

Elektrochemische Legierungsabscheidung von Metallen aus der Eisengruppe

Von M. Bratoeva, N. Boschkov, I. Popova, Institut für Physikalische Chemie,
Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia/Bulgarien

1 Einleitung

Eine der wichtigen Entwicklungsaufgaben der Elektrochemie ist die Darstellung funktionaler Überzüge. Zu den Aufgaben gehören neben Analyse, Projektierung und Optimierung der eigentlichen Abscheidungen auch die Klärung der kinetischen Reaktionen bei der Abscheidung, der Struktur der Überzüge und die thermodynamischen, elektrochemischen und hydrodynamischen Verhältnisse zur Findung von neuen Kombinationen. Des Weiteren ergibt sich ein Entwicklungsbedarf auch bei den steigenden Umweltaforderungen oder bei der Suche nach neuen, besseren Werkstoffen und Stoffeigenschaften.

Die zukünftigen Entwicklungen werden mit Sicherheit Metalle der Eisengruppe einschließen, wobei neben Legierungen auch Elemente der *CMM* (compositionally modulated multilayers) zum Tragen kommen [1 – 14]. *CMM* sind neue Werkstofftypen, die sich prinzipiell von den konventionellen galvanischen Schichten unterscheiden. Sie führen zu höher Korrosionsbeständigkeit, elektrischer Leitfähigkeit, Härte, besseren magnetischen Eigenschaften, höherer Stromausbeute oder günstigeren Eigenschaften in Bezug auf Lichtabsorption und Beständigkeit gegen radioaktive Bestrahlung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Bildungsmechanismus von mehrkomponentigen Legierungssystemen der Eisenmetalle durch Auswertung von Literaturquellen darzulegen.

2 Diskussion

Aus den Metallen der Eisengruppe können mit anderen Metallen des Periodensystems binäre, ternäre, quaternäre und pentäre Legierungen hergestellt werden. Aber auch die Metalle innerhalb der Eisengruppe bilden binäre und ternäre Legierungen. Die elektrolytische Abscheidung von Legierungen der

Eisengruppe war bereits häufig Gegenstand von Untersuchungen, aus denen sich einige Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen [15 – 19].

Die Metalle der Eisengruppe besitzen ähnliche Elektronenkonfigurationen. Die elektrolytische Abscheidung erfolgt bei hoher kathodischer Polarisierung und eng beieinander liegenden Gleichgewichtspotentialen, wodurch die gemeinsame Abscheidung aus einfachen Salzen möglich ist [20]. Bei der galvanischen Abscheidung entstehen Kristallverbindungen, die in ihrer Struktur den metallurgischen Legierungen zwar ähnlich sind, sich aber in ihren Eigenschaften deutlich von diesen unterscheiden. Letzteres wird mit den Bedingungen bei der Elektrokristallisation erklärt [21].

Die für diese Legierungen charakteristischen Merkmale sind:

- Abscheidung der Metalle in einem metastabilen Zustand, was mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie des Vorganges verbunden ist;
- Adsorption von verschiedenen Verbindungen – Wasserstoff, Oxide, Hydroxide, die infolge der pH-Erhöhung durch die Wasserstoffabscheidung entstehen – an der Kathodenoberfläche wird ermöglicht;
- hohe Energie der Hydratation von zweiwertigen Metallionen;
- Auftreten von zweiwertigen Metallionen in Form von Aquakomplexen;
- elektrochemische kontrollierte Reaktionen [16, 22, 23].

Bei der Bildung von Legierungen innerhalb der Eisengruppe werden verschiedene Polarisierungseffekte beobachtet [15, 16]. Bei der gemeinsamen Reduktion der Metallionen wird eine Doppelwirkung registriert, die zum einen auf der Natur der Metalle und zum anderen auf dem Zustand der Oberfläche beruht: die Legierungsbildung führt zu einer Depolarisation, der aber durch hemmende

Effekte während der elektrochemischen Reaktion und durch Adsorption von Fremdstoffen an der Kathode eine Überpolarisation gegenübersteht. Da die Geschwindigkeit der Ionenreduktion von der Ionenkonzentration in der elektrischen Doppelschicht und diese wiederum vom Teilchenradius, der elektrischen Ladung und dem Hydratationsgrad abhängig ist, beobachtet man bei der Legierungsabscheidung eine verminderte Reduktionsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen im Vergleich mit der Abscheidung eines einzelnen Metalls [24].

