

# **Korrosionsschadensfälle verchromter galvanischer Überzüge Erklären der Korrosionsmechanismen mittels Elektrochemie und praktische Absicherung der Ergebnisse an Fahrzeugen**

Dissertation zur Erlangung des  
akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik Fachgebiet  
Elektrochemie und Galvanotechnik der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. Ronny Kiefer

- 1.Gutachter: Prof. Dr. Andreas Bund, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, Technische Universität Ilmenau
- 2.Gutachter: Prof. Dr. Bertram Reinhold, Zentrale Werkstoff- und Korrosionsschutztechnik, Festigkeit/ Korrosion, Audi AG, Ingolstadt
- 3.Gutachter: Dr. Roger Hillert, Qualitätssicherung PKW Marke SEAT S.A., Martorell

Tag der Einreichung: 16.11.2015

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.07.2016

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2016000397

### **Sperrvermerk**

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Arbeit sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG. Die vorliegende Arbeit ist als „öffentlich“ klassifiziert. Sie darf auch außerhalb des Volkswagenkonzerns zugänglich gemacht werden.

### **Kurzreferat**

Die dekorative Verchromung ist ein komplexes Korrosionsschutzsystem, welches, sehr vereinfacht ausgedrückt, aus einer Nickelanode und einer Chromkathode besteht. Durch die Umstellung der Streusalze von Natriumchlorid auf Mischsalze mit Calcium- bzw. Magnesiumchlorid kann es unter bestimmten klimatischen Bedingungen zur Auflösung des Chromüberzuges kommen, sodass die Funktionalität der Bauteile nicht mehr in jedem Fall gegeben ist.

Die Arbeit klärt den Mechanismus Korrosionsschaden an der Chromkathode mit elektrochemischen Messmethoden im Laboratorium auf, sodass mit dem Wissen aller relevanten Einflussgrößen der Schaden im Feldversuch unter praktischen Bedingungen reproduzierbar nachgestellt werden kann.

Des Weiteren erfolgt eine Galvanoentwicklung, um das Korrosionssystem Nickel – Chrom an die veränderten Umweltbedingungen und in Zukunft absehbare gesetzliche Restriktionen im Galvanoprozess anzupassen. In diesem Zusammenhang wird die Entwicklung von Chromüberzügen aus dreiwertigen Chromelektrolyten begleitet, welche durch die Forderung der REACH Verordnungen in naher Zukunft Einzug halten könnten.

### **Abstract**

The corrosion system of decorative galvanic chrome plated plastic parts is very complex. The corrosion resistance depends on the function of the underlying nickel coatings. Nickel shall corrode selectively in the system nickel/ chromium, in order to protect the chromium coating. The chromium coating dissolves under specific conditions due to change of deicing salts from sodium chloride to calcium respectively magnesium chloride. Consequently decorative parts cannot always fulfil their function any more.

This thesis explains the phenomenon of chrome corrosion with electrochemical measurements and compares the laboratory results with field studies in real life.

By using electrochemical methods the corrosion behaviour of modified galvanic nickel coatings was investigated, to determine a preselection of coatings for a test under real conditions.

One modified system seems to be very close to actual produced parts. With respect to costs and the technical feasibility test parts with the moved metallic layers were produced .The third field test demonstrates the performance of these new parts

Furthermore there is the possibility of prohibition of chromium trioxide in a few years by the REACH legislation in the EU. Also new REACH conformity chromium layers were tested too.

The aim of this investigation is to give a contribution for the advancement and adaptation of the conventional system to changed environmental and political conditions, so that decorative metal coatings will be sustained in the exterior of automobiles all over the world.



## Inhaltsverzeichnis

Sperrvermerk .....	1
Kurzreferat .....	2
Abstract .....	3
Erklärung.....	4
Abkürzungsverzeichnis .....	9
Chemische Formelzeichen .....	10
Symbole.....	11
1. Einleitung .....	12
2. Schadensfall .....	14
2.1 Die Anforderungen an das Korrosionsschutzsystem Cr / Ni.....	15
3. Ziel der Arbeit .....	17
4. Stand des Wissens .....	19
4.1. Werkstoffe .....	19
4.1.1. Chrom .....	19
4.1.2. Nickel .....	22
4.1.3. Wolfram .....	24
4.1.4. Zinn .....	24
4.2. Eigenschaften/ Korrosionsverhalten galvanischer Nickellegierungen.....	26
4.2.1. Nickel - Phosphor .....	28
4.2.2. Nickel – Wolfram.....	29
4.2.3. Zinn – Nickel .....	29
4.3. Design/ Korrosionssystem aus mehreren Metallüberzügen.....	32
4.4. Medium, Vergleich der relevanten Salze NaCl, CaCl <sub>2</sub> und MgCl <sub>2</sub> .....	35
4.5. Qualitätssicherung im Labor und in der Praxis .....	37

4.5.1. Korrosionsprüfung im Labor .....	37
4.5.2. Korrosionsprüfung in der Praxis.....	42
4.6. Korrosionsverhalten dekorativer Verchromungen .....	43
4.6.1. Mikrorissig verchromte Oberflächen .....	43
4.6.2. Mikroporig verchromte Oberflächen.....	44
4.6.3. Verändertes Korrosionsverhalten mikrorissig verchromte Oberflächen .	45
4.6.4. Verändertes Korrosionsverhalten mikroporig verchromte Oberflächen ..	46
4.6.5. Theorien zur Entstehung des Schadensfalles Chromkorrosion .....	47
5. Umfrage und Laborversuche zu Streusalzen.....	52
5.1. Streusalze im Straßenverkehr .....	52
5.2. Benetzungsverhalten der flüssigen Salze .....	54
5.3. Hygroskopie und Auslagerung der Elektrolyte.....	56
6. Experimentelles und verwendete Messmethoden.....	59
6.1. Potentiostat und verwendeter Messaufbau.....	59
6.2. Probenvorbereitung .....	60
6.3. Elektrolyte für elektrochemische Untersuchungen.....	62
6.4. Stromdichte - Potentialkurven.....	62
6.5. Elektrochemische Halteversuche .....	65
6.6. Auslagerungsversuch an Laboratmosphäre.....	66
6.7. Auslagerungsversuch auf dem Prüfgelände/ Praxisversuch .....	66
6.8. Mikroskopie und Oberflächenanalyse .....	66
7. Elektrochemische Voruntersuchungen an Serienteilen.....	67
7.1 Ruhepotentiale.....	67
7.2 Stromdichte-Potentialkurven.....	67
7.3 Steilanstieg der Korrosionspotentiale/ Lochkorrosionspotentiale .....	67
7.4 Galvanostatische Halteversuche .....	68

<b>7.5 Mikroskopie nach SPK und galvanostatischen Halteversuchen.....</b>	<b>69</b>
<b>8. Elektrochemische Untersuchungen Einzelwerkstoffe .....</b>	<b>75</b>
<b>8.1 Werkstoffe des aktuell in Serie verwendeten Korrosionssystem Ni/Cr .....</b>	<b>75</b>
<b>8.1.1 Ruhepotentiale der einzelnen Nickelüberzüge des Korrosionsschutz- systems Ni/Cr in verschiedenen Elektrolyten .....</b>	<b>75</b>
<b>8.1.2 Stromdichte-Potentialkurven der einzelnen Nickelüberzüge des Korrosionsschutzsystems Ni/Cr in verschiedenen Elektrolyten.....</b>	<b>76</b>
<b>8.1.3 Zusammenfassung der Messergebnisse des Korrosionssystems Ni/Cr...81</b>	
<b>8.2 Werkstoffe - Nickellegierungen .....</b>	<b>82</b>
<b>8.2.1 Charakterisierung Nickel-Phosphor im Vergleich zu Glanznickel .....</b>	<b>82</b>
<b>8.2.1.1 Ruhepotentiale Nickel-Phosphor .....</b>	<b>82</b>
<b>8.2.1.2 Stromdichte-Potentialkurven Nickel-Phosphor .....</b>	<b>83</b>
<b>8.2.1.3 Mikroskopie Nickel-Phosphor nach Stromdichte-Potentialkurven .....</b>	<b>84</b>
<b>8.2.1.4 Zusammenfassung Korrosion Nickel-Phosphor.....</b>	<b>87</b>
<b>8.2.2 Charakterisierung Nickel-Wolfram im Vergleich zu Glanznickel.....</b>	<b>89</b>
<b>8.2.2.1 Ruhepotentiale Nickel-Wolfram.....</b>	<b>89</b>
<b>8.2.2.2 Stromdichte-Potentialkurven Nickel-Wolfram.....</b>	<b>90</b>
<b>8.2.2.3 Mikroskopie Nickel-Wolfram nach Stromdichte-Potentialkurven.....</b>	<b>91</b>
<b>8.2.2.4 Zusammenfassung Korrosion Nickel-Wolfram.....</b>	<b>93</b>
<b>8.2.3 Charakterisierung Zinn-Nickel im Vergleich zu Glanznickel.....</b>	<b>95</b>
<b>8.2.3.1 Ruhepotentiale Zinn-Nickel .....</b>	<b>95</b>
<b>8.2.3.2 Stromdichte-Potentialkurven von Zinn-Nickel .....</b>	<b>96</b>
<b>8.2.3.3 Mikroskopie nach SPK SnNi im Vergleich zu Glanznickel.....</b>	<b>97</b>
<b>8.2.3.4 Zusammenfassung Korrosion Zinn-Nickel.....</b>	<b>98</b>
<b>8.2.4 Auslagerungsversuch galvanisch abgeschiedenes Chrom .....</b>	<b>100</b>
<b>8.2.5 Auslagerungsversuche dekorativ verchromte Serienanbauteile .....</b>	<b>101</b>

<b>8.2.6 Auslagerungsversuche auf dem Prüfgelände/ Praxisversuche .....</b>	<b>101</b>
<b>8.2.7 Mikroskopie nach Auslagerungsversuch auf dem Prüfgelände .....</b>	<b>103</b>
<b>8.2.7.1 Mikroskopie nach NaCl Belastung auf dem Prüfgelände.....</b>	<b>103</b>
<b>8.2.7.2 Mikroskopie nach CaCl<sub>2</sub> Belastung auf dem Prüfgelände .....</b>	<b>104</b>
<b>8.2.7.3 Mikroskopie nach MgCl<sub>2</sub> Belastung auf dem Prüfgelände.....</b>	<b>106</b>
<b>8.3 Zusammenfassung der Auslagerungsversuche.....</b>	<b>109</b>
<b>9. Aktuelle Feldsituation .....</b>	<b>110</b>
<b>9.1 Aktuelle Feldsituation - Nickelkorrosion .....</b>	<b>110</b>
<b>9.2 Aktuelle Feldsituation - Chromkorrosion .....</b>	<b>111</b>
<b>9.3 Aktuelle Feldsituation – verschärfte Nickelkorrosion + Fremdpartikel .....</b>	<b>111</b>
<b>9.4 Aktuelle Feldsituation - Reinigungsfähigkeit .....</b>	<b>112</b>
<b>10. Korrelation aktuelle Korrosionstests, Elektrochemie und Praxisversuch .</b>	<b>113</b>
<b>11. Weiterentwicklung des Korrosionsschutzsystems .....</b>	<b>117</b>
<b>12. Zusammenfassung .....</b>	<b>121</b>
<b>13. Ausblick.....</b>	<b>123</b>
<b>14. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>124</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

Abkürzung	Bezeichnung
Abb.	Abbildung
ABS	Acrylnitril - Butadien - Styrol
ABS + PC	Acrylnitril - Butadien - Styrol + Polycarbonat Blend
hex	hexagonale Kristallstruktur
HG Ni	Halbglanznickel
HV	Härte Vickers
kfz	kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur
krz	kubisch raumzentrierte Kristallstruktur
M	Molarität
mc	mikrorissig (micro - cracked)
mp	mikroporig
MW	Mittelwert
NHE	Normalwasserstoffelektrode
PC + ABS	Polycarbonat + Acrylnitril - Butadien - Styrol Blend
PV	Prüfvorschrift
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
r. F.	relative Luftfeuchtigkeit
SPK	Stromdichte-Potential-Kurve
STEP-Test	Simultaneous Thickness and Electrode Potential Test
Tab.	Tabelle
TL	technische Lieferbedingungen
$C_0$	Konzentration des Mediums zu Beginn der Messung
$C_1$	Konzentration des Mediums am Ende der Messung
$m_0$	Gewicht des Mediums zu Beginn der Messung
$m_1$	Gewicht des Mediums am Ende der Messung
$V_0$	Volumen des Mediums zu Beginn der Messung
$V_1$	Volumen des Mediums am Ende der Messung

**Chemische Formelzeichen**

Formelzeichen	Bezeichnung
Ag/ AgCl	Silber/ Silberchloridelektrode
CaCl <sub>2</sub>	Calciumchlorid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
GI Ni	Glanznickel
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Borsäure
HGI Ni	Halbglanznickel
M	Molarität
MgCl <sub>2</sub>	Magnesiumchlorid
NaCl	Natriumchlorid
Ni	Nickel
NiCl <sub>2</sub>	Nickelchlorid
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
P	Phosphor
Sn	Zinn
W	Wolfram

**Symbole**

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$i_{\text{korr}}$	[mA/ cm <sup>2</sup> ]	Korrosionsstromdichte
$t$	[s]	Zeit
$E_r$	[mV]	Ruhepotential
$E_{\text{corr}}$	[mV]	Korrosionspotential
$E_{\text{krit}}$	[mV]	kritisches Korrosionspotential (Durchbruchpotential)
$E_R$	[mV]	Ruhepotential
$E_{\text{redox}}$	[mV]	Redoxpotential
$Q$	[C]	Ladung
$v$	[mV/ s]	Polarisationsgeschwindigkeit
$\vartheta$	[°C]	Temperatur
$\varphi$	[%]	relative Luftfeuchtigkeit
$\rho_0$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte des Mediums zu Beginn der Messung
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte von Wasser

## 1. Einleitung

Bereits seit den 1960er Jahren werden dekorativ verchromte Kunststoffanbauteile für das Exterieur an Automobilen eingesetzt [1]. Durch Galvanisieren lassen sich Eigenschaften der Metalle auf Kunststoffoberflächen übertragen. Diese sind dann optisch und haptisch wertig wie Metalle. Bei dekorativ verchromten Teilen wird sich das System der galvanischen Anode zum Schutz vor Korrosion zu Nutze gemacht. Bei dem in der Praxis verwendeten Schichtsystem laufen die Korrosionsreaktionen bei Kontakt mit einem leitfähigen Elektrolyten verdeckt im Glanznickel (Anode) unter dem mikrorissigen bzw. mikroporigen Chromüberzug (Kathode) ab, sodass Chrom an der Oberfläche die dekorative Funktion erfüllen kann. Seit dem Jahr 2003 sind in den Regionen um Moskau und Denver Schäden an dekorativ verchromten Bauteilen mit mikroporöser Struktur festgestellt worden. Diese Schädigungen treten in Form einer großflächigen wölkchenförmigen Chromauflösung mit Freilegung des darunter liegenden Nickels auf. Der daraus resultierende optische Schaden wurde vermehrt seit dem Einsatz der Streusalze Calcium- und Magnesiumchlorid festgestellt [2, 3]. Diese Streusalze erlauben es, die Fahrbahn auch bei weniger als  $-6^{\circ}\text{C}$  zuverlässig eisfrei zu halten und kommen in den letzten Jahren auch vermehrt in Deutschland zur Anwendung [4]. Eine Umstellung der betroffenen mikroporösen Systeme auf eine mikrorissige Struktur schaffte vorerst Abhilfe in Bezug auf großflächige Chromkorrosion. Das Problem in den betroffenen Märkten wurde gelöst, ohne aber den Schadensmechanismus der Chromkorrosion bei mikroporig verchromten Oberflächen geklärt zu haben. Warum kommt es nur sporadisch zu Feldschäden an mikroporig verchromten Bauteilen? Warum ist dieser Feldschaden aus Deutschland nicht bekannt, obwohl auch  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  als Feuchtsalzgemisch im Einsatz sind? Wie ist dieser Korrosionsschaden reproduzierbar im Labor und im Feldversuch nachstellbar?

Zur Beantwortung dieser Fragen muss immer beachtet werden, dass Korrosion eine Systemeigenschaft aus Werkstoff, Medium und Design ist. Diese drei Kerneigenschaften werden in dieser Arbeit betrachtet.

