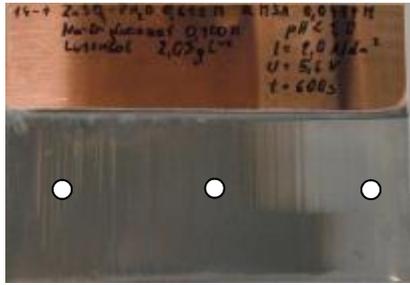
XRF Messung Pos 3, *I* / A·dm<sup>-2</sup> = 0,1

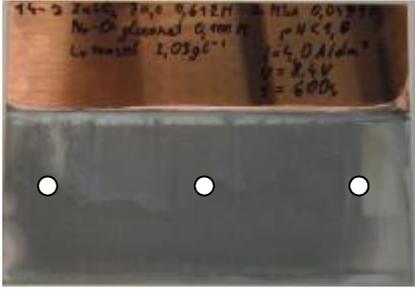
ZnBi [μm]	Zn [wt%]	Bi [wt%]
0,71	7,8	92,2

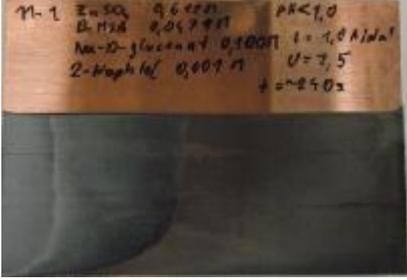
Bad-Zusammensetzung [1-3]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	23,6	47,6	
Na-D-Gluconat	0,092	20,0	-	
PEG 6000	-	1,0	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,612	40,0		Pos 1                      Pos 2                      Pos 3
Bi	0,048	10,0		XRF Messung Pos 1, // A·dm <sup>-2</sup> = 10
Parameter				ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
Hullzellenvolumen [ml]	250			8,39                      81,0                      19,0
Temperatur [°C]	25			XRF Messung Pos 2, // A·dm <sup>-2</sup> = 3
pH	1,1			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
Beschichtungsdauer [s]	600			3,28                      60,8                      39,2
I [A/dm <sup>2</sup> ]	2,0			XRF Messung Pos 3, // A·dm <sup>-2</sup> = 0,3
U [V]	5,0			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			0,91                      13,8                      86,2
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [2-1]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	24	47,8	
Na-D-Gluconat	0,100	21,8	-	
2-Naphthol	0,001	0,16	-	
Lutensol ON 110	-	2,1	-	Pos 1                      Pos 2                      Pos 3
Bad Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		XRF Messung Pos 1, // A·dm <sup>-2</sup> = 10
Zn	0,612	40,0		ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
Bi	0,048	10,0		8,42                      76,3                      23,7
Parameter				XRF Messung Pos 2, // A·dm <sup>-2</sup> = 3
Hullzellenvolumen [ml]	250			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
Temperatur [°C]	25			3,41                      48,4                      51,6
pH	< 1,0			XRF Messung Pos 3, // A·dm <sup>-2</sup> = 0,3
Beschichtungsdauer [s]	600			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
I [A/dm <sup>2</sup> ]	2,0			0,82                      10,9                      89,1
U [V]	5,5			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [2-3]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	24	47,8	
Na-D-Gluconat	0,100	21,8	-	
2-Naphthol	0,001	0,16	-	
Lutensol ON 110	-	2,1	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		Pos 1                      Pos 2                      Pos 3
Zn	0,612	40,0		XRF Messung Pos 1, I / A·dm <sup>-2</sup> = 20
Bi	0,048	10,0		ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
Parameter				10,5              77,5              22,5
Hullzellenvolumen [ml]	250			XRF Messung Pos 2, I / A·dm <sup>-2</sup> = 6
Temperatur [°C]	25			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
pH	< 1,0			5,81              68,1              31,9
Beschichtungsdauer [s]	600			XRF Messung Pos 3, I / A·dm <sup>-2</sup> = 0,6
I [A/dm <sup>2</sup> ]	4,0			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
U [V]	8,2			1,32              24,3              75,7
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