2.1 Legierungen mit Eisen, Nickel und Kobalt

Des Weiteren wurde ein Effekt der anomalen Legierungsabscheidung bei Eisenmetallen gefunden [16 – 18] – die Abscheidungs geschwindigkeit des Metalls mit dem negativeren Potential übertrifft die Geschwindigkeit des Metalls mit dem positiveren Potential. Als Ergebnis daraus ändert sich die Zusammensetzung der Legierung. Dieser Effekt ist bei Nickel am stärksten [16]. *Ramasubramanian* [17] entwickelte ein mathematisches Modell zur Abscheidung von Nickel-Eisen-Legierungen unter potentiostatischen Bedingungen. Dieses stellt ein ausgezeichnetes Werkzeug dar, das Polarisationsverhalten, die partiellen Stromdichten und die Zusammensetzung der Legierung bei der anomalen Abscheidung von Nickel-Eisen als Funktion des Abscheidepotentials vorher zu bestimmen. *Harris* [18] untersuchte nach einigen Modellen die anomale Koabscheidung von Nickel und Eisen, den Einfluss des pH-Wertes des Elektrolyten und die Wirkung des Komplexbildners auf die Zusammensetzung der Legierung. Durch Erhöhung des pH-Wertes von 3 auf 5 nimmt das Verhältnis Nickel-Eisen in der Legierung ab. Die Zugabe von Weinsäure bis pH 5 verringert dieses Verhältnis und die Zugabe von Ethylendiamin erhöht es. Auch bei Legierungen mit Kobalt und/oder Eisen bzw. Nickel traten dadurch Verschiebungen in der Legierungszusammensetzung auf [15].

Die Veränderung der Geschwindigkeit der Ionenentladung bei der Legierungsabscheidung im Vergleich zur Einzelabscheidung zeigt, dass sich die an der Kathode ablaufenden Reaktionen gegenseitig beeinflussen. Die Hypothese des *zusätzlichen Agents* erklärt die anomale Abscheidung dadurch, dass Nickel

die Stoffe in den Elektrolyten stärker adsorbiert als Eisen oder Kobalt [22, 24].

Mit steigender Temperatur beobachtet man eine scharfe Abnahme der Überspannung der anodischen und kathodischen Teilreaktion; dies kann durch den unmittelbaren Einfluss der Temperatur auf die Reaktionen oder auf die Abnahme der inhibierenden Wirkung adsorbierter Fremdteilchen erklärt werden. Experimente deuten eher darauf hin, dass die zweite Vermutung zutrifft. Die inhibierende Wirkung der Wasserstoffionen verschwindet bei hohen Temperaturen und die Überspannung hängt praktisch nicht vom pH-Wert der Lösung ab. Die geringe Überspannung bei hohen Temperaturen wird vorwiegend von Konzentrationseffekten verursacht [24].

Der Mechanismus der Ionenentladung von Kobalt ist ein Beispiel für starke Bedeckung der Oberfläche, verbunden mit der Bildung eines zweikernigen Hydroxokomplexes von Kobalt. Für Kobaltsulfatlösungen wurde festgestellt, dass der kathodische Abscheidemechanismus äußerst komplex ist und stark vom pH-Wert des Elektrolyten und dem Ladungszustand der Kathodenoberfläche abhängt. Bei niedrigen pH-Werten des Elektrolyten (pH 0,5 bis 2,2) wird das zweiwertige Kobaltion an einer negativ geladenen Oberfläche durch die Aufnahme von zwei Elektronen zum Metall entladen. An positiv geladenen Oberflächen dagegen erfolgt die Entladung zum Metall in mehreren Schritten unter Teilnahme von Hydroxylionen. Borsäure ist für die Ionenentladung ein indifferenten Zusatz an negativ geladenen Oberflächen [25].

Es wurde auch ein Einfluss des pH-Wertes auf die Mikrostruktur von elektrolytisch abgeschiedenem Kobalt festgestellt. So entsteht bei pH 1,6 eine kfz-Struktur und an den Korngrenzen wird metastabiles CoH und CoH_2 eingebaut. Bei pH-Werten über 2,9 entsteht eine hexagonal dichteste Packung [26].