Weltweit variierende Einflussgrößen sind die vorherrschenden klimatischen Bedingungen und direkt damit verbundenen die ausgebrachten Streusalze. Diese

werden im Winter gegen Straßenvereisung und im Sommer gegen Staubentwicklung auf unbefestigten Straßen eingesetzt.

Die Einflussfaktoren Werkstoff und Design sind in dieser Arbeit in Form einer Testplatte des Fachverbandes Galvanisierte Kunststoffe als eine konstante Größe anzusehen. Zur Erforschung des Korrosionsphänomens dienten elektrochemische Messungen in Form von Ruhepotentialmessungen (OCP), Stromdichte-Potentialkurven (SPK) und galvanostatische Halteversuche. Die Messtemperatur betrug stets Raumtemperatur (RT 21°C +/- 2°C).

Die verbliebene variable Größe war das Streusalz, welches in reiner Form als NaCl, CaCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> unterschieden und in diversen Molaritäten für die elektrochemischen Messungen angemischt wurde.

Zur Absicherung der Laborergebnisse dienen Feldversuche, welche möglichst viele praktisch relevante Einflussfaktoren abdecken. Während des Zurücklegens von 100.000 km im 3-Schichtbetrieb in den Wintermonaten auf einem Prüfgelände wurden die dekorativen Testteile einmal wöchentlich mit den entsprechenden Salzen NaCl, CaCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> besprüht. Damit ist eine mögliche Abhängigkeit der entstandenen Versuchsergebnisse vom eingesetzten Medium Streusalz gewährleistet. Da nicht bekannt ist, wann ein Chromschaden in der Praxis auftritt, sind die vorliegenden Umweltbedingungen stundengenau auf dem Prüfgelände mit einer Wetterstation aufgezeichnet worden. Diese Daten wurden während der Prüfmonate Tag genau in ein Diagramm überführt, welches Datum, Temperatur und relative Feuchte darstellt.

## 2. Schadensfall

Diese Arbeit kam durch zuvor noch nicht bekannte Korrosionsschäden aus dem Feld zustande, welche weder genau erklärt noch reproduzierbar nachstellbar waren. Es handelt sich um dekorative Verchromung auf Kunststoffbauteilen für das Fahrzeugexterieur. Unter dem Chrom befinden sich drei Nickelüberzüge. Einer davon soll als galvanische Anode im Untergrund gezielt/ versteckt korrodieren. Der Schadensfall stellt sich so dar, dass oberflächlich der Chromüberzug lokal aufgelöst ist. Bei einer Feldreise stellte sich heraus, dass ausschließlich mikroporig verchromte Bauteile einen Chromkorrosionsschaden aufwiesen (siehe Außenmaske verchromtes Kühlerschutzgitter Abb. 1). Interessanterweise trat diese Korrosion bei den mikrorissig verchromten Mittellamellen nicht auf.

Untersuchungen im Labor zeigten eine Freilegung des unter dem Chromüberzug befindlichen Glanznickels, was augenscheinlich eine gelbliche Verfärbung der Bauteiloberfläche nach sich zog (vgl. Abb. 2, Abb. 3).

Sowohl EDX – Analysen als auch Querschliffe von schadhafte Bauteilstellen bestätigten das Fehlen des Chromüberzuges.



Abb. 1: Verchromtes Kühlerschutzgitter, Kühlergrill (mikroporig), Mittellamellen (mikrorissig), sichtbarer Chromschaden des mikroporigen Kühlergrills mit großflächiger Freilegung von Nickel in Form von gelblichen Korrosionsstellen über die gesamte Fläche, Mittellamellen mikrorissig i.O.

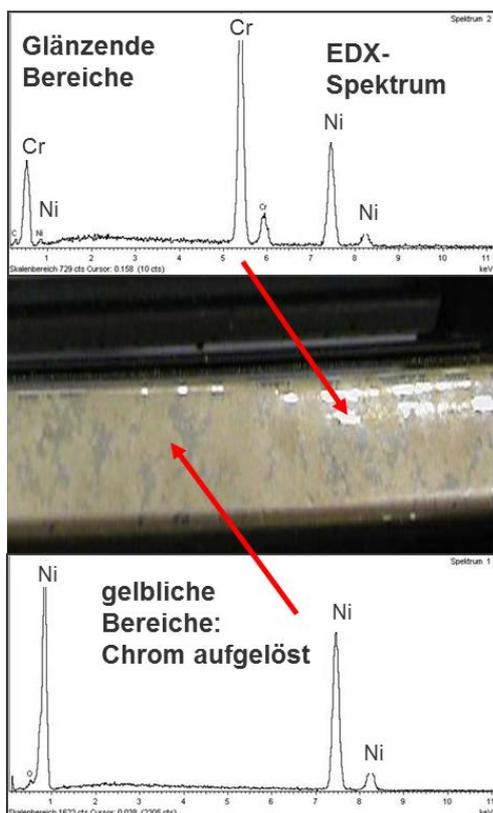


Abb. 2: EDX-Analyse mikroporig verchromtes Feldschadensteil  
gelbliche Bereiche = Nickeloberfläche, glänzende Bereiche = Chromoberfläche

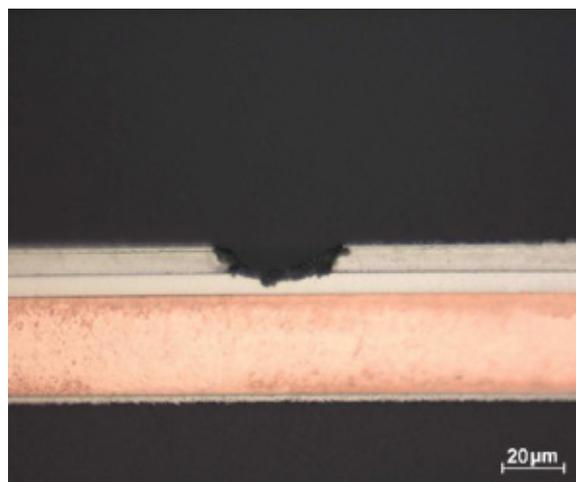


Abb. 3: Querschnitt eines gelblichen Bereiches aus Abb. 2 mikroporig verchromte Oberfläche mit Chromschaden, Korrosion fortgeschritten bis zum Halbglanznickel

Aus den Ergebnissen der Laborauswertungen erfolgte eine komplette Umstellung aller im Einsatz befindlichen verchromten Exterieurteile auf mikrorissige Verchromung, so wie es vom Zentralverband Oberflächentechnik in einem Statusbericht empfohlen wurde [5].

Nach dieser Maßnahme gab es keine Feldschäden mit Chromkorrosion mehr aus den zuvor auffälligen Gebieten der Welt. Trotz der Lösung der Feldbeanstandungen gab es einen Korrosionsmechanismus, der bisher bei dekorativer Verchromung unbekannt war und auch nicht befriedigend erklärt und reproduziert werden konnte.

## 2.1 Die Anforderungen an das Korrosionsschutzsystem Cr / Ni

Automobilkonzerne vertreiben Fahrzeuge weltweit. Deshalb unterliegen die Produkte sehr hohen Anforderungen [3]. Die Einsatzgebiete eines Volkswagens erstrecken sich vom Norden Skandinaviens mit sehr hohem Schnee- und Eisanteil und Temperaturen bis unter  $-40^{\circ}\text{C}$  über Mitteleuropa mit gemäßigttem Klima, Gebiete

nahe des Äquators mit sehr hoher Luftfeuchte und hohen Temperaturen bis hin zu den Wüstenstaaten, in denen tagsüber sehr hohe und nachts teilweise sehr tiefe Temperaturen bei geringer Luftfeuchte herrschen.

Dazu kommt die Beschaffenheit der weltweit sehr unterschiedlichen Infrastruktur. Fahrten im Schnee und auf Eis, Dauerfeuchte mit hoher Streusalzbelastung sowie unbefestigte Straßen mit hohem Steinschlaganteil bzw. abrasiver Sandeinwirkung sind die Anforderungen an aktuelle Fahrzeugmodelle.

Aus diesem Grund werden galvanisch verchromte Kunststoffbauteile vielen Laborprüfungen unterzogen, um die Robustheit nachzuweisen, in einem weltweiten Einsatz bestehen zu können.

### **3. Ziel der Arbeit**

In den Regionen um Moskau und Denver entstanden vermehrt Schadensfälle an dekorativ verchromten Bauteilen. Nach Begutachtung der Oberflächen konnte festgestellt werden, dass sich Chrom aufgelöst hatte und das darunter liegende Nickel offen lag. Dies führte zu einem dekorativen Schaden der Bauteiloberflächen. Bei der Begutachtung der Schäden im Feld zeigte sich, dass Bauteile mit mikrorissig verchromter Oberfläche augenscheinlich keinen optischen Schaden aufwiesen. Demgegenüber hatten mikroporig verchromte Bauteile große Oberflächendefekte. Eine Umstellung von mikroporig auf mikrorissige Verchromung brachte eine signifikante Verbesserung der Kundenzufriedenheit in den von Chromkorrosion betroffenen Gebieten. Wie zuvor beschrieben gibt es Schadensanalysen und Theorien, aber wie dieser Schadensmechanismus genau funktioniert, konnte bisher noch nicht abschließend geklärt werden. Weitere Feldanalysen in den Folgejahren zeigen in manchen Wintern Schadensfälle und in anderen Wintern blieben die mikroporig verchromten Oberflächen unauffällig.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Klärung des genauen Schadensmechanismus. Wie kann es trotz Vorhandensein einer galvanischen Anode, in diesem Falle Glanznickel, zur Korrosion von Chrom kommen?

Dazu ist es notwendig, die Systemeigenschaft Korrosion in ihre Bestandteile Werkstoff, Design und Medium zu zerlegen.

#### **Werkstoff**

Die Analysen der Schadensfälle zeigen sowohl Nickelkorrosion als auch Chromkorrosion ohne Nickelkorrosion auf den mikroskopischen Aufnahmen.

In dieser Arbeit soll mittels der elektrochemischen Messmethoden Ruhepotential, Stromdichte-Potentialkurve und galvanostatischer Halteversuch der grundlegende Mechanismus der Chromkorrosion an dekorativ verchromten Kunststoffanbauteilen erarbeitet werden. Dazu wird sowohl jeder einzelne Nickelüberzug als auch ein geschlossener Chromüberzug in praxisrelevanten Medien charakterisiert.

Mit diesem Wissen über das Korrosionsverhalten der einzelnen Überzüge sollte es dann möglich sein, den aus dem Feld bekannten Chromschaden reproduzierbar an Fahrzeugen und im Labor nachzustellen. Fahrzeugfeldversuche dienen der Absicherung der Theorie und der Laborergebnisse.

In diesen Feldversuchen sollen auch gleichzeitig verchromte Oberflächen getestet werden, die laut Untersuchungen der Galvanofachfirmen mit Nachpassivierungen bezüglich der Korrosionseigenschaften verbessert sind.

Weiterhin sollen die Feldversuche dazu dienen, die aus den sechswertigen Chrombädern hergestellten Oberflächen mit den aus dreiwertigen Chrombädern hergestellten Chromoberflächen zu vergleichen. Das ist aufgrund eines möglichen Chrom(VI) Verbotes für dekorative Anwendungen in der EU durch REACH notwendig. In Absprache mit Dr. Königshofen (Enthone, Langenfeld) soll eine gezielte Eingriffsmöglichkeit zur Systemoptimierung, d.h. Anpassung an weltweite Bedingungen gefunden werden.

### **Design**

Ein erstes Anzeichen auf Korrosionsreaktionen lieferte die Umstellung von mikroporiger (mp) auf mikrorissige (mc) Verchromung. Der genaue Aufbau der metallischen Überzüge mit den Diskontinuitäten mp und mc wird später im Kapitel 4.3. auf den Seiten 31 ff. erklärt.

Eine Änderung der Flächenverhältnisse von Anode zu Kathode in Verbindung mit einer höheren Chromüberzugsdicke beim mikrorissigen System beeinflusst die Korrosionsreaktionen derart, dass es in einem Fall zu Chromkorrosion kommt (mp) und im anderen Fall die dekorative Oberfläche augenscheinlich schadfrei bleibt (mc). Es soll geklärt werden, warum eine Umstellung von mikroporöser auf eine mikrorissige Struktur in den kritischen Märkten im Feld Abhilfe schafft.

### **Medium**

Des Weiteren ist es notwendig, die Einflussfaktoren zu identifizieren, durch welche die Nickel- bzw. Chromkorrosion in diesen bekannten Fällen ausgelöst wird. Dazu sollen Wetteraufzeichnungen in Verbindung mit der Ausbringung von Streusalzen im Straßenverkehr erfasst werden. Es soll herausgearbeitet werden, welche Streusalze einen Chromschaden herbeiführen können. Welche Umgebungsbedingungen sind dafür notwendig? Welche Tausalze werden in Deutschland gestreut? Ist ein Chromschaden auch in Mitteleuropa möglich? Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Einbaulage der dekorativen Bauteile. Wie korreliert der Verschmutzungsgrad der Anbauteile mit der Anbauhöhe? Wie ist der Einfluss des Kunden (Häufigkeit der Autowäschen) auf die Verunreinigung der dekorativen Anbauteile einzustufen?

## 4. Stand des Wissens

Ein verchromter Kunststoff ist ein komplexes Werkstoffsystem, welches optische und korrosionstechnische Anforderungen in der Praxis erfüllen muss. Galvanisierbare Kunststoffe werden gebeizt und mit Palladiumbekeimung elektrisch leitfähig gemacht. Nach einer chemischen Vernickelung folgt die galvanische Verkupferung, Vernickelung und Verchromung. Der Chromüberzug ist nicht geschlossen, sondern mikroporös oder mikrorissig. Kommt es zum Kontakt der Bauteiloberfläche mit korrosiven Medien, fungiert Nickel als Anode, welche unter dem Chrom korrodiert. Wie dieses Korrosionssystem genau funktionieren soll und dass dies in Ausnahmefällen nicht immer gelingt, soll nachfolgend beschrieben werden.

### 4.1. Werkstoffe

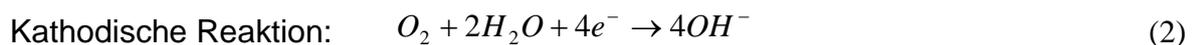
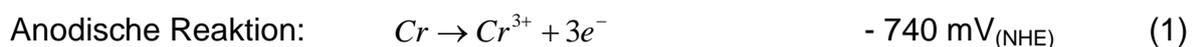
Um das Zusammenspiel der Metallüberzüge des aktiv korrodierenden Systems Nickel/Chrom zu charakterisieren, ist es unabdingbar, jeweils das Verhalten der Einzelwerkstoffe (auch unter Korrosionsbelastung) zu untersuchen und zu kennen.

#### 4.1.1. Chrom

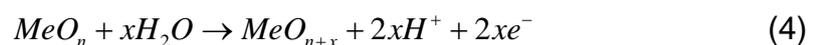
Galvanisch abgeschiedene ebene Chromoberflächen besitzen im sichtbaren Spektralbereich ein sehr hohes Reflexionsvermögen von 65 % und eine neutrale Farbe und sind als dünne Deckschicht glanzerhaltend. Weitere Eigenschaften sind eine hohe Härte (Mikro-Vickers-Härte nach elektrolytischer Abscheidung zwischen 450 HV und 900 HV) und eine hohe Verschleißbeständigkeit. Dies prädestiniert Chrom als dekorativen und Verschleißschutzüberzug [6, 7]

Galvanisch abgeschiedenes Chrom ist mit einer Bruchdehnung von weniger als 0,05 % sehr spröde [8]. Chrom wird meist aus einem Bad, welches 250 g/l bis 400 g/l Chromsäure und 2,5 g/l bis 4,0 g/l Schwefelsäure enthält, elektrolytisch abgeschieden. Aufgrund der geringen Stromausbeute wird dabei viel Wasserstoff in Form von Chromhydriden in den metallischen Überzug eingebaut. Diese können unter einer Volumenkontraktion von etwa 15 % zu  $\alpha$  – Chrom und Wasserstoff umgewandelt werden [7]. Wasserstoff im Gefüge beeinträchtigt sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch das Korrosionsverhalten. Dies gilt auch für reines Chrom. Galvanisch abgeschiedenes Chrom, welches mit Wasserstoff beladen war, ergab ein um 400 mV negativeres Potential gegenüber Proben ohne zusätzliche Wasserstoffbeladung [9, 10, 11].