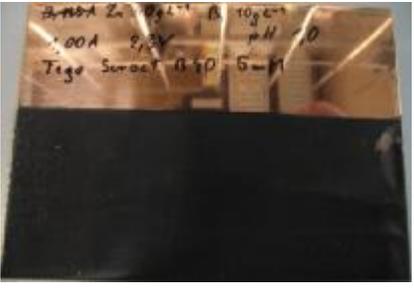
Bad-Zusammensetzung [3-1]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	23,6	47,8	
Na-D-Gluconat	0,1	21,8	-	
Lutensol ON 110	-	2,0	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,612	40,0		XRF Messung Pos 1, I / A·dm <sup>-2</sup> = 10
Bi	0,048	10,0		ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
Parameter				9,42              76,8              23,2
Hullzellenvolumen [ml]	250			XRF Messung Pos 2, I / A·dm <sup>-2</sup> = 3
Temperatur [°C]	25			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
pH	< 1,0			4,14              40,7              59,3
Beschichtungsdauer [s]	600			XRF Messung Pos 3, I / A·dm <sup>-2</sup> = 0,3
I [A/dm <sup>2</sup> ]	2,0			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
U [V]	5,6			1,05              12,1              87,9
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [3-3]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	24	47,8	
Na-D-Gluconat	0,1	21,8	-	
Lutensol ON 110	-	2,0	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		Pos 1                      Pos 2                      Pos 3
Zn	0,612	40,0		XRF Messung Pos 1, I / A·dm <sup>-2</sup> = 20
Bi	0,048	10,0		ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
Parameter				12,2              83,4              16,6
Hullzellenvolumen [ml]	250			XRF Messung Pos 2, I / A·dm <sup>-2</sup> = 6
Temperatur [°C]	25			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
pH	< 1,0			6,29              72,6              27,4
Beschichtungsdauer [s]	600			XRF Messung Pos 3, I / A·dm <sup>-2</sup> = 0,6
I [A/dm <sup>2</sup> ]	4,0			ZnBi [μm]      Zn [wt%]      Bi [wt%]
U [V]	8,4			1,54              16,6              83,4
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [4-1]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	24	47,8	
Na-D-Gluconat	0,100	21,8	-	
2-Naphthol	0,001	0,16	-	
Bad Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,612	40,0		
Bi	0,048	10,0		
Parameter				
Hullzellenvolumen [ml]	250			XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Temperatur [°C]	25			
pH	< 1,0			
Beschichtungsdauer [s]	240			
I [A/dm <sup>2</sup> ]	1,0			
U [V]	2,5			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [4-2]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	24	47,8	
Na-D-Gluconat	0,100	21,8	-	
2-Naphthol	0,001	0,16	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,612	40,0		
Bi	0,048	10,0		
Parameter				
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	< 1,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
I [A/dm <sup>2</sup> ]	2,0			
U [V]	4,8			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

XRF Messung nicht durchgeführt,  
da keine kompakte Schicht

Bad-Zusammensetzung [5-1]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	23,7	48,0	
Na-D-Gluconat	0,092	20,0	-	
Tego Suract B40	0,005	1,4	-	
Bad Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,61	40,0		
Bi	0,05	10,0		
Parameter				
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	<1,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
I [A/dm <sup>2</sup> ]	1,0			
U [V]	2,3			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

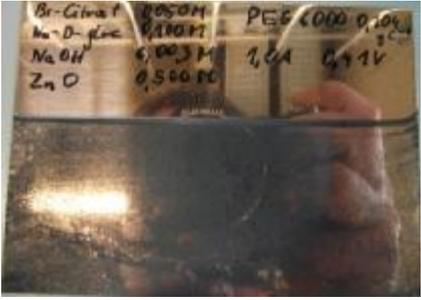
XRF Messung nicht durchgeführt,  
da keine kompakte Schicht

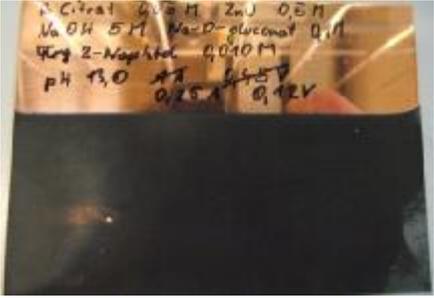
Bad-Zusammensetzung [5-2]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,612	175,9	-	
Bi(III)-MSA (210 g l <sup>-1</sup> an Bi)	0,048	23,7	48	
Na-D-Gluconat	0,092	20,0	-	
Tego Suract B40	0,005	1,4	-	
Bad Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,61	40,0		
Bi	0,05	10,0		
Parameter				
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	<1,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	4,0			
<i>U</i> [V]	7,4			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