Aus Untersuchungen bei der Abscheidung von Kobaltlegierungen wurde die Ursache für die Entstehung des kathodischen Grenzstromes gefunden. Durch die Wasserstoffentwicklung steigt der pH-Wert vor der Kathode an und es bildet sich ein Gel aus alkalischen Verbindungen, die sich an der Kathode anlagern. Der entstehende dichte Film führt zur Verschiebung des Kathodenpotentials in negativer Richtung und es bilden sich schlecht haftende Überzüge [27].

Für Eisen-Kobalt-Legierungen wurde gefunden, dass Eisen unter Depolarisation und Kobalt unter steigender Polarisation abgeschieden wird. Während die Abhängigkeit von der Temperatur minimal ist, hat die Zusammensetzung der Lösung einen starken Einfluss auf den Abscheidungsprozess. Der Abscheidungsmechanismus von Kobalt umfasst mehrere Stufen, wobei sich die langsamsten Teilvorgänge je nach pH-Wert unterscheiden. Die kathodische Polarisation wird durch eine erschwerte Entladung der Metallionen bestimmt und mit der Abnahme des pH-Wertes ist die Legierungsbildung erschwert. Bei pH-Werten über 3,5 nimmt bei der Abscheidung von Eisen-Kobalt nicht nur die Wasserstoffentwicklung zu, sondern auch die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} . Auftretendes dreiwertiges Eisen zeigt eine Erhöhung des Oxidationspotentials von Sauerstoff an, wodurch neben der stärkeren Oxidation des Eisens die Neigung zur Hydrolyse erschwert wird. Bei pH 1,5 und einer Temperatur von 25 °C findet man einen Grenzstrom, der den Schluss nahe legt, dass die Polarisation durch die Aufnahme eines Elektrons durch das dreiwertige Eisen verbunden ist; mit Erhöhung der Temperatur nimmt der Bereich des Grenzstromes deutlich ab [28].

Dreiwertiges Eisen ist für die Abscheidung von Eisen-Nickel-Legierungen, bei der eine ähnliche Reduktionsreaktion abläuft, von Nachteil [29–33]. In Lösungen mit pH-Werten über 2,5 liegen Eisenionen und Eisen(III)-hydroxid nebeneinander vor, wodurch eine Komplexbildung des Eisens erforderlich wird. Als Komplexbildner kommen organische Hydroxoverbindungen, die als Reduktionsmittel wirken, in Frage. Sie verschieben die Oxidations-/Reduktionspotentiale des Eisens in negative Richtung, verglichen mit den einfachen Salzen [32, 34, 35]. Zudem wurde mittels oszillografischen und chemischen Untersuchungen festgestellt, dass der Komplexbildner an der Kathode adsorbiert wird. Eine Komplexbildung ist auch bei der Abscheidung von Nickel-Kobalt notwendig [36].

Aus Polarisationskurven ergab sich für die Abscheidung von Eisen-Nickel aus Sulfatelektrolyten für die Übertragungskoeffizienten folgender Zusammenhang [37]:

$$1/\alpha_{\text{Fe-Ni}} = 1/2\alpha_{\text{Fe}} - 1/2\alpha_{\text{Ni}}$$

Die Depolarisation von Eisen und die Polarisation von Nickel bildet sich mit dem Entstehen

des Kristallgitters der Legierung. Betrachtet man das Kristallgitter, so besteht eine Ähnlichkeit zwischen Nickel-Eisen und Kobalt-Eisen; allerdings ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Eigenschaften der beiden Legierungen festzustellen: Der Bereich, in dem zwei Gittertypen vorkommen, ist bei Kobalt-Eisen auf wenige Prozente der Zusammensetzung begrenzt, während er bei Nickel-Eisen einen Bereich von 50 bis 70 % umfasst. Im System Kobalt-Eisen dominiert das Gitter von Eisen, während bei der Legierung Nickel-Eisen diese Rolle das Nickel übernimmt. Im Zusammenhang damit bestehen auch Unterschiede bei der Depolarisation und Polarisation bei den beiden Systemen Eisen-Nickel und Eisen-Kobalt. Im System mit Kobalt fehlt praktisch die Polarisation von Kobalt bei der Kristallisation, während bei der Legierung mit Nickel die Mitabscheidung von Nickel eine deutliche Polarisation aufweist. Dabei ist die Polarisation kaum von der Zusammensetzung der Legierung abhängig.