Chrom ist im aktiven Zustand mit einem Normalpotential in 1 M seiner Metallionenlösung von rund  $-740 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  ein unedles Metall und deshalb sehr reaktionsfreudig [12]. Aus diesem Grund kommt es in der Natur nur in Verbindungen oder als passives Metall vor. Bei der Herstellung vom Chrom aus dem Chromerz ist ein hoher Energieaufwand erforderlich. Nach dem Naturgesetz der Energie-minimierung ist dadurch ein starkes Bestreben vorhanden, den thermodynamisch ungünstigen rein metallischen Zustand zu Gunsten eines Zustandes geringerer Energie einzunehmen. Das äußert sich in einem stark negativen Potential und der spontanen Ausbildung einer Passivschicht an der Atmosphäre. Bei Vorhandensein eines leitfähigen Elektrolyten gehen Chromionen in Lösung und es verbleiben Elektronen im Metallverbund (1), welche durch die kathodische Reaktion (2) verbraucht werden.



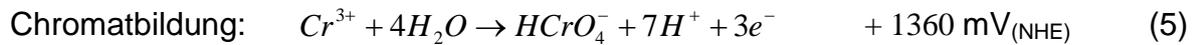
Durch die sehr hohe Affinität des Chroms zu Sauerstoff werden die Elektronen sofort unter Bildung einer Passivschicht verbraucht. Dieser Prozess kann mit folgenden verallgemeinerten Gleichungen beschrieben werden.



Die entstandene Passivschicht ist nur rund 50 Atomlagen dick, fest anhaftend und schützt das Metall vor weiterer Korrosion. Stellt sich eine Passivierung ein, sinkt die messbare Stromdichte  $i$  im Vergleich zur aktiven Auflösung um mehrere Dekaden signifikant ab. Eine passive Chromoberfläche ist charakterisiert durch ein elektrochemisch positives Potential von rund  $1360 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [12].

Die Umgebungsbedingungen sollten so gewählt sein, dass sich die schützende Passivschicht ständig neu bilden und sich so dauerhaft erhalten kann. Ändern sich die Umgebungsbedingungen derart, dass die Repassivierung erschwert oder behindert wird, erfolgt die aktive Auflösung des Chroms.

Passives Chrom löst sich erst bei einem sehr positiven Potential unter Chromatbildung auf (5).



### **Toxikologie von Chromverbindungen/ Verchromung aus dreiwertigen Bädern**

Metallisches Chrom kann sich sowohl dreiwertig als auch sechswertig auflösen. Es entstehen zwei stabile Oxidationsstufen. Nach langer Auslagerungszeit entsteht aus dem sechswertigen Zustand der stabilere dreiwertige Zustand, welcher aufgrund des geringsten Energieniveaus hauptsächlich in der Natur vorzufinden ist.

Die Cr(VI) Verbindungen werden laut gesetzlichen Regelungen, durch die IARC (International Agency for Research on Cancer) und REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), als toxisch und karzinogen klassifiziert und als bedenkliche Stoffe eingestuft. Rein metallisches Chrom ist von der Regulierung nicht betroffen, jedoch der bei galvanischer Abscheidung verwendete Elektrolyt. Derzeit werden laut Informationen des Zentralverbandes Oberflächentechnik 99% der verchromten Bauteile aus Cr(VI)-Elektrolyten abgeschieden. Aufgrund der aktuellen Diskussion eines zukünftigen Verbot chrom(VI)haltiger Galvanobäder rückt das Thema einer dreiwertigen Chromabscheidung in den Fokus. Problematisch stellt sich die Situation einer 100% Substitution der sechswertigen Chromabscheidung dar, weil Chromoberflächen aus einer dreiwertigen Abscheidung sowohl andere mechanische als auch optische Eigenschaften haben. Beispielsweise ist galvanisch abgeschiedenes Chrom aus einem dreiwertigen Chrombad kratzempfindlicher und hat je nach Komplexbildnern bzw. Legierungselementen und Abscheideparametern andere Farbwerte als Chrom aus einem sechswertigen Abscheideprozess. Auch die Korrosionseigenschaften ändern sich je nach eingestellten Abscheideparametern z.T. signifikant.

Die ersten Chromabscheideversuche wurden ca. 1845 mit Chrom(III)chloridlösungen durchgeführt. Heutzutage finden sowohl Elektrolyte auf Chrom(III)chlorid als auch auf Chrom(III)sulfat Basis Verwendung. Dreiwertiges Chrom liegt bis auf wenige Ausnahmen mit der Koordinationszahl sechs vor. Sechs Bindungspartner in einer oktaedrischen Form lassen ein vielfältiges chemisches Verhalten zu. Das hat die Bildung von vielen kinetisch sehr stabilen Komplexen zur Folge. Bis heute ist nicht

eindeutig geklärt, in welcher Form Cr(III)-verbindungen im Elektrolyten vorliegen. Laut Annahme von Distelrath-Lübeck liegt das Chrom in Form des Chrom(III)-hexaaquaions  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  vor, welches in Chrom(III)sulfat  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{SO}_4)^{2-}$ , sowie in Chrom(III)chlorid,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}^-$ , enthalten ist [13].

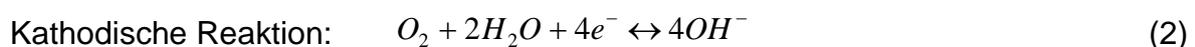
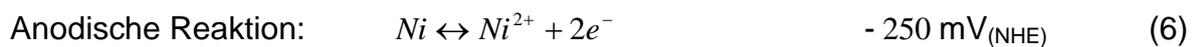
Bei der elektrochemischen Chromabscheidung aus einem dreiwertigen Chromelektrolyten kommt es an der Anode oft zur Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI). Eine Verunreinigung des Chrom(III)elektrolyts mit Chrom(VI) beeinträchtigt die galvanische Abscheidung. Abhilfe schafft ein halbdurchlässiges Diaphragma bzw. eine ionentauschende Membran, welche den Anolyten (Elektrolyt in Kontakt mit der Anode) vom Katholyten (Elektrolyt in Kontakt mit der Kathode) trennt. Bei der dekorativen Verchromung ist diese Methode aufgrund der großen Prozessbäder nicht vorteilhaft. Bei kommerziell erhältlichen dreiwertigen Chromelektrolyten kommen reduzierende Substanzen wie Eisen(II)sulfat oder Alkohole zum Einsatz, welche das an der Anode entstehende Cr(VI) wieder zu Cr(III) reduzieren. Weiterhin ist die Wahl des Anoden- bzw. Kathodenmaterials von entscheidender Bedeutung. Beim chloridischen Verfahren werden Graphit- und beim sulfatischen Verfahren Titanmischoxidanoden verwendet.

#### 4.1.2. Nickel

Nickel wird aus einem nickelchlorid-, nickelsulfat- und borsäurehaltigen Elektrolyten abgeschieden. Dies kann sowohl außenstromlos als auch elektrolytisch erfolgen [7, 14]. Nickelchlorid und Nickelsulfat dienen als Ionenquelle für die Abscheidung. Durch eine Konzentrationssteigerung dieser beiden Badbestandteile erhöht sich die Abscheiderate [7]. Galvanisch abgeschiedenes Nickel besitzt eine Härte zwischen 400 HV und 500 HV und eine Bruchdehnung zwischen etwa 1 % und 14 % [8, 15].

Nickelüberzüge können in lamellarer (Schichten) und kolumnarer (Säulen) Struktur auftreten. Schwefelfreie Halbglanznickelüberzüge besitzen eine kolumnare Struktur, haben ein elektrochemisch edleres Potential als Glanznickel und bilden dadurch die Korrosionsbarriere im Gesamtsystem Chrom/Nickel. Demgegenüber enthalten Glanznickelüberzüge Schwefel. Damit wird eine lamellare Struktur angestrebt, weil die Bildung hochglänzender Überzüge mit einem Verschwinden der ursprünglichen kolumnaren Struktur verbunden ist. Dadurch verringert sich im Gegenzug die Korrosionsbeständigkeit. Glanznickel ist in chloridischen Elektrolyten elektrochemisch unedler als Halbglanznickel und kann so beim Kontakt beider Überzüge

mit Chrom die Funktion der galvanischen Anode im Korrosionssystem Chrom/ Nickel erfüllen. Glanznickelüberzüge enthalten Glanzbildner wie Kobaltsalze oder Formaldehyde, welche die inneren Spannungen senken, die Korngröße verringern und die Härte steigern [7]. Nickel ist wie Chrom und Eisen ein passivierbares Metall [14, 16]. Bei zunehmender anodischer Oxidation bzw. bei Überschreitung einer maximalen Stromdichte wird eine Oxid- bzw. hydrierte Oxidschicht gebildet und die Korrosionsgeschwindigkeit nimmt ab [16]. Nach dem Gleichgewichtspotential-pH-Diagramm ist zu erwarten, dass in neutralen und alkalischen Medien mit einem pH-Wert von weniger als 10 eine Passivierung durch  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  und  $\text{Ni}(\text{OH})_2^-$  Oberflächendeckschichten eintritt. In sauren ( $< \text{pH } 4$ ) bzw. stark alkalischen ( $> \text{pH } 10$ ) Medien geht Nickel in Form von  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{HNiO}_2^-$  in Lösung [8]. In sauren Medien besteht die Passivschicht folglich aus Nickel-Oxyhydroxiden oder -Chloriden, in neutralen Medien aus Nickeloxid und in alkalischen Medien aus komplexen Nickel-Hydroxiden mit eingelagertem Nickeloxid. Unter Standardbedingungen wird Nickel bei einem Potential von  $-250 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  nach der Reaktionsgleichung (6) aufgelöst.



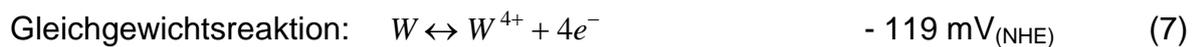
In schwach sauren Medien wird bei steigender Chlorid- bzw. Sulfatkonzentration die Passivität erschwert und die Korrosionsstromdichte am Freien Korrosionspotential erhöht. Bei einer sonst bei Nickel flächenhaft bekannten Korrosion kann unter diesen Bedingungen die Wahrscheinlichkeit der lokalen Korrosion vergrößert sein. Nickel bildet über einen großen pH-Wert Bereich in wässrigen Medien eine Passivschicht aus, welche aus einem Oxid- oder hydratisierten Oxidfilm besteht [7]. In verunreinigtem und sauerstoffhaltigem Wasser, in strömendem Meerwasser und in alkalischen, neutralen (z.B. Chloride, Sulfate, Nitrate) und einigen sauren Salzlösungen (z.B. Ammonium-, Zinkchlorid) ist es beständig [16]. In Calcium- und Magnesiumchloridlösungen zeichnet sich Nickel durch eine gute Korrosionsbeständigkeit aus, jedoch steigt die Abtragsrate mit steigendem Chloridgehalt, pH-Wert und in der Gegenwart von Oxidationsmitteln an [9, 7]. In hochmolaren bzw. gesättigten Calcium- und Magnesiumchloridlösungen kann Nickel passiviert werden [17]. In stark oxidierenden Salzen wie Eisen(III)-chlorid oder Kupfer(II)-chlorid ist Nickel nicht beständig [8, 16]. Unter atmosphärischen Bedingungen bildet Nickel in der Gegenwart von Schwefeldioxid eine matte Schicht aus basischen Sulfaten aus [16].

Wegen seiner vergleichsweise geringen Anlaufbeständigkeit in der Gegenwart von Schwefeldioxid über einer rel. Luftfeuchtigkeit von 70 % ist Nickel als dekorative Korrosionsschutzschicht ungeeignet [7, 8].

Die nachfolgend betrachteten Werkstoffe wurden als Legierungszusätze in galvanisch abgeschiedenen Nickelüberzügen betrachtet. Der Vollständigkeit halber werden die Eigenschaften der Grundmetalle nachfolgend ausführlich beschrieben, da diese entscheidend die Eigenschaften der daraus abgeschiedenen Legierungen beeinflussen.

#### 4.1.3. Wolfram

Unter Standardbedingungen wird das Refraktärmetall Wolfram bei einem Potential von  $-119 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  nach der Reaktionsgleichung (7) aufgelöst.

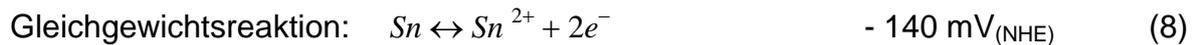


Die Kristalle des Wolfram(VI)chlorids sind in hydratisierter Form von dunkelblau-violetter Farbe [18]. Wolfram ist unter atmosphärischen Bedingungen beständig und bildet bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 60 % eine matte Deckschicht aus. Zudem verfügt Wolfram über eine gute Korrosionsbeständigkeit gegen anorganische Säuren bei Raumtemperatur (z.B. Salpetersäure, Salzsäure). Diese nimmt mit steigender Temperatur ab. Auch bei hohen Temperaturen ist eine gute Beständigkeit gegen Flusssäure ermittelt worden. Demgegenüber lösen Mischungen aus Flusssäure und Salpetersäure Wolfram sehr schnell auf. Wolfram verbleibt als komplexes Fluoridion in der Lösung. In alkalischen Lösungen ist Wolfram generell beständig [19, 20].

#### 4.1.4. Zinn

Hochreines Zinn ist allotrop und kommt als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zinn vor. Zwischen  $13,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zum Erreichen des Schmelzpunktes bei  $232 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ist  $\beta$ -Zinn in einer tetragonal raumzentrierten Gitterstruktur thermodynamisch stabil. Die irreversible Gitterumwandlung von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -Zinn (Zinnpest unterhalb  $13,2^{\circ}\text{C}$ ) lässt sich durch Legieren mit geringen Mengen Bismut, Blei oder Antimon unterbinden. Die meisten elektrolytisch hergestellten Zinnüberzüge weisen aufgrund von Verunreinigungen diese Gitterumwandlung nicht auf [21]. Zinn kann auf elektrolytischem Wege aus alkalischen vierwertigen Zinnsalzlösungen und aus sauren zweiwertigen sulfatischen, chloridischen

oder fluorobatischen Zinnsalzlösungen abgeschieden werden [22]. Die so entstandenen Zinnüberzüge sind sehr glatt und besitzen ein optisch gutes Erscheinungsbild. Ab einer Mindestschichtdicke von 30 µm gelten die Überzüge als porenfrei und geschlossen. In der Praxis werden Schichtdicken zwischen 12 µm und 50 µm aufgebracht [21]. Unter Standardbedingungen wird Zinn nach der Reaktionsgleichung (8) bei einem Potential von  $-140 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  aufgelöst.