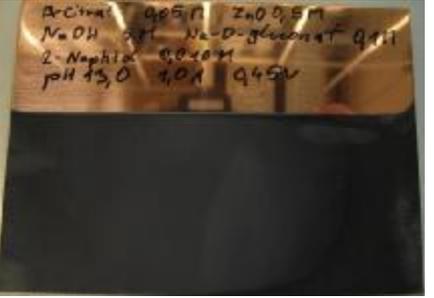
XRF Messung nicht durchgeführt,  
da keine kompakte Schicht

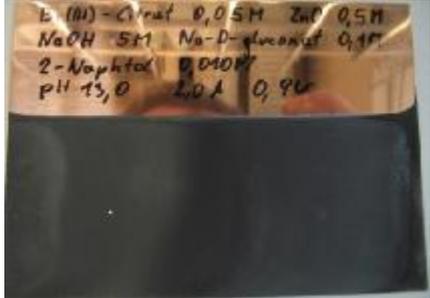
## Teil B – Basische Elektrolyte

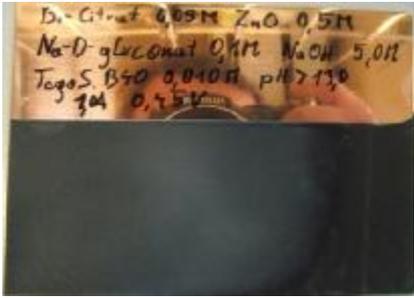
Bad-Zusammensetzung [1-1]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnO	0,50	40,7	-	
Bi(III)-Citrat	0,05	19,9	-	
Na-D-Gluconat	0,10	21,8	-	
NaOH	6,0	240,0	-	
PEG 6000	-	0,1	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,50	32,7		
Bi	0,05	10,4		
Parameter				XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	>13,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	0,5			
<i>U</i> [V]	0,2			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

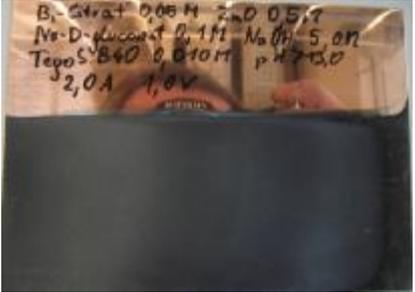
Bad-Zusammensetzung [1-2]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnO	0,50	40,7	-	
Bi(III)-Citrat	0,05	19,9	-	
Na-D-Gluconat	0,10	21,8	-	
NaOH	6,0	240,0	-	
PEG 6000	-	0,1	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,50	32,7		
Bi	0,05	10,4		
Parameter				XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	>13,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	1,0			
<i>U</i> [V]	0,4			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

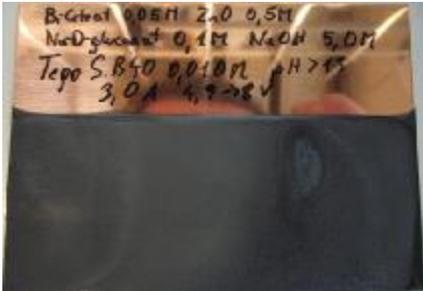
Bad-Zusammensetzung [2-1]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnO	0,50	40,7	-	
Bi(III)-Citrat	0,05	19,9	-	
Na-D-Gluconat	0,09	20,0	-	
NaOH	5,0	200,0	-	
2-Naphthol	0,01	1,4	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,50	32,7		
Bi	0,05	10,4		
Parameter				XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	>13,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	0,25			
<i>U</i> [V]	0,12			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [2-2]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnO	0,50	40,7	-	
Bi(III)-Citrat	0,05	19,9	-	
Na-D-Gluconat	0,09	20,0	-	
NaOH	5,0	200,0	-	
2-Naphthol	0,01	1,4	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,50	32,7		
Bi	0,05	10,4		
Parameter				XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	>13,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	1,0			
<i>U</i> [V]	0,5			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [2-3]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnO	0,50	40,7	-	
Bi(III)-Citrat	0,05	19,9	-	
Na-D-Gluconat	0,09	20,0	-	
NaOH	5,0	200,0	-	
2-Naphthol	0,01	1,4	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,50	32,7		
Bi	0,05	10,4		
Parameter				XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	>13,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	2,0			
<i>U</i> [V]	0,9			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [3-1]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnO	0,50	40,7	-	
Bi(III)-Citrat	0,05	19,9	-	
Na-D-Gluconat	0,15	32,7	-	
NaOH	5,01	200,2	-	
Tego Suract B40	0,01	2,7	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,50	32,7		
Bi	0,05	10,4		
Parameter				XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	>13,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	1,0			
<i>U</i> [V]	0,5			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung [3-2]	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnO	0,50	40,7	-	
Bi(III)-Citrat	0,05	19,9	-	
Na-D-Gluconat	0,15	32,7	-	
NaOH	5,01	200,2	-	
Tego Suract B40	0,01	2,7	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,50	32,7		
Bi	0,05	10,4		
Parameter				XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	>13,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	2,0			
<i>U</i> [V]	1,0			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