Sowohl bei Eisen-Kobalt als auch bei Eisen-Nickel verändert sich die Polarisation deutlich beim Einbau der Komponenten im fremden Kristallgitter. Die Größe der Veränderung hängt nicht nur vom Typ des Kristallgitters ab, sondern auch von der Struktur der elektrischen Doppelschicht. Bei der Abscheidung von Eisen-Nickel wird eine Veränderung der Zusammensetzung der Dicke der Doppelschicht zu Beginn des Vorganges beobachtet [38, 39].

Die pH-Änderung, die mit der Wasserstoffentwicklung während der Abscheidung verbunden ist, ist eine charakteristische Besonderheit bei der Abscheidung dieser Legierungen. Für Eisen-Nickel wurde festgestellt, dass eine effektive Pufferung nur dann möglich ist, wenn die Dissoziationsgeschwindigkeit der verwendeten Säure hoch ist – wie dies z.B. bei Zitronensäure der Fall ist [22, 40].

2.2 Ternäre Legierungen

Die Abscheidung von ternären Legierungen aus drei Elementen der Eisengruppe wurden in einem breiten Intervall untersucht: Kobalt zwischen 9 und 72 %, Nickel zwischen 4 und 70 % und Eisen zwischen 6 und 57 % [16, 41–46]. Aus Strukturuntersuchungen ist bekannt, dass in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sowohl kfz- als auch krz-Gitter und bei hohen Kobaltgehalten auch hexagonal dichteste Packungen (hdp) auftreten.

Ebenso ist eine Mischung aus hdp und kubischen Phasen möglich. Des Weiteren können auch Nichtmetalle zwischen 1 und 4 % und Phosphor bis 10 % eingebaut werden, wodurch eine quasi amorphe Struktur entsteht [41]. Als quaternäre Legierung wurde neben den drei Elementen die Zugabe von Wolfram untersucht [47].

Zur Depolarisation/Polarisation wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Während *Submahanyam* feststellt, dass Eisen mit Depolarisation abgeschieden wird [48], erfolgt die Abscheidung bei *Sivakumar* unter Polarisation [41]. Die Depolarisation bei der Abscheidung von Nickel wird mit der Abnahme der freien Enthalpie bei der Legierungsbildung erklärt und *Submahanyam* betont [48], dass sich Nickel unter Polarisation abscheidet. Für Kobalt sind Angaben zu finden, wonach die Abscheidung sowohl unter Depolarisation als auch unter Polarisation erfolgt. Nach [43, 48] ist die Abscheidung von Eisen diffusionskontrolliert. Die Abscheidung der Legierung wird von der Wasserstoffreduktion begleitet, deren Geschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, aber trotzdem einen hohen Anteil hat. Eine Darstellung des Entladungsmechanismus des Metalls in Abhängigkeit vom pH-Wert – und damit einer direkten Verbindung zur Wasserstoffentwicklung – findet sich in [48]. Der pH-Wert wirkt auch auf die kathodennahe Schicht und soll zu porösen Überzügen führen. In einem sauren Chloridelektrolyten wurde gezeigt, dass sich die Kathodenschicht im Bereich von 0,15 bis 0,34 ändert. Letzteres stand in Verbindung mit der Adsorption einer monomolekularen Schicht aus Eisen(III)hydroxid, die die Abscheidung der Legierung limitiert [24].

Für die Abscheidung von Eisen-Nickel-Kobalt wurde eine Methode zur Quantifizierung der Zusammensetzung in Abhängigkeit von Metallionenkonzentration und Stromdichte entwickelt [50]. An Hand von Abscheideversuchen wurde die Steuerung des Eisen- und des Kobaltgehaltes demonstriert. Dabei aufgetretene stark unterschiedliche Entladungsgeschwindigkeiten wurden auf die Veränderung der Elektrodenoberfläche beim Übergang von Einzel- zu Koabscheidung zurückgeführt. Die stark verlangsamte Reduktion von Ni^{2+} -Ionen kann mit der selektiven Adsorption der Hydroxilverbindungen von Eisen und Kobalt an der Elektrode erklärt werden.