Zinn besitzt in vielen Medien eine hohe Korrosionsbeständigkeit und bleibt in trockener Luft für viele Tage hochglänzend. An Atmosphäre bildet sich ein dünner SnO Oxidfilm, der in wenigen Stunden eine Dicke von 15 Å bis 20 Å erreicht. Bei Verletzungen der Passivschicht tritt Repassivierung ein. In Innenräumen kann Reinzinn nach ca. 100 Tagen matt anlaufen und einen schwach gelbgrauen Farbton annehmen [21]. In der Gegenwart geringer Konzentrationen Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid und anderen Säuren läuft Zinn nicht an. Chloride beschleunigen die Korrosion, sodass weiße Korrosionsprodukte gebildet werden, da Zinn(II)-chlorid in der Gegenwart von Wasser weiße bis farblose Kristalle ausbildet [18, 7]. In Luft, Wasser, Ammoniak und verdünnten organischen Säuren ist Zinn sehr gut beständig. Demgegenüber ist Zinn in sauren wässrigen Lösungen mit einem pH-Wert von weniger als 3 nicht beständig. Zinn kann in stark alkalischen Medien ab einem pH-Wert von 10 bis 12 unter der Bildung zwei- bzw. vierwertiger Zinnkomplexsalze (Stannite bzw. Stannate) gelöst werden [21]. In Meerwasser ist Zinn gut beständig, folglich kann für verdünnte Erdalkalichloridlösungen (z.B. Calciumchlorid) eine ausreichende Beständigkeit angenommen werden. Gegenüber 1 % Magnesiumchloridlösung ist Zinn bei Raumtemperatur beständig, jedoch sind bei höheren Temperaturen und Konzentrationen des Mediums wesentlich größere Massenverluste zu verzeichnen [9]. Bei hohen Konzentrationen und Temperaturen tritt flächige Auflösung auf. In verdünnten Calcium- und Magnesiumchloridlösungen ist eine geringe lokale Korrosion zu beobachten, welche mit steigender Konzentration der Salzlösungen zunimmt [23]. Auf der Zinnoberfläche treten bei lokaler Korrosion kleine schwarze Flecke („black spots“) auf, von welchen ein weiterer Korrosionsschaden ausgehen kann. Diese Schwarzfleckenkorrosion ist auf Schwachstellen in der Oxidschicht (Poren, Risse) zurückzuführen. An diesen Stellen im Oxidfilm wird

das Zinn am Poren- bzw. Rissgrund anodisch polarisiert, sodass sich  $\text{Sn}^{2+}$  Ionen bilden. Die  $\text{Sn}^{2+}$  Ionen gehen in diesen Lösungen mit den Anionen keine Verbindung ein. Sie unterwandern den Oxidfilm. An diesen Stellen tritt anschließend ein starkes und unregelmäßiges Wachstum der Oxidschicht auf. In Abweichung vom umgebenden Oxidfilm weist dieser lokal neben dem  $\text{SnO}$  noch ca. 20 %  $\text{SnO}_2$  auf. Der Schwarzfleckbildung kann durch kathodische Polarisation oder durch eine Chromatbehandlung vorgebeugt werden [8]. In chloridhaltigen Lösungen unterhalb pH 2,3 und über pH 10,5 wird Zinn gelöst [24]. Aufgrund der guten Korrosionsbeständigkeit und Humanverträglichkeit eignet sich Zinn in weitem Umfang für die Lebens- und Genussmittelindustrie [6]. Tab. 1 zeigt eine Auswahl relevanter Werkstoffeigenschaften der galvanisch abgeschiedenen Metalle Chrom, Nickel und Zinn.

**Tab. 1:** Werkstoffeigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Chrom, Nickel und Zinn [25]

<b>Eigenschaften</b>	<b>Chrom</b>	<b>Nickel</b>	<b>Zinn</b>
<b>Härte</b>	450 - 900 HV	400 – 500 HV	-
<b>Bruchdehnung [%]</b>	< 0,05 %	1 – 14 %	-
<b>Anlaufbeständigkeit (Atmosphäre)</b>	sehr gut	Mäßig bis gut	sehr gut
<b>Oberfläche</b>	glanzerhaltend (bis 2µm)	matt bis glänzend	glänzend
<b>Eigen-spannungen</b>	Zugspannungen	abhängig von Zusätzen	Zugspannungen
<b>Sonstiges</b>	geringe Benetzbarkeit	Variation der Eigenschaften durch Zusätze in weiten Grenzen möglich	„Black-Spot“ Korrosion unter Chloridbelastung

## **4.2. Eigenschaften/ Korrosionsverhalten galvanischer Nickellegierungen**

In der Fachliteratur wurde gezielt nach galvanisch abscheidbaren metallischen Überzügen gesucht, welche dem konventionellen dekorativen System Nickel/ Chrom in relevanten Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit, Härte, Farbe, Glanz sowie

Verschleiß- und Anlaufbeständigkeit gleich oder überlegen sein können. Das Ziel ist ein Eingriff in ein Jahrzehnte lang bewährtes Korrosionssystem. Dabei kann durchaus auch ein neues Korrosionsschutzsystem entwickelt werden, das den weltweiten Anforderungen entspricht. Dazu galt es, Kosten, Integration der modifizierten Überzüge bzw. Umstellung der bestehenden Fertigungsprozesse und mögliche Verbote durch REACh-Verordnungen zu berücksichtigen. In Absprache mit den Entwicklern und Anwendern der Galvanobranche verblieben als Legierungselemente Phosphor und Wolfram zur Nickelmodifikation, sowie als geschlossener dekorativer Überzug Zinn-Nickel-Legierungen. Die Eigenschaften dieser Legierungen werden nachfolgend erläutert, da diese bei einer Verwendung im Korrosionssystem Ni/ Cr eingebracht und berücksichtigt werden müssen, um negative Einflüsse auf das Gesamtsystem auszuschließen. Des Weiteren existieren aufgrund eines möglichen Verbotes von sechswertigen Verchromungsbädern durch REACh Abscheidungsverfahren aus dreiwertigen Chromelektrolyten, welche auf Sulfat- oder Chloridbasis funktionieren. Der so entstandene Chromüberzug ist im Gegensatz zu herkömmlichen sechswertigen Chrombädern als modifiziert zu betrachten, weil beispielsweise bei chloridischen Verfahren Eisen für die Abscheiderate sowie Stromausbeute benötigt wird. Dieses Eisen wird dann bei hellen chloridischen Chromüberzügen ( $L^* = 80$ ) mit 1-5% und bei dunkleren Chromüberzügen ( $L^* = 70$ ) mit 5-50% in das Chrom eingebaut, sodass chloridisch abgeschiedenes Chrom eher als Chrom-/ Eisenlegierung zu betrachten ist. Je mehr Eisen eingebaut wird, desto dunkler wird der Überzug. Die elektrochemische Abscheidung von Legierungen ist möglich, wenn die unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale der Legierungskomponenten kompensiert werden. Durch Bildung von Komplexen werden die Abscheidopotentiale der beteiligten Metalle einander angeglichen, bis gleiche Abscheideraten erreicht sind (thermodynamische Herangehensweise). Die zweite Möglichkeit zur Kontrolle der Legierungszusammensetzung besteht darin, die Diffusionsraten der beiden Komponenten durch Veränderung der Stoffkonzentrationen zu begrenzen (kinetische Herangehensweise) [22]. Die Zusammensetzung des Legierungsüberzuges ist abhängig von der Potentialdifferenz der Komponenten und der relativen Konzentration der Metalle in der Lösung. Die Abscheidopotentiale können selbst durch Polarisierung beeinflusst werden. Da die Polarisierung von der Stromdichte abhängig ist, hat die Stromdichte einen direkten Einfluss auf die Legierungszusammensetzung [14]. Es entstehen unter diesen Betriebsbedingungen

Legierungen in Form von Mischkristallen oder intermetallischen Phasen. Aus der unterschiedlichen Kristallisationsart und Kristallisationstemperatur ergeben sich Eigenschaften, welche bei gleicher Zusammensetzung von denen der metallurgisch erschmolzenen Legierungen abweichen können [15].

#### 4.2.1. Nickel - Phosphor

Nickelüberzüge lassen sich mit Phosphorgehalten zwischen 3 % und 14 % von matt bis glänzend abscheiden [15]. Phosphor wird in der Nickelmatrix als intermetallische Phase  $\text{Ni}_3\text{P}$  eingeschlossen. Die Größe der  $\text{Ni}_3\text{P}$  Kristalle liegt durchschnittlich zwischen 20 Å und 60 Å [14]. Die Struktur ist feinkristallin bis röntgenamorph und das Gefüge unorientiert. Überzüge mit mehr als 8,5 % Phosphor in ihrer Mikrostruktur sind amorph. Überzüge mit geringeren Phosphorgehalten sind mikrokristallin. Die Härte der Nickel-Phosphor-Überzüge hängt vom Phosphorgehalt ab. Phosphorarme Überzüge haben (3 % bis 9 % P) eine Härte von 600 HV bis 700 HV und phosphorreiche (10 % bis 12 % P) eine Härte von etwa 450 HV bis 550 HV. Die Bruchdehnung von Nickel-Phosphor-Überzügen liegt zwischen 0,01 % und 1,18 %. Die inneren Spannungen sind abhängig vom Phosphorgehalt. Ausgehend von etwa 35 N/mm<sup>2</sup> bei 6 % Phosphor sind es etwa - 20 N/mm<sup>2</sup> bei 13 % Phosphor. Sowohl die Korrosionsbeständigkeit als auch die chemische Beständigkeit von porenfreien Nickel-Phosphor-Überzügen ist hervorragend. Ausgenommen sind oxidierende Säuren und hochkonzentrierte Mineralsäuren. Die gute Korrosionsbeständigkeit der Überzüge mit mehr als 8,5 % Phosphor beruht auf der Ausbildung einer Passivschicht und der amorphen Struktur, welche frei von Inhomogenitäten ist. Mechanische Eigenschaften wie hohe Zugeigenspannungen und eine geringe Duktilität können die Korrosionsbeständigkeit verringern. Korrosionsprüfungen haben gezeigt, dass Überzüge mit einer Bruchdehnung von mehr als 1,5 % im Allgemeinen einen guten Korrosionsschutz bieten. Die Zugabe von Phosphor in den Abscheideelektrolyten ist unkompliziert in den Fertigungsprozess integrierbar, sodass eine Überzugsubstitution oder zusätzliche Implementierung einer geeigneten Nickel-Phosphor-Legierung das Korrosionsverhalten des Schichtsystems verbessern kann. Die möglichen Kosten halten sich in Grenzen, da NiP Bäder bereits für die Elektronikbranche Verwendung finden. Durch eine Umstellung von mc-Verchromung auf mp-Verchromung können die Heißspülen am Ende der Produktionskette entfallen. Dieser Platz kann dann für NiP Bäder verwendet werden, sodass auch bei einer Umstellung kein weiterer Produktionsraum benötigt wird.

#### 4.2.2. Nickel – Wolfram

Die galvanische Abscheidung kann als Wolfram-Antimon-Legierung aus einem Wolframat + Antimonsäurebad erfolgen. Wolfram-Eisen-Legierungen können aus Wolframat + Eisencyanidbädern abgeschieden werden. Häufig werden saure fluoridische Bäder mit einer geringen Menge Natriumwolframat angewandt. Der Wolframgehalt im metallischen Überzug ist von der Wolframatkonzentration im Elektrolyten abhängig und nimmt mit steigender Konzentration zu. Im Allgemeinen wächst der Wolframgehalt im Überzug mit steigender Stromdichte bei der Abscheidung. Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die elektrolytische Abscheidung. So wird durch eine Erhöhung der Badtemperatur die Stromausbeute verbessert und der Wolframgehalt im Überzug vergrößert. Galvanisch abgeschiedene Wolframüberzüge verfügen über eine laminare Struktur und eine hohe Härte von 350 HV bis 700 HV, die durch eine Wärmebehandlung weiter gesteigert werden kann. Polierte galvanische Nickel-Wolfram-Legierungen besitzen eine gerichtete Reflexion von 60 %, welche der von galvanischen Nickelüberzügen sehr ähnlich ist. Nickel-Wolfram-Legierungen mit mehr als 5 % W gelten als spröde, sodass geschlossene, rissfreie Überzüge nur bei vergleichsweise geringen Schichtdicken realisierbar sind [23]. Nickel-Wolfram-Legierungen haben gegenüber Nickel eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegen nichtoxidierende Säuren und lokale Korrosion [21]. Sie sind beständig in Salpetersäure, jedoch nicht in Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniumchlorid und Ammoniumhydroxid [22]. Durch Legieren von Nickel mit Wolfram wird die Korrosionsbeständigkeit verbessert. Weiterhin ist Wolfram toxisch unbedenklich, sodass ein modifiziertes Schichtsystem für die Anwendung auch im Interieur geeignet sein kann, sofern ein Hautkontakt unkritisch ist.

#### 4.2.3. Zinn – Nickel

Glänzende Zinnüberzüge mit 18 % bis 25 % Nickel (Sn-Ni) können aus einem cyanidischen Zinnbad oder aus einem Pyrophosphatbad abgeschieden werden [21]. Die Normalpotentiale für Zinn und Nickel in Form ihrer nicht komplexierten Ionen betragen  $-140 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  bzw.  $-250 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  und unterscheiden sich nur geringfügig. Aufgrund dessen ist eine Legierungsabscheidung möglich. Die Mitabscheidung von Nickel aus sauren Elektrolyten erfolgt nur dann, wenn die Nickelkonzentration ein Vielfaches der Zinnkonzentration beträgt. So haben bereits geringe Veränderungen des Zinngehaltes eine signifikante Verschiebung der Legierungszusammensetzung

zur Folge. Die Abscheidung von Zinn ist aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung des Metalls in stark sauren Elektrolyten (pH 0) mit einer nahezu idealen Stromdichte d.h. maximalen Stromausbeute möglich. Eine Nickelabscheidung erfolgt aus sauren Elektrolyten bei etwas höheren pH-Werten als bei Zinn. Ein Elektrolyt zur Nickel-Zinn Abscheidung muss daher Komplexbildner enthalten, die es erlauben, den pH-Wert in den für die Nickelabscheidung notwendigen Bereich zu verschieben, ohne dass Zinnhydroxid ausfällt. Ein typisches Bad für Sn-Ni Legierungen setzt sich aus Nickelchlorid, Zinn(II)-chlorid, Ammoniumbifluorid und Natriumfluorid zusammen [26]. Das Bad enthält Nickel als einfaches Ion und Zinn als ein durch Fluor komplexes Ion. Fluor überführt Zinn im Bad in ein komplexes Ion. Glänzende Überzüge sind abscheidbar [20]. Neben dem Chlorid-Fluorid-Elektrolyten werden ein Pyrophosphatelektrolyt und ein salzsaurer Elektrolyt verwendet [26]. Die Eigenschaften des Überzuges werden durch die intermetallische Verbindung NiSn mit etwa 65 % Zinn dominiert. Die intermetallische Phase ist metastabil und kann nicht auf schmelzmetallurgischem Wege erzeugt werden [21]. Die galvanische Sn-Ni Legierung unterscheidet sich in der Struktur von der schmelz-metallurgischen Legierung. Der Gleichgewichtszustand einer Legierung zwischen 60 % und 70 % enthält eine Mischung aus zwei Phasen, mit einer  $\gamma$ -Phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  (hexagonale Struktur) und einer  $\delta$ -Phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (monokline Struktur) [26]. Der metallische Überzug ist hart (650 HV – 750 HV), glänzend, in vielen Medien korrosions- und anlaufbeständig und hat eine gute Verschleißbeständigkeit [21, 26]. Die Farbe der Sn-Ni Überzüge liegt zwischen der von Nickel und hochlegiertem Cr-Ni Stahl [8]. Die Härte eines galvanisch erzeugten Überzuges korreliert aufgrund innerer Spannungen und Sprödigkeit nicht mit der Verschleißbeständigkeit. Verglichen mit Glanznickel (560 HV) hat ein Sn-Ni Überzug aufgrund hoher innerer Spannungen eine 4 bis 5-fach höhere Abriebfestigkeit. Wegen innerer Zugspannungen und Sprödigkeit neigen diese Überzüge zu Rissbildung. Elektrolytzusätze sollen insbesondere die inneren Spannungen vermindern [26, 27]. Die Rissbildung kann durch darunter befindliche Kupfer- oder Nickelüberzüge vermindert werden [8]. Sn-Ni Legierungen weisen eine höhere Korrosionsbeständigkeit als die einzelnen Metalle Sn und Ni auf [8, 20, 21]. Der Sn-Ni Überzug besitzt unter atmosphärischen Bedingungen und in vielen Medien eine hohe Korrosionsbeständigkeit [14]. Untersuchungen haben gezeigt, dass Sn-Ni Überzüge durch  $\text{SO}_2$ - oder  $\text{H}_2\text{S}$ -haltige Atmosphäre unbeeinflusst bleiben und eine gute Korrosionsbeständigkeit in Säuren, Alkalien und neutralen Salzlösungen

besitzen. Dieses Verhalten beruht auf der Bildung einer an der Atmosphäre gebildeten Passivschicht [21]. Diese nichtleitende Passivschicht der intermetallischen NiSn-Phase und die hohe Härte des Überzuges ergeben einen hohen Durchgangswiderstand. Bekannt ist, dass sich Zinn nach der elektrolytischen Abscheidung von Sn-Ni Überzügen an der Oberfläche anreichert, jedoch ist keine zufriedenstellende Theorie vorhanden, die das Korrosionsverhalten von Sn-Ni Überzügen beschreibt. Sn-Ni Legierungen eignen sich wegen ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit als dekorative Überzüge im Interieur, wenn sie auf polierten oder elektrolytisch eingeebneten Überzügen abgeschieden werden. Gegenüber der Verchromung weist der Sn-Ni Elektrolyt eine bessere Streufähigkeit auf, sodass auch kompliziert geformte Teile mit Sn-Ni Legierungen beschichtet werden können [26]. Die Anlaufbeständigkeit der Zinn-Nickel-Legierung ist schlechter als die von Chrom. Matte Filme können leicht entfernt werden. Britton et al. haben das Korrosionsverhalten von Sn-Ni Überzügen und konventionellen Ni-Cr Überzügen unter atmosphärischen Bedingungen untersucht und herausgefunden, dass Sn-Ni Legierungen in der Lage sind, ihren Glanz bei dauerhafter Bewitterung ebenso gut zu erhalten, wie die konventionellen Ni-Cr Überzüge. Unter maritimen Bedingungen sind beide Systeme gleichwertig, im Industrieklima ist der Sn-Ni Überzug dem Ni-Cr System überlegen [8, 19, 24]