Bad-Zusammensetzung	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]	[ml l <sup>-1</sup> ]	Aufnahme nach dem Trocknen
ZnO	0,50	40,7	-	
Bi(III)-Citrat	0,05	19,9	-	
Na-D-Gluconat	0,15	32,7	-	
NaOH	5,01	200,2	-	
Tego Suract B40	0,01	2,7	-	
Bad-Konzentration	[mol l <sup>-1</sup> ]	[g l <sup>-1</sup> ]		
Zn	0,50	32,7		
Bi	0,05	10,4		
Parameter				XRF Messung nicht durchgeführt, da keine kompakte Schicht
Hullzellenvolumen [ml]	250			
Temperatur [°C]	25			
pH	>13,0			
Beschichtungsdauer [s]	600			
<i>I</i> [A/dm <sup>2</sup> ]	3,0			
<i>U</i> [V]	6,6			
Oberfläche <sub>Kathode</sub> [cm <sup>2</sup> ]	45			
Anode	Zn			

## Literaturverzeichnis

---

- [1] Homepage: [http://www.miba.com/Gleitlager-Produkte\\_und\\_Anwendungen,56,de.html](http://www.miba.com/Gleitlager-Produkte_und_Anwendungen,56,de.html) (21.11.2012)
- [2] B. Künne, *Einführung in die Maschinenelemente*, 2. Auflage, Verlag B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2001
- [3] Miba Bearing Manual, 2008, Seite 12
- [4] Homepage: <http://www.federalmogul.com/NR/rdonlyres/769915F0-6B3F-4297-8179-BB890A47A48F/0/KurbelwellenlagerMTZ122010.pdf> (23.11.2012)
- [5] Miba Bearing Manual, 2008, Seite 19
- [6] Homepage: [http://www.kspg-ag.de/pdfdoc/kspg\\_produktdroschueren/2007/g\\_intro\\_motgl\\_d.pdf](http://www.kspg-ag.de/pdfdoc/kspg_produktdroschueren/2007/g_intro_motgl_d.pdf)
- [7] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2005
- [8] S.G. Bratsch, *Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15K*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 18, No.1, 1989
- [9] J. Unruh, *Die Nernstsche Gleichung – ihre Anwendung und Anwendbarkeit*, Galvanotechnik 8/2012, 1654-1658, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [10] N. Kanani, *Electroplating-Basic Principles, Processes and Practice*, Seite 98, Elsevier, 2004
- [11] N. Kanani, *Galvanotechnik*, 2. Auflage, Seite 265, Carl Hanser Verlag München Wien, 2009
- [12] N. Kanani, *Electroplating-Basic Principles, Processes and Practice*, Seite 100, Elsevier, 2004
- [13] N. Kanani, *Galvanotechnik*, 2. Auflage, Seite 267, Carl Hanser Verlag München Wien, 2009
- [14] A.F. Bogenschütz, U. George, *Galvanische Legierungsabscheidung und Analytik*, 2. Auflage, 1982, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [15] N. Kanani, *Electroplating-Basic Principles, Processes and Practice*, Seite 107, Elsevier, 2004
- [16] M. Jordan, *Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen*, 1993, Seite 31, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [17] M. Jordan, *Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen*, 1993, Seite 74, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [18] S. Wehner, Dissertation, *Nichtionische polyethoxylierte Tenside in methansulfonsauren Zinn- und Zinn-Silber-Elektrolyten*, Dresden, 2005
- [19] T. Takashi, H. Michioka, Y. Fuwa, Y. Shimura, S. Hotta, *Sliding bearing with bismuth overlay layer*, Patentschrift DE 100 32 624 C2, 21.08.2003