Eine anomale Koabscheidung findet statt, wenn der pH-Wert in der elektrodennahen Schicht genügend hoch für die Bildung von Hydroxiden ist. Bei niedriger Stromdichte und hoher Temperatur, wenn eine Alkalisierung der kathodennahen Schicht auszuschließen ist, wird keine Verlangsamung bei der Nickelabscheidung beobachtet. Setzt man ein Verhältnis der Konzentrationen an Ni^{2+} , Co^{2+} und Fe^{2+} voraus und berechnet die Hydrolysegeschwindigkeit und Adsorption, so lässt sich die experimentell beobachtbare, vorzügliche Adsorption von Eisen(II)hydroxid erklären. Dabei muss die Möglichkeit zur Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} und die Bildung einer Monoschicht an Eisen(III)hydroxid an der Elektrode in Betracht gezogen werden.

Wird die Stromdichte so weit erhöht, dass die kathodennahe Schicht alkalisch wird und die Konzentration an Eisen und Kobalt nicht zu hoch ist, unterliegen die Anteile an Fe^{2+} und Co^{2+} einem diffusionsbegrenzenden Einfluss; bei konstanten Konzentrationen an Kobalt und Nickel wird dadurch die Eisenkonzentration ansteigen und die Dichte und Viskosität der Lösung zunehmen. Letztere wird bei konstantem Wert für die Kobaltkonzentration zu einer Erhöhung der Dicke der Kobalt enthaltenden Diffusionsschicht, einer Erniedrigung der Konzentration von entladbarem Kobalt direkt an der Oberfläche und damit auch der in die Legierung eingebauten Kobaltmenge führen. Entsprechend wird auch die Erniedrigung der Eisenmenge mit der Zunahme der Konzentration an Kobalt in der Lösung erklärt.

2.3 Elektrolytzusammensetzungen

Nachfolgend sind einige typische Elektrolyte für die Abscheidung von ternären Legierungen aus Kobalt, Nickel und Eisen aufgeführt:

- 0,5 M NiSO_4 , 0,1 M FeSO_4 , 0,5 M Na_2SO_4 , 0,1 M H_3BO_3 , pH 3; Potential an der rotierenden Scheibenelektrode 1,0 bis 1,5 V [17]
- 0,2 M NiCl_2 , 0,005 M FeCl_2 , 0,7 M NaCl , 0,4 M H_3BO_3 , 0 bis 0,6 M Weinsäure oder 0 bis 0,6 M Ethylendiamin, pH 3,0 bis 5,0 bzw. 6,0 bis 9,0, $T = 35^\circ\text{C}$ [18]
- 20 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,2 g/l $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 31 g/l $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5,0 bis 20,0 g/l $\text{CoSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 2,5, Stromdichte 2,6 A/dm², $T = 20^\circ\text{C}$ [41]
- 100 bis 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 bis 30 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 bis 40 g/l H_3BO_3 , 10 bis