**Tab. 2:** Werkstoffeigenschaften der Legierungsüberzüge Ni-P, Ni-W und Sn-Ni [25]

Eigenschaften	Nickel-Phosphor	Nickel-Wolfram	Zinn-Nickel
Härte	450 – 750 HV	350 – 750 HV	650 – 750 HV
Bruchdehnung [%]	0,01 – 1,18 %	Gering	Sehr gering
Anlaufbeständigkeit (Atmosphäre)	mäßig bis gut	Gut	Sehr gut
Oberfläche	matt bis glänzend	Matt bis glänzend	glanzerhaltend
Eigen- spannungen	Druck- bis Zugspannungen in Abhängigkeit von Phosphorgehalt	Zugsspannungen	Zugspannungen
Zusammen- setzung	3 - 14 % P	30 – 50 % W	18 – 25 % Ni
Sonstiges	Struktur in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt feinkristallin bis amorph	Mit steigendem Legierungsgehalt nimmt die Sprödigkeit zu	Eigenschaften werden von der Intermetallischen Phase NiSn dominiert

### 4.3. Design/ Korrosionssystem aus mehreren Metallüberzügen

#### Aufbau und Wirkungsweise der Metallüberzüge

Die dekorative Verchromung besteht aus einer Abfolge mehrerer galvanisch abgeschiedener Metallüberzüge (siehe Abb.4). Speziell beim Galvanisieren von Kunststoffen wird nach Beize, einer Leitfähigkeitsherstellung des Kunststoffes durch Metallbekeimung mit Palladium und einer chemischen Nickelabscheidung ein galvanischer Kupferüberzug aufgetragen. Dieser weiche Metallüberzug hat die Aufgabe, mechanische Eigenschaften zwischen Kunststoff und Metall auszugleichen. Darüber folgt ein Halbglanznickelüberzug, welcher elektrochemisch edel eingestellt ist, um bei Korrosionsvorgängen eine Barrierewirkung in der Tiefe zu haben. Das darüber liegende Glanznickel ist durch Schwefelzugaben elektrochemisch unedler als Halbglanznickel eingestellt. Wie der Name sagt, resultiert der Glanz dieses Multimetallwerkstoffes aus dem Glanznickel, weil durch Einebnung der Oberfläche aufgrund des Schwefelanteils das Reflektionsverhalten dieses Überzuges verbessert wird. Die darüber liegenden Überzüge sind glanzerhaltend. Im Korrosionsfall erfüllt Glanznickel aufgrund des elektrochemisch unedlen Charakters den Zweck einer galvanischen Anode.

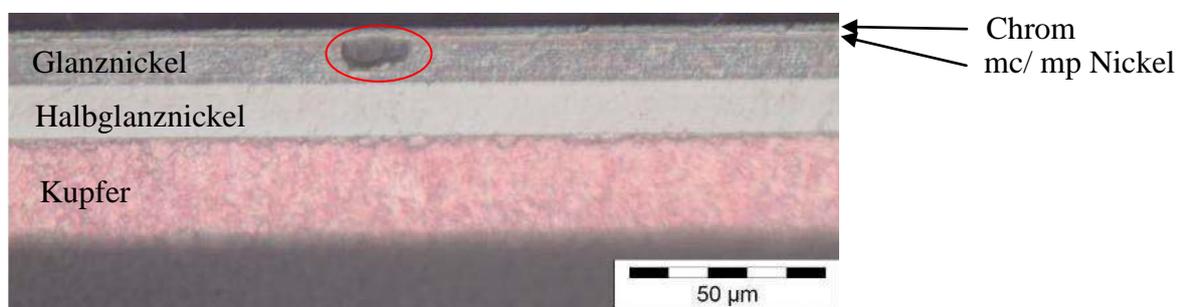


Abb. 4: Querschliff dekorative Verchromung mit Korrosion in Glanznickel

Eine Korrosion im Schichtsystem nach einem Salzsprühtest ist in der roten Ellipse (vgl. Abb. 4) dargestellt.

Die Korrosionsreaktion im Glanznickel ist nur möglich, weil darüber ein mikrodiskontinuierlicher Nickelüberzug abgeschieden wird. Dieser hat entweder ein Rissnetzwerk, welches durch Eigenspannungen erzeugt wird oder eine Porosität, die durch Einbringen von inerten Fremdpartikeln entsteht. Darüber folgt der Chromüberzug, welcher, geprägt durch das darunterliegende mikrodiskontinuierliche Nickel, entweder mikroporöser oder mikrorissiger Natur ist.

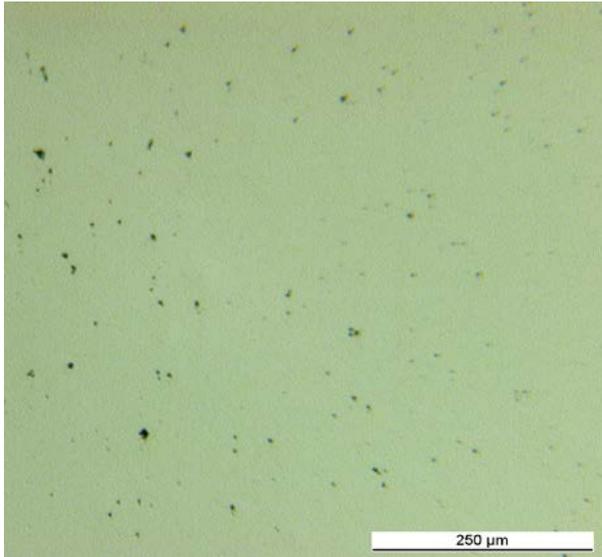


Abb. 5: Auflichtmikroskopaufnahme der Chromoberfläche mit vorhandenen Poren (mp), Draufsicht

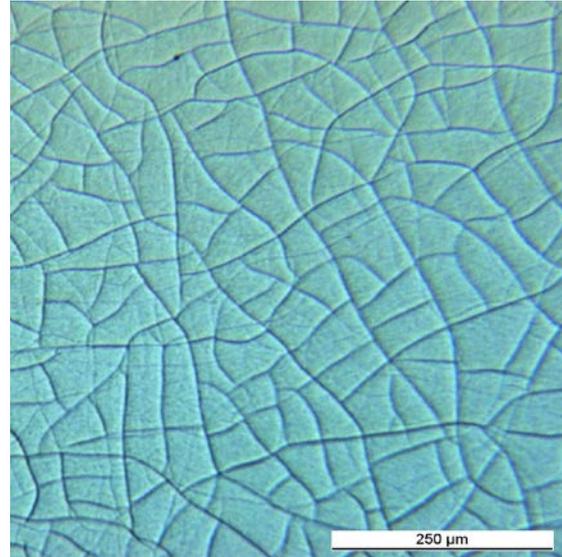


Abb. 6: Auflichtmikroskopaufnahme der Chromoberfläche mit vorhandenen Rissen (mc), Draufsicht

Durch die eingebrachten Mikrodiskontinuitäten (Abb. 5, Abb. 6) ist ein Elektrolytdurchtritt bis zur galvanischen Anode Glanznickel möglich. Der Korrosionsmechanismus wird im folgenden Kapitel erläutert.

### **Entstehung der heutigen dekorativen Verchromung**

Die dekorative Verchromung als ein technischer Prozess ist über Jahrzehnte gewachsen und unterlag einer stetigen Weiterentwicklung. Beispielsweise konnten früher notwendige, zeitaufwendige und teure Zwischenpolierschritte bei den einzelnen Metallisierungsstufen durch verbesserte Glanzelektrolyte entfallen.

Auf Grund der hohen Sprödigkeit von Chromüberzügen gestaltete es sich schwierig, geschlossenes Chrom auf Glanznickel abzuscheiden, um sehr gute Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. Es entstanden sowohl bei der Chromabscheidung selbst als auch bei Montage und Nutzung der verchromten Bauteile undefinierte Fehlstellen im Chrom. Durch diese lokalen Defekte gelangten Elektrolyte bis zum Nickel, welches sich dadurch auflöste. Nohse [28] und Buss [29] dokumentierten um 1960 Korrosionserscheinungen an dekorativ verchromten Metallteilen. Durch systematische Auswertung von Schadensfällen bzw. von Kurzzeit- und Bewitterungsprüfungen kamen sie zu der Erkenntnis, Korrosion durch definiert hergestellte Poren bzw. Risse gezielt zuzulassen. Weitergehende Untersuchungen von Nohse (Deutschland) und Saur (USA) wurden von Fischer zusammengefasst [30]. Die Arbeiten beider beschreiben die Korrosion des Nickels unter dem Chrom in

Abhängigkeit von der freiliegenden Nickeloberfläche. Kunze beschreibt den Einfluss des Flächenverhältnisses Kathode/ Anode bei einem Chromüberzug üblicher Art (vereinzelte Risse) und einem mikrorissigen Chromüberzug (viele mikroskopisch kleine Risse) [8], vgl. Abb. 7.

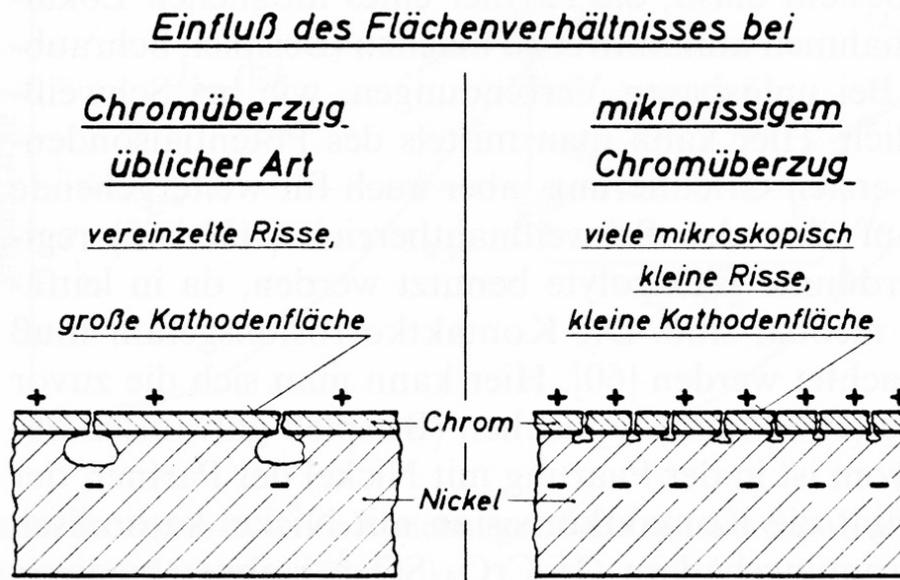


Abb. 7: Schematische Darstellung einer „üblichen“ und einer mikrorissigen Chromoberfläche [8]

Kunze gibt an, dass wegen der ausgeprägten Passivität des Chroms bei einer Paarung mit Nickel die Kontaktkorrosion kathodisch kontrolliert wird. Aus den Verchromungsbädern abgeschiedenes Chrom hat trotz hoher Zugeigenspannungen wenig Risse. Dadurch entsteht eine große Kathodenfläche (Chrom). Dort, wo Risse bis zum darunter liegenden Nickel reichen, entstehen kleine Anodenflächen, sodass sich bei der Verbindung beider Metalle durch einen leitfähigen Elektrolyten diese kleinen Anodenflächen verstärkt auflösen. Zur Verbesserung des Verhältnisses von Kathoden- zu Anodenfläche wurde in Europa die mikrorissige Abscheidung entwickelt [8].

Es entsteht auf der gesamten Bauteiloberfläche ein Rissnetzwerk (Abb. 7, Abb. 8).

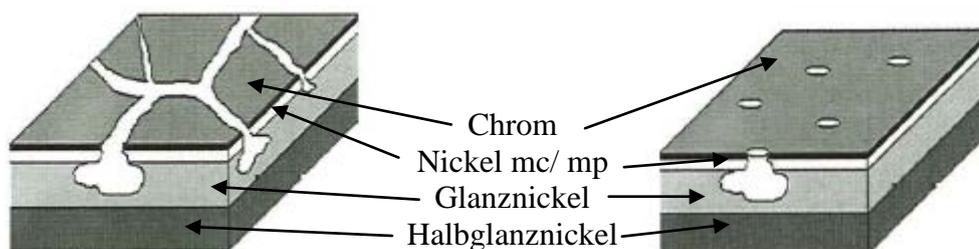


Abb. 8: Schematische Darstellung mikrorissige (mc) und mikroporige (mp) Oberfläche [31]

Eine Parallelentwicklung des Überzugsystems ist die mikroporige Verchromung, welche bis Anfang 2000 vorwiegend in den USA und Asien verbreitet wurde. Sie erspart im Galvanisierprozess aufgrund geringerer Chromschichtdicke ein Chrombad und ein Spülbad. Zusätzlich entfällt die 60°C Heißspüle, welche nur bei mikrorissiger Verchromung zur Erzeugung der fein verteilten Mikrorissigkeit notwendig ist.

Das Verhältnis von Anoden- zu Kathodenfläche wird durch die Anzahl der Poren realisiert [31].

Die unterschiedlichen Oberflächencharakteristika beider Systeme (vgl. Abb. 7 und Abb. 8) entstehen durch das mikrodiskontinuierliche Nickel. Das Nickelbad mikrorissig (mc) ist chloridischer Natur. Durch den Galvanisiervorgang bewusst eingebrachte hohe Zugeigenspannungen verursachen das Entstehen der Risse in der dem Galvanisierprozess nachgelagerten Heißspüle.

Demgegenüber ähnelt der Grundelektrolyt des mikroporigen Nickelbades (mp) sehr dem Halbglanznickelbad. Er enthält zusätzlich Aluminiumoxidpartikel, welche beim Abscheiden des Nickels in die Oberfläche des Überzuges eingebaut werden. Dort, wo ein Partikel ist, entsteht eine Pore zum darunter liegenden Glanznickel.

Die mikrodiskontinuierlichen Nickelüberzüge dienen als Stützlage für das darüber abgeschiedene Chrom und geben diesem seine Oberflächenstruktur vor. Die entstandenen Fehlstellen verbinden beim Vorhandensein eines leitfähigen Elektrolyten das passive Chrom (Kathode) mit dem darunter liegenden Glanznickel (Abb. 7 und Abb. 8) [8].

#### **4.4. Medium, Vergleich der relevanten Salze NaCl, CaCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub>**

Salze erniedrigen den Gefrierpunkt von Wasser. Das wird sich im Straßenverkehr in den Winterperioden zu Nutze gemacht, um die Straßen eisfrei zu halten. Eis und Wasser befinden sich im Gleichgewicht zwischen den Aggregatzuständen fest und flüssig. Bei Außentemperaturen unter Null Grad Celsius ist immer etwas Wasser vorhanden. Wird Salz auf Eis gestreut, lösen sich die Salzionen in diesem Wasserfilm. Die entstandene Salzlösung besitzt einen niedrigeren Gefrierpunkt, wodurch das erneute Auskristallisieren des Wassers zu Eis verhindert wird. Das Eis löst sich vollständig auf, weil an der Grenzfläche Eis/ Salzlösung immer weiteres Eis schmilzt und das daraus entstandene Wasser durch das vorhandene gelöste Salz in Salzlösung umgewandelt wird. Da die Wirkung des vorwiegend verwendeten Natriumchlorids als Streusalz in der Praxis bis ca. -5°C begrenzt ist, wird in kälteren

Wetterperioden Calciumchlorid bzw. Magnesiumchlorid in flüssiger Form zugemischt. So genanntes Feuchtsalz FS 30 ist eine Mischung aus rieselfähigem Natrium- (70%) und flüssigem (Natrium-), Calcium- oder Magnesiumchlorid (30%). Es bewirkt eine Eisfreiheit der Straßen bis praktisch  $-15^{\circ}\text{C}$ . Da aber beispielsweise in Russland (Moskau) im Winter niedrigere Temperaturen als  $-15^{\circ}\text{C}$  herrschen, reicht das Feuchtsalz dort nicht aus. Hier wurde in den vergangenen Winterperioden reines Calciumchlorid in flüssiger Form mittels Tankwagen auf die Straßen gesprüht. Damit wird eine praktische Eisfreiheit bis unter  $-20^{\circ}\text{C}$  erreicht. In der Tabelle 3 sind einige Kennwerte natrium-, calcium- und magnesiumchloridhaltiger Medien aufgelistet.