- 
- [20] H. Okamoto, T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagramms*, 2<sup>nd</sup> ed., Vol. 1, 1990, 794-796
- [21] H. P. Wilson, *Electrodeposited eutectic tin-bismuth alloy on a conductive substrate*, Patentschrift US 503 95 76A, 13.08.1991
- [22] Miba Gleitlager GmbH, Austria; KS Gleitlager GmbH, Germany, *Sliding bearing*, Patentschrift AT 504220A4, 15.04.2008
- [23] H. Okamoto, T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagramms*, 2<sup>nd</sup> ed., Vol. 1, 1990, 813-815
- [24] T.W. Jelinek, *Praktische Galvanotechnik*, 5. Auflage, 1997, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [25] H.W. Dettner, J.Elze, *Handbuch der Galvanotechnik*, Band II, Carl Hanser Verlag, München 1966
- [26] H. Geduld, *Zinc Plating*, Finishing Publications Ltd., 1988
- [27] T.W. Jelinek, *Galvanische Verzinkung, Elektrolyte, Nachbehandlung, Anwendung*, 1. Auflage, 2003, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [28] E. Budman, D. Stevens, *Anti-Corrosion Methods and Materials, Tin Zinc plating*, Vol. 45, Nummer 5 (1998), 327-332
- [29] J. Unruh, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Band 61, 50-63, 2005, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [30] I. Krastev, T. Valkova, A. Zielonka, *Structure and properties of electrodeposited silver-bismuth alloys*, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 79-85
- [31] I. Krastev, T. Valkova, A. Zielonka, *Elektrolytische Abscheidung und Eigenschaften von zyklisch modulierten Silber-Wismut-Legierungsüberzügen*, Galvanotechnik 8/2005, 1790-1795, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [32] G.G. Svirshchetskaya and K.M. Tyutina, *Zinc-bismuth electroplating from a fluoride-trilonate bath*, Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. 75 (1973) 214-215
- [33] A. A. Frutos, L. F. Sala, G. M. Escandar, M. Devillers, J. M. Salas Peregrin, M. Gonzalez Sierra, *Bismuth(III) complexes of D-gluconic acid. Studies in aqueous solution and in the solid phase*, Polyhedron 18 (1999) 989-994
- [34] C. Andriele, T.W. Jelinek, *Hull-Zelle zur Untersuchung von galvanischen Elektrolyten*, 1. Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, 2007
- [35] Skriptum, *Physikalisch Chemisches Fortgeschrittenenpraktikum*, Versuch PCF3, Technische Universität Chemnitz

- 
- [36] P.E. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Seite 1041, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [37] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, Vieweg+Teubner Verlag, 1998
- [38] P.E. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Seite 1012, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [39] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Auflage, Vieweg Verlag, 1994
- [40] H.R. Wenk, P. van Houtte, *Texture and anisotropy*, Reports on Progress in Physics 67, 2004, 1367-1428
- [41] E. Fuhrmann, *Einführung in die Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, Band 2, 2. Auflage, 2008, Expert Verlag, Renningen, Deutschland
- [42] Skriptum, Werkstofftechnik Labor, *Härteprüfung nach Brinell / Vickers / Rockwell*, Hamburger Fern-Hochschule
- [43] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage, 2003, Hanser Verlag München, Deutschland
- [44] P. Wingefeld, *Selektive Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Edelmetallen in Bandanlagen*, Galvanotechnik 1/2004, 72-78, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [45] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Seite 200, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2005
- [46] F. Proßnigg, Diplomarbeit, *Galvanische Verzinkung von Quadratdrähten und deren Nachbehandlung*, 2005
- [47] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, 2007
- [48] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Seite 8, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2005
- [49] Homepage: <http://anorganik.chemie.vias.org/bismut.html> (27.01.2013)
- [50] H. Tannenberger, *Die Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode (RZH Zelle)*, Galvanotechnik 3/2005, 646-651, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Deutschland
- [51] H. Rieb, P. Wagner, *Bleifreies Kleinkaliber-Vollgeschoß*, Patentschrift DE10043819A1, 22.03.2001
- [52] Homepage: [www.goodfellow.com/G/Wismut-Metall.html](http://www.goodfellow.com/G/Wismut-Metall.html) (22.02.2013)