- 20 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 bis 40 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3,0 bis 5,0 g/l Saccharin, 40 bis 80 g/l Ferocol I, 0,01 bis 0,05 g/l Ferocol II, pH 2,0 bis 5,0, Stromdichte 0,5 bis 20 A/dm², T = 25 bis 75 °C [42]
- 52 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 28 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 g/l H_3BO_3 , 28 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l $\text{KNa}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g/l Ascorbinsäure, pH 3,0, Stromdichte 0,5 bis 6,0 A/dm², T = 60 °C [48]
 - 265 bis 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 bis 35 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 bis 30 g/l H_3BO_3 , 0,01 bis 0,05 g/l Natriumlaurylsulfat, 5 bis 10 g/l schwefelsaures Hydrazin, 1,4 bis 2,0 g/l $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH 2,0 bis 3,0, Stromdichte 10 bis 16 A/dm², T = 50 bis 68 °C [50]
 - 230 bis 240 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 bis 27 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 bis 30 g/l H_3BO_3 , 70 bis 75 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 bis 30 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 18 bis 20 g/l $\text{KNa}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 25 bis 30 g/l $\text{KNa}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 7,5 bis 8,0 g/l $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 0,3 bis 0,5 g/l Ascorbinsäure, pH 3,0, Stromdichte 1,5 bis 2,0 A/dm², T = 40 bis 50 °C [51]
 - 280 bis 310 g/l FeCl_3 , 170 bis 230 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 23 bis 35 g/l $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,6 g/l Pyridin, pH 0,15 bis 0,5 [51]
 - 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l H_3BO_3 , 75 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4,0 g/l Saccharin, 0,05 g/l Ethoxybutindiol, 5,0 g/l Kaliumformaldehyd mit Sulfonylsäure, pH 4,6, Stromdichte 4,3 A/dm², T = 60 °C [52]
 - 1,2 bis 35,5 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,36 g/l FeO , 1,5 g/l NiO , 0,03 bis 0,4 g/l NaH_2PO_2 , 0,1 bis 3 mg/l Zitronensäure + Ammoniumsalz, pH 6,5 bis 9,0, T = 60 bis 95 °C [53]
 - 265 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3,0 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 g/l H_3BO_3 , 0,4 g/l Natriumlaurylsulfat, 60 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l $\text{KNa}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,1 g/l Saccharin, 14 g/l $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH 2,4, Stromdichte 2,5 A/dm², T = 65 °C [54]
 - 200 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 48 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 120 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10 g/l Tribromoktansulfat, 15 g/l Sulfosalzilsäure, 2,0 g/l Oktansulfat des Saccharins, 0,5 g/l Diisopropylnaphtalinsulfonat, Stromdichte 1,0 bis 10 A/dm² [55]
 - 13,4 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 g/l H_3BO_3 , 12 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 23 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 g/l NaCl , 1,41 g/l Zusatz I, 0,05 g/l Zusatz II, Stromdichte 0,5 A/dm², T = 30 °C [56]

- 30 g/l H_3BO_3 , 0,2 g/l Natriumlaurylsulfat, 4,0 g/l Ascorbinsäure, 4,0 g/l Saccharin, 62,6 g/l FeCl_2 , 221,8 g/l Nickelsulfamat, 5,7 g/l Kobaltsulfamat, Stromdichte 2,0 A/dm², T = 25 °C [57]

3 Schlussfolgerungen

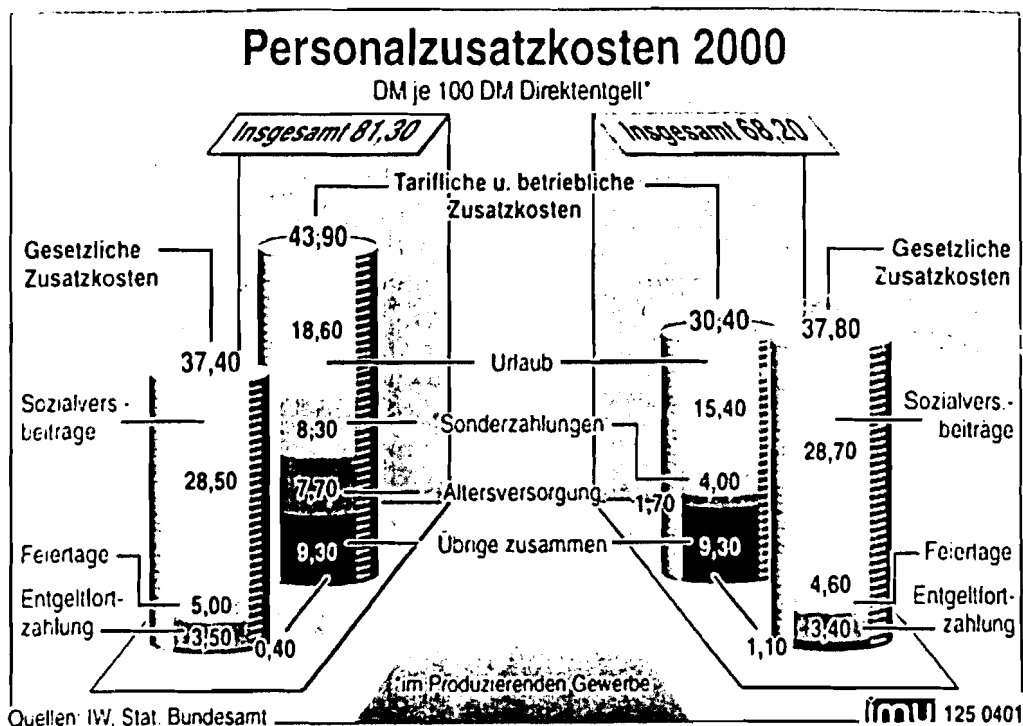
Der Mechanismus der elektrochemischen Abscheidung der Metalle aus der Eisengruppe ist relativ kompliziert. Er hängt sowohl vom Zustand der Elektrodenoberfläche als auch den elektrochemischen Abläufen, dem Aufbau der elektrischen Doppelschicht oder der Zusammensetzung des Elektrolyten ab. Die Abscheidungsprozesse unterliegen den ebenfalls komplexen Gesetzmäßigkeiten der elektrochemischen Kinetik. Zur Bestimmung der Abläufe müssen die gegenseitigen Einflüsse der Partialreaktionen – vor- und nachgeordnete Reaktionen eingeschlossen – sowie die Rolle des Wasserstoffs berücksichtigt werden. Noch steht eine umfassende Theorie, die das anomale Verhalten der abscheidbaren Legierungen oder die Effekte der Polarisierung und Depolarisierung und die Zusammenhänge zwischen Abscheidkinetik und Struktur der Legierungen erklären kann, aus.