Tabelle 3: Eigenschaften natrium-, calcium- und magnesiumchloridhaltiger Medien [9, 18, 32]

<b>Elektrolyt</b>	<b>Löslichkeit bei 20°C [g/l]</b>	<b>Temperatur des kryohydratischen Punktes [°C]</b>	<b>Deliqueszenzfeuchte bei 20°C [% r. F.]</b>
Natriumchlorid	358	-21	75,4
Magnesiumchlorid (Hexahydrat)	542	-34	33,3
Calciumchlorid (Hexahydrat)	740	-55	33,1

Die Deliqueszenzfeuchte charakterisiert das Phasengleichgewicht zwischen der kristallinen und der gelösten Form eines Salzes. Bei Standardbedingungen kristallisieren Calcium- und Magnesiumchlorid als Hexahydrate. Sie sind im Gegensatz zu Natriumchlorid, stark hygroskopisch und verbleiben daher über einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 30 % dauerfeucht. Aufgrund dessen wird Calciumchlorid sowohl als Trockenmittel für Gase und Flüssigkeiten als auch als Staubbindemittel im Berg- und Straßenbau eingesetzt [17].

Das Verhalten der Aufkonzentration der Medien wird also entscheidend durch die Auswahl des eingesetzten Streusalzes beeinflusst. Während Natriumchlorid gut abtrocknen kann, verbleiben mit Calcium- bzw. Magnesiumchlorid benetzte Oberflächen mit einem je nach Luftfeuchte konzentriertem Elektrolyten über einen langen Zeitraum dauerfeucht bedeckt, sodass fortlaufend Korrosionsvorgänge ablaufen können. Zur Auswirkung der unterschiedlichen Hygroskopie der Salze auf das Aufkonzentrationsverhalten wurde bereits eine Untersuchung durchgeführt,

welche die Literaturwerte bestätigt. Bei vierwöchiger Auslagerung von Salzlösungen auf Bauteilen, trocknete die Natriumchloridlösung unter definierten Bedingungen nach wenigen Tagen aus, wohingegen die mit Calciumchlorid versetzte Lösung stets dauerfeucht war und die Magnesiumchloridlösung einen kristallinen Film bildete, der die Bauteiloberfläche großflächig bedeckte [17].

Im Gegenteil zu Natriumchlorid sind Calcium- und Magnesiumchlorid zweiwertig, sodass aufgrund der höheren molaren Löslichkeit in wässrigen Lösungen mehr als die doppelte Chloridionenkonzentrationen erreicht werden kann. Infolge der höheren Löslichkeit, Wertigkeit, Hygroskopie und dem daraus resultierenden Aufkonzentrations- und Benetzungsverhalten (siehe S. 54 ff.) sind Calcium- und Magnesiumchlorid hinsichtlich der Korrosion kritischer als Natriumchlorid einzuschätzen.

Ursächlich hierfür ist der niedrige kryohydratische Punkt der Calcium- und Magnesiumchloridlösungen von  $-55^{\circ}\text{C}$  bzw.  $-34^{\circ}\text{C}$  gegenüber Natriumchlorid (vgl. Tab. 1). Zudem unterscheiden sich Calcium- und Magnesiumchlorid in ihrer höheren Löslichkeit von 6,5 M bzw. 5,7 M vom Natriumchlorid (4,5 M).

## **4.5. Qualitätssicherung im Labor und in der Praxis**

Zur qualitativen Überprüfung der Korrosionseigenschaften dienen eine Vielzahl von Prüfverfahren.

Zur qualitätstechnischen Überprüfung werden in der Automobilbranche Metallschichtdicken, Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Nickelüberzügen, Rissdichte, Porenanzahl, Haftfestigkeit des Überzugsystems, Kratzfestigkeit, Farbe, Fingerprint, Reinigungsverhalten, Klimawechselbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit untersucht. Ziel ist die Feststellung, ob eine Bauteiloberfläche den in den technischen Lieferbedingungen [3] festgelegten Anforderungen genügt.

### **4.5.1. Korrosionsprüfung im Labor**

#### **Schichtcharakterisierung/ Schichtdickenmessung (DIN EN ISO 2177)**

Zur Messung der Schichtdicke kommt das coulometrische Verfahren [33] durch anodisches Ablösen nach DIN EN ISO 2177: 2003 zur Anwendung. Dabei wird eine definierte Fläche der Überzüge unter Verwendung geeigneter Elektrolyte abgelöst. Das laut VW-TL528 vorgeschriebene Messgerät heißt Couloscop CMS Step der Firma Fischer.

<b>Chrom auf Nickel:</b>	Elektrolyt F1, Ablöseelektrolyt, wässrige Lösung, enthält 12 % Schwefelsäure
<b>Nickel auf Kupfer:</b>	Elektrolyt F6, Ablöseelektrolyt, wässrige Lösung, enthält 35 % Ammoniumnitrat und 4 % Ammoniumthiocyanat
<b>Kupfer auf Kunststoff:</b>	F4, Ablöseelektrolyt, wässrige Lösung, enthält 70 % Ammoniumnitrat

Eine Änderung der Spannung an der Messzelle zeigt die Vollständigkeit einer Schichtablösung an. Die Schichtdicke lässt sich aus der benötigten Elektrizitätsmenge in Coulomb ermitteln. Diese kann wiederum aus

- |  |   |                    |
|--|---|--------------------|
| a) Dauer des Ablösevorganges bei konstanter Stromdichte    | } | Ladung Q           |
| b) der über die Ablösezeit integrierten Elektrizitätsmenge |   |                    |
| c) Dichte des Werkstoffes                                  | } | Schichtdicke $S_D$ |
| d) abgelöste Fläche.                                       |   |                    |

errechnet werden.

Anforderung für verchromte Kunststoffanbauteile im Fahrzeugexterieur ist eine Chromschichtdicke von 0,3 bis 0,5  $\mu\text{m}$  (mikroporig) bzw.  $>0,8 \mu\text{m}$  (mikrorissig), eine Nickelschichtdicke von  $>16,5 \mu\text{m}$  (mikroporig und mikrorissig) und eine Kupferschichtdicke von  $>25 \mu\text{m}$  (mikroporig und mikrorissig).

### **Potentialdifferenz/ Schichtdicke von Nickelüberzügen [34]**

Der Korrosionsverlauf lässt sich in einem Step-Test nachempfinden. Die Nickelüberzüge, zwischen denen zueinander Potentialdifferenzen herrschen, werden nach der Entchromung des Bauteils der Reihe nach aufgelöst. Mit Hilfe des coulometrischen Messverfahrens (anodische Auflösung), können die Potentialdifferenzen und Schichtdicken der nacheinander folgenden Nickelüberzüge zueinander mit dem Messgerät Couloscop CMS Step gemessen und grafisch dargestellt werden (Abb. 9 und Abb. 10).

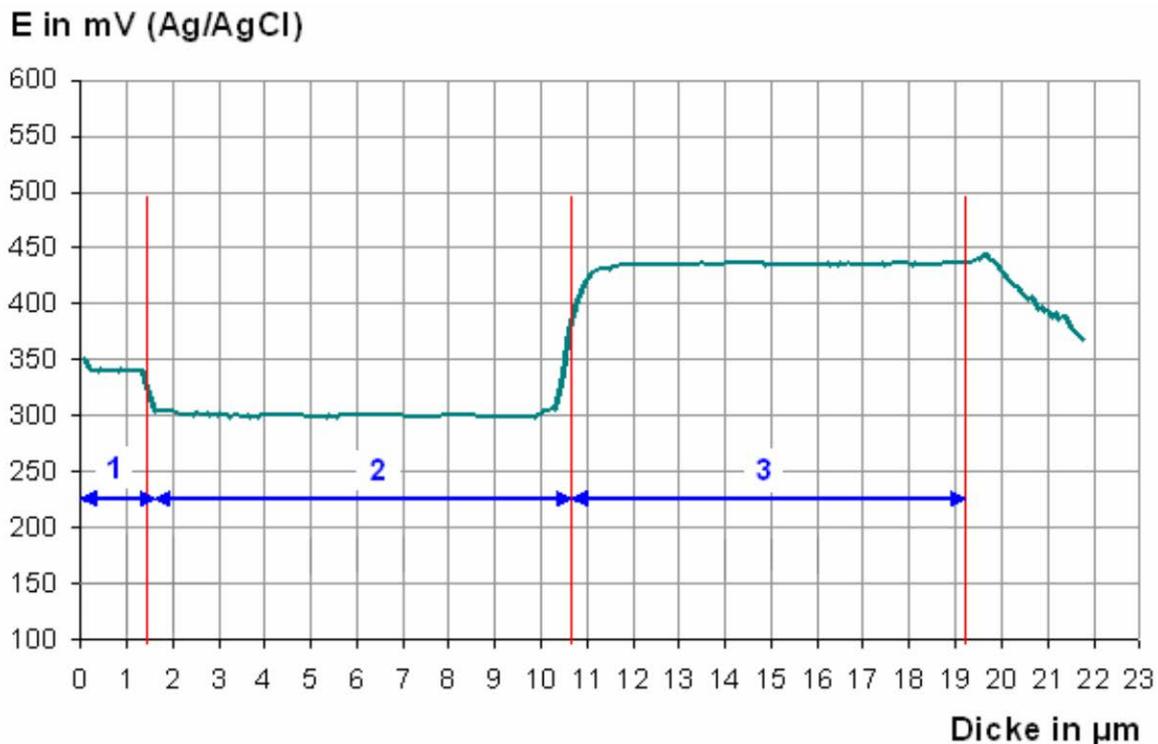


Abb. 9: Darstellung der Ergebnisse eines Step - Tests, Nickelschichtdicken eines mikroporig verchromten Kunststoffanbauteiles [34]  
 1: mikroporiges Nickel 1,6  $\mu\text{m}$ , 2: Glanznickel 9,1  $\mu\text{m}$ , 3: Halbglanznickel 8,5  $\mu\text{m}$

Die Unterscheidung der einzelnen Nickelüberzüge ist über die Potentialdifferenzen möglich. Die Sollvorgabe der TL528B ist eine Potentialdifferenz von  $> 100$  mV zwischen Halbglanznickel und Glanznickel und  $> 20$  mV zwischen mikroporigen Nickel und Glanznickel. Aus der benötigten Zeit einer Schichtablösung wird die jeweilige Schichtdicke errechnet. Mikroporiges Nickel soll  $> 1,5$   $\mu\text{m}$ , Glanznickel  $> 7,5$   $\mu\text{m}$  und Halbglanznickel  $> 7,5$   $\mu\text{m}$  sein.

Die Messung dieser Werte ist reproduzierbar möglich, da die Testbedingungen vorgeschrieben sind.

- Elektrolyt: F22, Fischer [enthält 25% Nickel(II)chlorid]
- Messfläche: 3,8  $\text{mm}^2$
- Strom: 6,2 mA

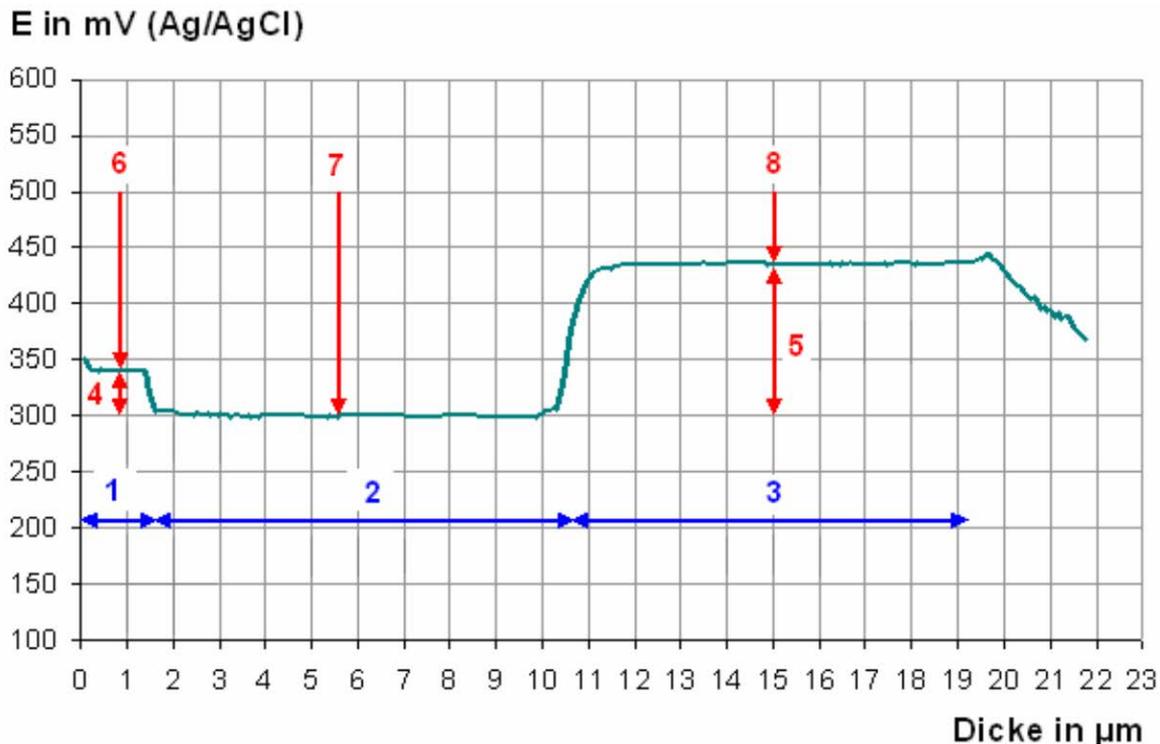


Abb. 10: Darstellung der Ergebnisse eines Step - Tests, Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Nickelüberzügen eines mikroporig verchromten Kunststoffanbauteiles [34]  
 1: mikroporiges Nickel, 2: Glanznickel, 3: Halbglanznickel, 4: 40 mV Differenz mikroporiges Nickel und Glanznickel, 5: 135 mV Differenz mikroporiges Nickel und Halbglanznickel, 6: 340 mV absolut, 7: 300 mV absolut, 8: 435 mV absolut

### Bestimmung der Mikroporendichte [35]

Die Poren auf Chromoberflächen sind zwar unter dem Mikroskop zu sehen, es lässt sich aber nicht feststellen, ob die Poren aktiv sind. Aktive Pore bedeutet, dass sie bis zum Glanznickel reicht. Um das zu überprüfen, können diese durch elektrolytische Abscheidung von Kupferkristallen markiert werden. Anschließend findet eine Auszählung der Poren bei 100facher Vergrößerung unter dem Mikroskop statt. Das Ergebnis der Zählung wird als Porendichte in Poren pro Quadratzentimeter angegeben. Alle Werte über 8000 Poren/  $\text{cm}^2$  gelten als in Ordnung.

### Bestimmung des Chromrissnetzes [36]

Nach einer Reinigung des Prüfteiltes mit Isopropanol wird die Oberfläche mit einer einhundertfachen Vergrößerung unter dem Auflichtmikroskop betrachtet. Wenn das Chromrissnetz zweifelsfrei zu erkennen ist, wird die Anzahl der Risse je cm mit den Messlinien im Okular oder mit einer kalibrierten Aufnahme ausgezählt.

Das Ergebnis ist die Anzahl der Risse, die durch die 1 cm Linie geschnitten werden. Weiterhin wird sowohl das Aussehen der Rissstruktur (z.B. unvollständig,

regelmäßig) als auch die Lage der untersuchten Bereiche angegeben. Laut Forderung [3] sind 250 bis 800 Risse pro cm in Ordnung.

### **Auslagerung - Sprühnebelprüfung DIN EN ISO 9227: 2006 [37]**

Diese Prüfungen werden in neutrale Salzsprühnebelprüfung (NSS), Essigsäure - Salzsprühnebelprüfung (AASS) und kupferbeschleunigte Essigsäure – Salzsprühnebelprüfung (CASS) unterschieden [37]. In der Qualitätssicherung der Volkswagen AG kommen die Varianten NSS und CASS zum Einsatz. Nach der Prüfung wird die Optik der Chromoberfläche bewertet. Die technische Liefervorschrift [3] fordert 480 h NSS und 48 h CASS ohne eine Veränderung der Bauteiloberfläche.

### **Prüfverfahren Beständigkeit gegen CaCl<sub>2</sub>-haltiges Streusalz**

Wesensmerkmal dieses Versuchs ist das Aufbringen einer zuvor hergestellten Paste aus Kaolin, Calciumchlorid und Deionat auf die verchromte Oberfläche. Dabei wird die Paste mit verschiedenen Kreisdurchmessern und damit auch Pastengewicht auf der Oberfläche verteilt. Anschließend wird die präparierte Probe entweder nach Verfahren A 168 h bei 23 +/- 2°C oder nach Verfahren B 48 h bei 60°C im Umluftwärmeschrank ausgelagert. Nach der Säuberung der Probe wird bewertet, ob eine Oberflächenveränderung eingetreten ist (Korrosion, Verfärbung, Vermattung, etc.). Dieses Prüfverfahren ist wegen mangelnder Reproduzierbarkeit nicht mehr im Einsatz. Die Norm wurde am 05.07.2009 zurückgezogen.

### **Modifizierter Klimawechseltest [38]**

Als Weiterentwicklung aus dem neutralen Salzsprühtest und dem Prüfverfahren für die Beständigkeit gegen calciumchloridhaltiges Streusalz entwickelte sich die PPV 4017, da es in der Praxis Schadensbilder gibt, die mit den bekannten Prüfungen nicht reproduzierbar dargestellt werden konnten. Für dekoratives Exterieur wird meist die Variante 2 für „stark belastete Außenbauteile, die auch mit Fremdpartikeln (z.B. Bremsstaub, Schwermetallpartikel mit Straßenstaub) beaufschlagt werden (z.B. Trittbrett, Schwellerverkleidungen, Zierleisten, Schriftzüge usw.)“, verwendet. Dazu wird ein selbst hergestellter Elektrolyt mit einer Sprühpistole fein auf der Bauteiloberfläche verteilt. Es wird aus den Bestandteilen 7,5 g Kaolin, 0,1 g Kupferpulver (Korngröße < 63 µm) und Eisenpulver (zur Analyse, Korngröße < 10 µm) ein Feststoff hergestellt. Weiterhin wird eine Salzlösung aus 12,5 ml

deionisiertem Wasser, 3 g Calciumchlorid-Dihydrat, 0,1 g Kupfer(II)-Nitrat-Trihydrat und 0,4 g Eisen(III)-Chlorid-Hexahydrat angemischt. Beide Bestandteile werden dann im Verhältnis Feststoff (Masse [g]): Salzlösung (Volumen [ml]) = 3 : 5 vermischt und mit einer Sprühpistole fein auf die Bauteiloberfläche aufgetragen. Ziel ist ein gut benetzender Film. Es erfolgen mehrere Zyklen Klimawechsel mit variierenden Temperaturen (22 - 50°C) und rel. Feuchten (48 - 98%).

#### **4.5.2. Korrosionsprüfung in der Praxis**

##### **Freibewitterung**

Bei Freibewitterungen werden definierte Proben an bestimmt gewählten Standorten ausgelagert. Dabei werden verschiedene Klimagebiete (gemäßigt, kalt, feuchtwarm, trocken) und Atmosphärentypen (Stadt, Land, Industrie, Meer) je nach Anwendungsgebiet der Bauteile ausgewählt. Die Faktoren auf die atmosphärische Korrosion sind Temperatur, Feuchtigkeit, feste Partikel und Schadstoffe. Eingeteilt wird je nach Belastung in Korrosionskategorien bzw. Expositionsklassen. Diese unterscheiden sich in Aufstellungskategorie (frei bewittert, im Freien überdacht, innen), Immissionskategorie (SO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>) und Klassifikation von Befeuchtungsdauern (Stunden/Jahr, Mikro-/Makroklima). Diese Versuche geben Aufschluss über die Korrosionsbeständigkeit des gewählten Werkstoffes unter natürlichen Standortbedingungen. Auch der Temperaturgradient zwischen Tag und Nacht ist von entscheidender Bedeutung, da der in der Luft enthaltene Wasserdampf nachts durch die geringeren Lufttemperaturen auf den Metalloberflächen kondensiert und sich ein leitfähiger Elektrolytfilm bilden kann.

##### **Fahrttests unter Korrosionsbedingungen**

Im Gegensatz zu einer statischen Auslagerung von Einzelteilen oder eines Gesamtfahrzeuges existieren dynamische Fahrversuche. In diesen wird ein Fahrzeug auf einem Prüfgelände von speziell geschultem Personal mit einem festgelegten Prüfplan bewegt. In diesen Prüfplänen werden je nach Fahrversuch Steinschläge, Salzwasserdurchfahrten, Klimakammeraufenthalte und Betätigung der einzelnen Fahrzeugkomponenten simuliert.

## 4.6. Korrosionsverhalten dekorativer Verchromungen

### 4.6.1. Mikrorissig verchromte Oberflächen

In Kapitel 4.3 wurde die theoretische Wirkungsweise des Multikorrosionssystems Ni/Cr erklärt. Im folgenden Abschnitt soll mit mikroskopischen Aufnahmen die Korrosion in der Praxis gezeigt werden, wie sich das Zusammenspiel der einzelnen Überzüge als Korrosionssystem unter korrosiver Belastung verhält.

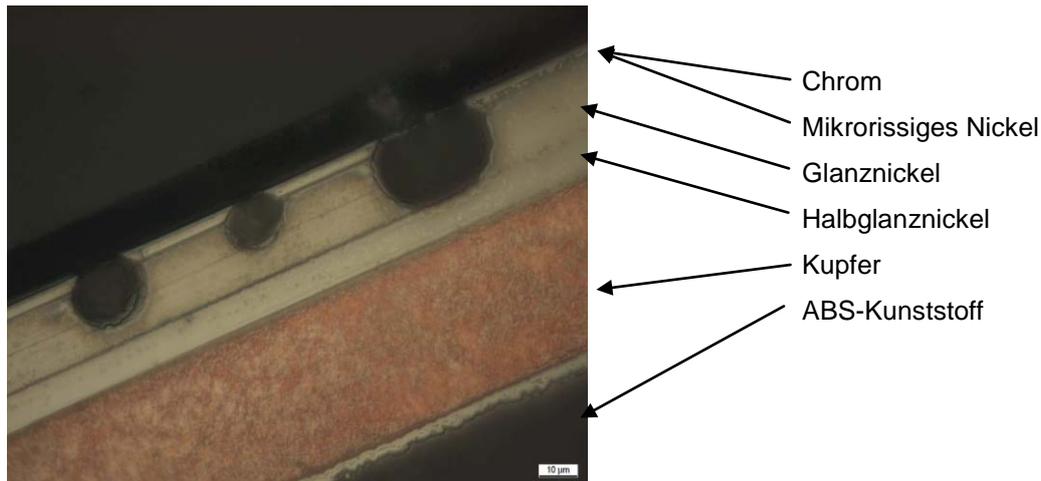


Abb. 11: Querschliff der einzelnen Überzüge auf einem ABS - Kunststoffsubstrat nach 96 h CASS, System mc [39]

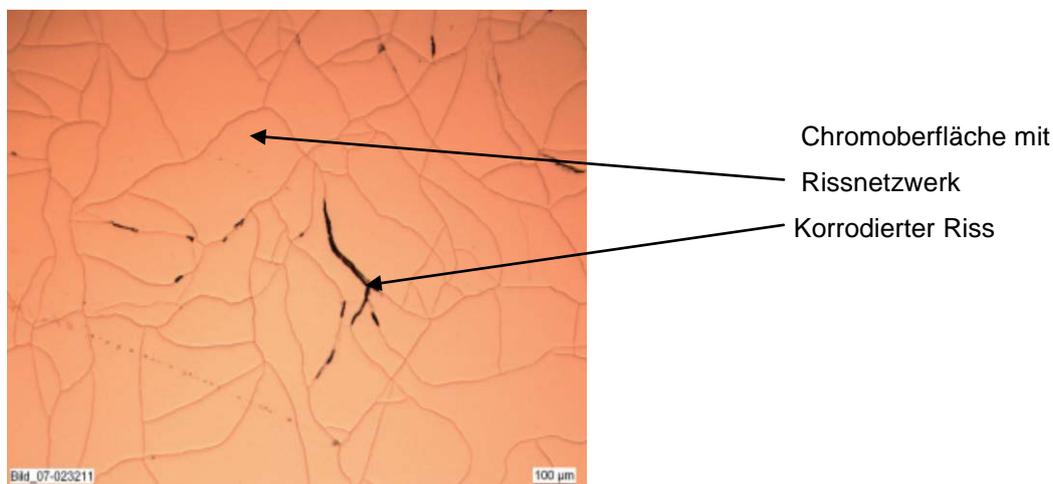


Abb. 12: Draufsicht der Chromoberfläche (mc) nach 96 h CASS, [39]

Wird ein verchromtes Kunststoffteil einem 96 h Salzsprühtest (CASS) ausgesetzt, wird die Nickelkorrosion gefördert. Es bilden sich „eine Art Kavernen“ unter dem Chromüberzug (vgl. Abb. 11). Am elektrochemisch edlerem Halbglanznickel ange-

kommen, breitet sich die Korrosion des Glanznickels in die Breite aus, da sich der unedlere Metallpartner „opfert“.

Die Korrosion des Glanznickels wird über die Risse gleichmäßig auf der Bauteiloberfläche verteilt. Die Dekorativität des Gesamtbauteiles bleibt erhalten (Abb. 12). Trotz vorheriger Säuberung der Proben mit Isopropanol ist deutlich die Korrosion in der Rissstruktur und entlang der Risse erkennbar.

#### 4.6.2. Mikroporig verchromte Oberflächen

Das gleiche Prinzip gilt für mikroporig verchromte Bauteiles (Abb. 13). Nach einem CASS-Test werden die im Glanznickel entstandenen Kavernen deutlich sichtbar.

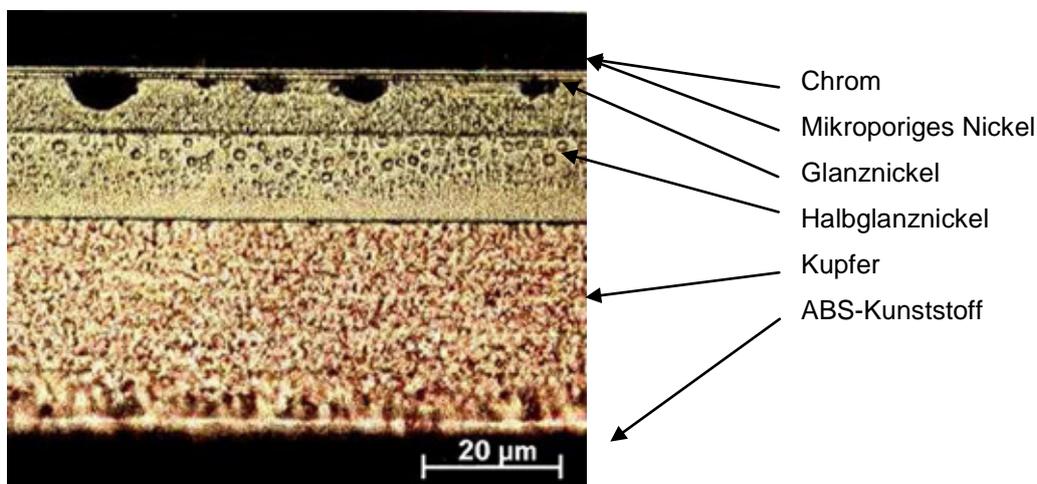


Abb. 13: Querschliff der einzelnen Überzüge auf dem ABS - Kunststoffsubstrat nach 96 h CASS, System mp [40]

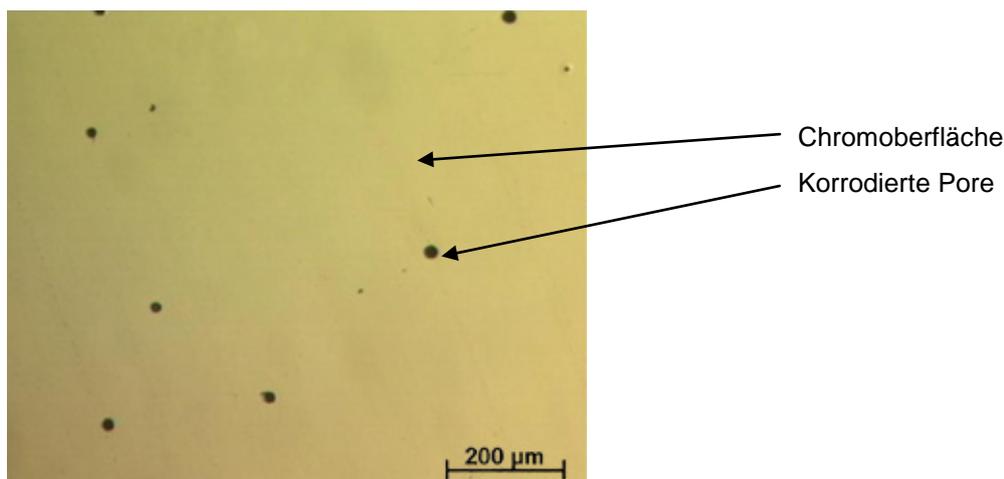


Abb. 14: Draufsicht der Chromoberfläche mp nach 96h CASS TL528 [40]

Die Korrosion hat gezielt im Glanznickel stattgefunden. Der Chromüberzug ist als Kathode nicht von der Korrosion betroffen (vgl. Abb. 13 und Abb. 14).

#### 4.6.3. Verändertes Korrosionsverhalten mikrorissig verchromte Oberflächen

Der oben beschriebene Korrosionsvorgang wird durch zunehmende Verwendung der Streusalze Calcium- und Magnesiumchlorid so verändert, dass nicht Glanznickel, sondern der Chromüberzug des Bauteiles schon nach kurzer Zeit im Straßenverkehr durch Korrosion beschädigt wird.

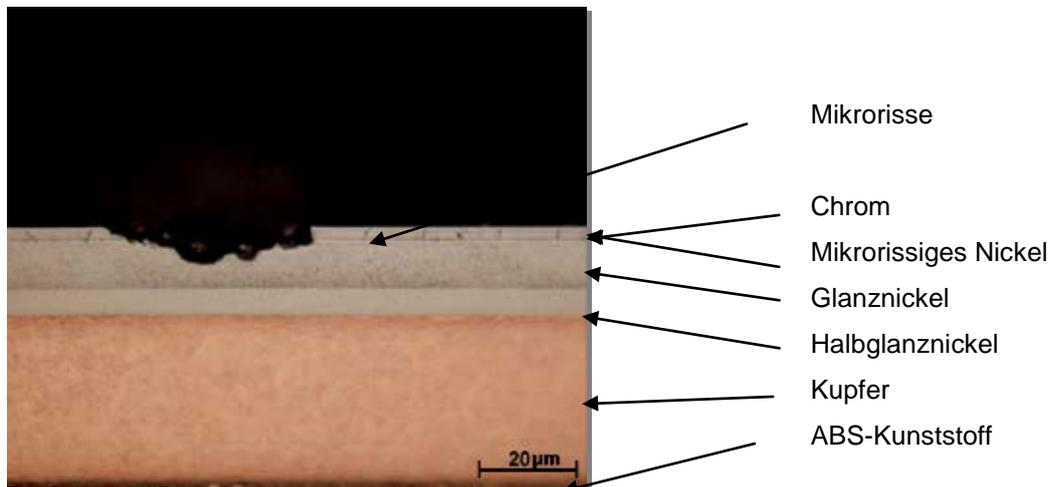


Abb. 15: Querschliff der Chromoberfläche mc, Feldschaden nach Korrosion durch CaCl<sub>2</sub>, [40]

Die Funktion der dekorativen Oberfläche ist nicht mehr gegeben. Der Einsatz von calciumchloridhaltigem Streusalz bewirkt die Auflösung des Chromüberzuges, sodass die darunter liegenden Nickelüberzüge freigelegt sind (vgl. Abb. 15 und Abb. 16).