Literatur

- [1] Rudzki, G.: Interfinish '92, Sao Paolo, 1352(1992)
- [2] Alper, M.; Attenborough, K.; Hart, R.; Lane, S.L.J.; Lashmore, D.S.; Younes, C.; Schwarzacher, W.: Appl. Phys. Lett., 63(15), 10(1993)
- [3] Ross, C.A.; Goldman, L.M.; Spaepen, F.: J. Electrochem. Soc., 140, 1, 91(1993)
- [4] Wouters, G.; Celis, J.-P.; Roos, J.R.: J. Electrochem. Soc., 140, 12, 3639(1993)
- [5] Celis, J.-P.; De Bonte, M.; Roos, J.R.: Trans. IMF, 72(2), 89(1994)
- [6] Winters, E.D. et al.: Plat. Surf. Fin., 4, 72(1994)
- [7] Abyaneh, M.J.: J. Electroanal. Chem., 366, 191(1994)
- [8] Wouters, G. et al.: J. Electrochem. Soc., 1, 2, 397 (1994)
- [9] Fedosuk, W.M.; Kosutich, O.L.: Elektrokimiya, 30, 6, 790(1994)
- [10] Chassaing, E.; Nallet, P.; Walles, M.; Hytch, M.J.: Electrochem. Soc. Meeting, IV Symp. Magn. Mater. Process, Chicago (1995)
- [11] Chassaing, E.; Nallet, P.; Trichet, M.F.: J.E.C.S., 143, 5, L99(1995)
- [12] Osaka, T.; Hamma, T.: The Electrochem. Soc. Interface, Summ., 42(1995)
- [13] Celis, J.-P.; van Acker, K.; Callewaert, K.; van Houtte, P.: J. Electrochem. Soc., 142, 1, 70(1995)
- [14] Chassaing, E.: J. Electrochem. Soc., 144, 12, L328(1997)
- [15] Fedotiev, N.P.; Bibikow, N.N.; Wjacheslawov, P.M.; Trimkos, S.J.: Elektrokhimicheskie splawi, M.-L., Mashgis (1962)
- [16] Brenner, A.: Electrodeposition of Alloys, Academic Press, N.Y., II (1963)
- [17] Ramasubramanian, M. et al.: J. Electrochem. Soc., 143, 7, 2164 (1996)
- [18] Harris, T.M.; StClair, J.: J. Electrochem. Soc., 143, 12, 3918 (1996)
- [19] Wjacheslawov, P.M.: Nowije elektrokhimicheskie pokritija, Mashgis, L., 5(1972)
- [20] Bockris, J.O'M.; Konwey, B.: Sowremennie aspekti elektrokhimii, M., 509(1967)
- [21] Levinson, A.M.: Elektroliticheskoe osazdenie metallov podgrupy zeleza. Biblioteka Galvanotechnika, L., 95(1983)
- [22] Zabelin, P.W.; Juniev, B.P.: Z. Prikl. Khim., 47, 2056(1974)
- [23] Wagramjan, A.G.; Jamagorzian, C.: Elektroosazdenie i ingibirujushhtajaadsorblija, M., Nauka, 198(1969)
- [24] Kabanov, B.N.: Elektrokimiya metallov i adsorblija, M., Nauka, 265(1966)

- [25] Sisoewa, W.W.; Rotinjan, A.L.: Z. Prikl. Khim., 37, 8, 1840(1964)
 [26] Gorodisky, A.V. et al.: Surf. Coat. Techn., 29, 1, 59(1986)
 [27] Rotinjan, A.L.; Tikhonov, K.I.; Shoshina, P.A.: Teoreticheskaja elektrokhimija, L., Khimija, 414(1981)
 [28] Petrova, G.I.; Shkolnikov, S.N.: Z. Prikl. Khim., 47, 8, 1873(1974)
 [29] BG Pat. 29207(1979)
 [30] BG Pat. 29500(1979)
 [31] Bratoeva, M.; Panchev, B.; Tankova, A.: II ISIOBE, Madras (1980)
 [32] Bratoeva, M.: VIII Plating Conference, Hemnitz, 11 (1983)
 [33] Bratoeva, M.; Kadreva, M.; Tankova, A.: INTERFINISH 84, Jerusalem, 245(1984)
 [34] Socha, V.; Przywoski, A.; Sarazynski, S.: MO, 38, 1, 13(1984)
 [35] Wjangris, T.A.; Samashka, S.N.: Trudi AN Lit. SSR, 6, 109(1978)
 [36] Sidelnikova, S.P.; Bobanova, J.J.; Andreeva, L.N.; Gurianov, G.V.: 37 ISE, Vilnius, 2, 262(1986)
 [37] Sisoewa, V.V.; Rotinjan, A.L.: Z. Prikl. Khim., 35, 12, 2653(1962)
 [38] Andriacos, P.C. et al.: J. Electrochem. Soc., 135, 5, 1336(1989)
 [39] Iljushenko, L.F.: Elektroosagdenie magnitnich plenok, Minsk, Nauka i tehnika, 264(1972)
 [40] Jalota, S.K.; Mitera, K.: Met. Fin., 84, 7, 65(1986)
 [41] Sivakumar, R.; Rama Char, T.L.: Plating, 59, 9, 861(1972)
 [42] BG Pat. 40692(1985)
 [43] Bratoeva, M.; Tsochev, V.; Petrova, L.: 30 JUPAC, Sofia, III, 7.12(1987)
 [44] Petrova, L.; Bratoeva, M.: Z. Prikl. Khim., 10, 2367(1989)
 [45] Bratoeva, M.: Galvanotechnik, 1, 93(1989)
 [46] Petrova, L.; Bratoeva, M.: Elektrokhimija, 3, 367(1990)
 [47] Wasko, A.T.: Elektrokhimija Mo i W, Kiev, Naukova dumka, (1977)
 [48] Submahamanyan, D.V.; Rama Char, T.L.: Met. Fin., 64, 12, 66(1966)
 [49] Bratoeva, M.; Zotschev, W.; Petrova, L.: Galvanotechnik, 77, 12, 3536(1987)
 [50] Frumkin, A.N.: Issledovanija po elektroosazdeniju metallov, M., Nauka, 372(1971)
 [51] USA Pat. 729074(1978)
 [52] USSR Pat. 800248(1978)
 [53] Australian Pat. 492399(1978)
 [54] USA Pat. 4072781(1978)
 [55] Grivastava, S.C.: Surf. Techn., 10, 4, 237(1980)
 [56] CSSR Pat. 204718(1982)
 [57] USA Pat. 4661216(1987)
 [58] Singh, N.R.; Tikoo, P.K.: Electrochim. Acta, 22, 10, 1201(1977)

Personalzusatzkosten: Knapp unter dem Rekord von 1996



Die Personalzusatzkosten im Produzierenden Gewerbe Westdeutschlands betragen im Jahr 2000 je Arbeitnehmer durchschnittlich 42.060 DM und damit 81,3 Prozent des Direktentgelts. Der Wert lag nur wenig unter den 82 Prozent aus dem Rekordjahr 1996. In der ostdeutschen Industrie lagen die Personalzusatzkosten mit 24.650 DM um gut 40 Pro-

zent unter dem West-Niveau. Allerdings sind sie dort seit 1992 mit 49 Prozent doppelt so stark gestiegen wie im Westen (+25 %). -hk/dir-

Grafik/Text: imu-Infografik
 Quellen: Institut der deutschen Wirtschaft (IW), Statistisches Bundesamt