Einzelne Schollen im Rissnetzwerk sind so korrodiert, dass Nickel zur Oberfläche frei liegt. Der Unterschied zum mikroporig verchromten Bauteil besteht darin, dass die Chromschichtdicke bei mikrorissigerer Verchromung größer ist und das Rissnetzwerk die flächige Ausbreitung der Korrosion auf der Oberfläche behindert. Dadurch kann sich der Oberflächendefekt nicht flächig ausbreiten, wie das bei einer mikroporig verchromten Oberfläche der Fall ist.

Es korrodieren sowohl Chrom als auch das mikrorissige Nickel, sodass Glanznickel zur Oberfläche hin offen liegt (Abb. 16).

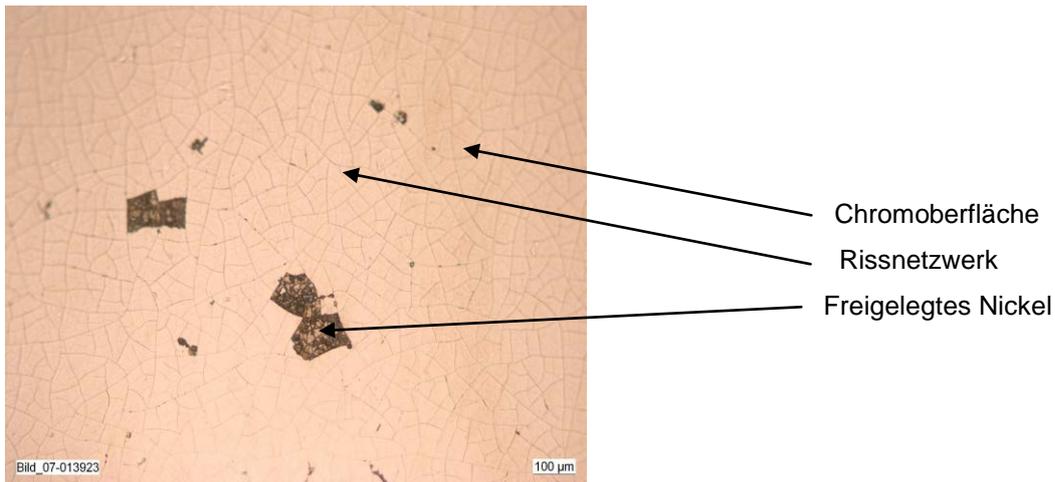


Abb. 16: Draufsicht der Chromoberfläche mc, Feldschaden nach Korrosion durch  $\text{CaCl}_2$

#### 4.6.4. Verändertes Korrosionsverhalten mikroporig verchromte Oberflächen

Der Unterschied der beiden Oberflächen mikrorissig und mikroporig hat aufgrund der Oberflächenstrukturen verschiedene Schadensbilder vor Kunde zur Folge, welche nachfolgend dargestellt werden.

Bei der Korrosion einer mikroporigen Verchromung (Feldschaden) wird sowohl Chrom, als auch mikroporiges Nickel und Glanznickel zerstört, sodass Halbglanznickel zur Oberfläche hin offen ist (Abb. 17).

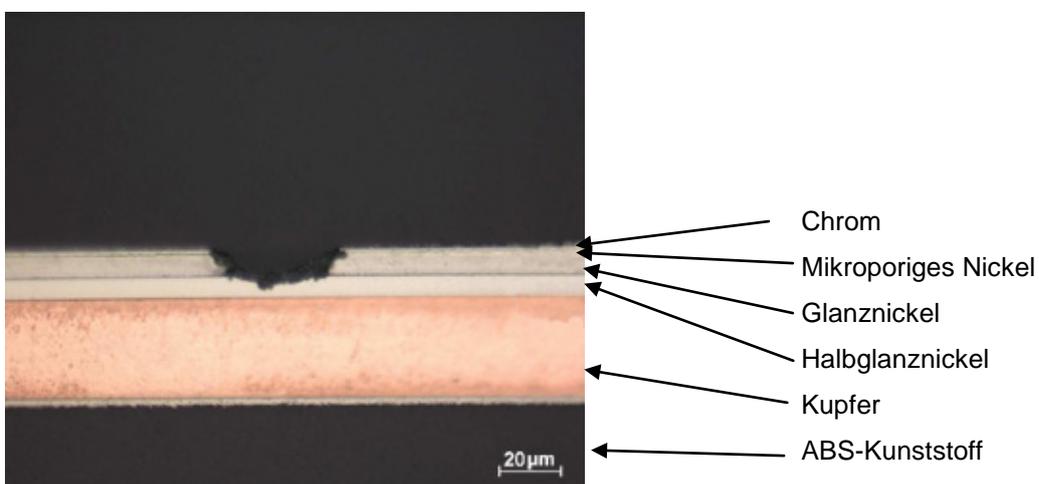


Abb. 17: Querschliff der Chromoberfläche mp, Feldschaden nach Korrosion durch  $\text{CaCl}_2$  [40]

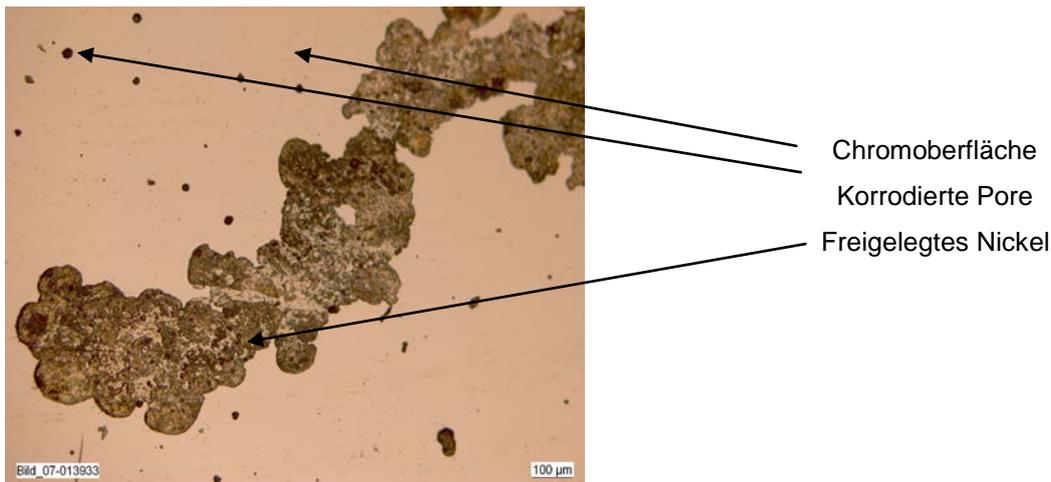


Abb. 18: Draufsicht der Chromoberfläche mp, Feldschaden nach Korrosion durch  $\text{CaCl}_2$

Auf der Oberfläche (vgl. Abb. 18) zeigt sich Korrosion sowohl als punktförmig korrodierte Poren als auch großflächige Korrosionserscheinungen, welche von den Poren ausgehen und sich über die gesamte Oberfläche ausdehnen. Die Chromauflösung ist kreis- bzw. wölkchenförmig und großflächig.

#### 4.6.5. Theorien zur Entstehung des Schadensfalles Chromkorrosion

Mikroporig verchromte Oberflächen aus Chrom(VI)haltigen Chrombädern können unter Calciumchloridbelastung zerstört werden. Chrom löst sich auf. Dadurch werden nacheinander die darunter liegenden Nickelüberzüge freigelegt. Zu dem Thema der Korrosion von galvanisch dekorativ verchromten Kunststoffanbauteilen (Fahrzeugexterieur) unter verstärkter Calciumchloridbelastung existieren bereits Untersuchungen. Trotz der aufgestellten Theorien zur Chromkorrosion ist es bisher nicht gelungen, den Schadensmechanismus komplett zu erklären. Erst mit dem hier neu erworbenen Wissen kann der Feldschaden reproduzierbar nachgestellt werden.

Pearson et al. haben elektrochemische Untersuchungen an dekorativ verchromten Kunststoffanbauteilen unter Calciumchloridbelastung durchgeführt [41]. Der verwendete Elektrolyt wurde aus 500 g/l ( $\text{CaCl}_2$  gelöst in voll entsalztem Wasser) hergestellt, was ca. einer 3,4 M  $\text{CaCl}_2$  Lösung entspricht. Der pH-Wert des Elektrolyten betrug 4. Vor Beginn der Messungen wurden die Prüfteile für 2 Wochen zur Chrompassivierung an Luft ausgelagert. Über die Auslagerungstemperatur und der vorherrschenden Feuchte wurde nichts geschrieben. Als Ergebnis der elektrochemischen Untersuchungen schreiben Pearson et al., dass der

Korrosionsmechanismus von Nickel- und Chromüberzügen in belüfteten calciumchloridhaltigen Medien sich als eine Mischung aus chemischer und elektrochemischer Korrosion darstellt. Sie stellen weiter fest, dass Chrom chemisch und Nickel elektrochemisch aufgelöst wird, wobei die chemische Korrosion von Chrom stark pH abhängig ist. Calciumchlorid vermischt sich mit Straßenschlamm und haftet auf den verchromten Anbauteilen der Fahrzeuge. Durch die Hygroskopie von  $\text{CaCl}_2$  wird ausreichend Feuchtigkeit angezogen, um den Korrosionsmechanismus auszulösen. Durch die Absorption von Kohlendioxid oder anderen sauren Gasen aus der Luft ( $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$ ) soll der pH-Wert in den sauren Bereich absinken. Mit weiterer Auflösung des Chroms sinkt der pH-Wert weiter ab, was die Auflösung beschleunigt. Pearson et al. schreiben, dass die elektrochemische Reaktion durch kathodischen Schutz die chemische Auflösung des Chroms zu Lasten des darunter liegenden Nickelüberzuges behindert. Weiterhin wurden bei mikrorissig verchromten Kunststoffanbauteilen höhere Korrosionsstromdichten als bei den porig verchromten Oberflächen ermittelt, da durch das Rissnetzwerk mehr Nickel an der Oberfläche frei liegt. Als mögliche Lösung wurden Chromüberzüge vorgeschlagen, welche anstatt aus einem sechswertigen Chrombad aus dem dreiwertigen Zustand mit einem modifizierten und sulfathaltigen Verfahren abgeschieden werden. Es ergeben sich durch den höheren Reinheitsgrad vom Chrom höhere Korrosionsraten des Nickels, was die Effektivität der Chromoberfläche als Kathode zur Freisetzung von Wasserstoff erhöht. Zudem soll sich dadurch der Korrosionsschutz in calciumchloridhaltigen Medien erhöhen.

Bauer et. al haben Ruhepotentiale von gesputtertem Chrom auf Silizium und mikroporigem Nickel unter  $\text{CaCl}_2$  Belastung gemessen [42]. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die klassische Vorstellung des Korrosionssystems Chrom/ Nickel. Passives Chrom ist unter den beschriebenen Bedingungen (gesättigte  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, pH 6) elektrochemisch edler als das mikroporige Nickel. Bauer et al. schreiben, dass nach einem Anritzen der Chromoberfläche mit einer Glaspipette das Potential des Chroms elektrochemisch negativer als das des mikroporigen Nickels wird. Bei Vorhandensein von Sauerstoff im Elektrolyten repassiviert die Chromoberfläche innerhalb von 10 bis 30 Minuten, was bei Abwesenheit von  $\text{O}_2$  nicht der Fall ist. Das gemessene Mischpotential eines mikroporig verchromten Bauteiles stellt sich zwischen den Potentialen von aktivem Chrom und mikroporigem Nickel ein, was

nicht mit den Messungen des gesputterten Chroms auf dem Siliziumwafer korreliert. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wird festgestellt, dass bei einer räumlichen Trennung von Chrom und Nickel die Opferanode Nickel ist, während am passiven Chrom die Sauerstoffreduktion stattfindet. Dies ändert sich, wenn Chrom galvanisch auf das mikroporige Nickel abgeschieden wird, weil nach Bauer et al. dadurch die räumliche Trennung beider Werkstoffe aufgehoben wird. Der sich einstellende Korrosionsmechanismus (vgl. Abb. 19) beginnt in der Pore, welche zuvor von einem Streusalz-Straßenschmutzgemisch bedeckt ist. Die Auflösung des Nickels legt auf der Unterseite des Chromüberzuges aktives Chrom frei.

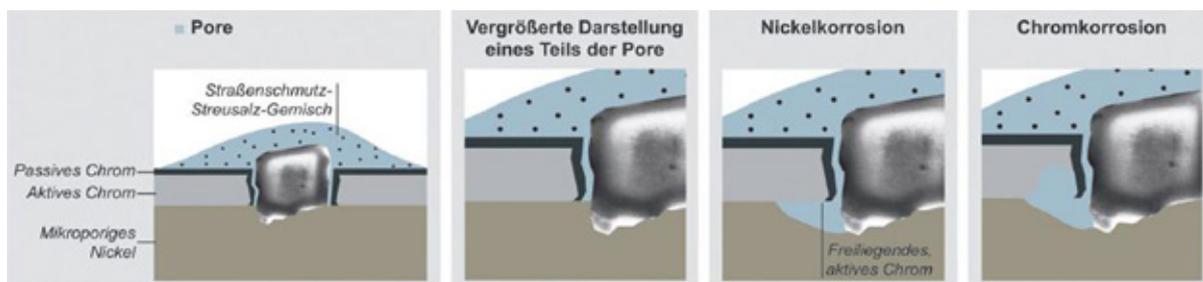


Abb. 19: Schematische Darstellung des Chromschadenmechanismus nach Bauer et. al [42]

An diesen Stellen ist nach Bauer et al. die Chromauflösung die anodische Reaktion des aktiven Chroms, was zu den Feldschäden mit der Chromkorrosion führt.

Elbick et. al haben  $\text{CaCl}_2$  selbst und schadhafte Bauteiloberflächen untersucht, um die Chromkorrosion unter Calciumchloridbelastung auf den mikroporig verchromten Kunststoffanbauteilen zu beschreiben [43]. Sie stellten eine Abhängigkeit zwischen pH-Wert und Salzkonzentration der Calciumchloridlösungen fest (Abb. 20).

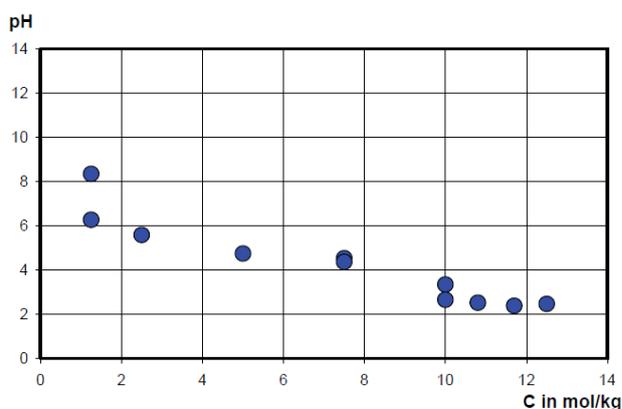


Abb. 20: Diagramm zur Abhängigkeit des pH-Wertes von der Calciumchloridkonzentration [43]

Diese Versuche veranschaulichen, dass sich der pH - Wert des Elektrolyten mit steigender Calciumchloridkonzentration bis in den sauren Bereich einstellen kann. Dieser Sachverhalt konnte bei der eigenen Herstellung der bei den elektrochemischen Messungen verwendeten Calciumchloridelektrolyte bestätigt werden. Der gemessene pH - Wert reduzierte sich mit steigender Calciumchloridkonzentration von 6,7 (1 M) auf 4,1 (6 M). Werte unter pH 4 konnten mit reinstem  $\text{CaCl}_2$  in deionisiertem Wasser nicht festgestellt werden. Es ist bekannt [31], dass das verwendete Salz zum Anmischen der Elektrolyte sich sehr entscheidend auf die sich einstellenden pH - Werte auswirken kann. Natriumchlorid ist ein einwertiges Salz. Es können genauso viele Chloridionen wie Natriumionen gelöst werden. Demgegenüber sind  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  zweiwertig. Das bedeutet, dass die doppelte Menge Chloridionen gelöst werden kann.

Gesättigte NaCl Lösungen sind mit pH 6,2 annähernd neutral. Im Gegensatz dazu sind gesättigte Lösungen aus  $\text{CaCl}_2$  mit pH 4,1 und aus  $\text{MgCl}_2$  mit pH 4,3 sauer. Wie der genaue Einfluss einer pH - Erniedrigung von 6,2 auf 4,1 auf das Korrosionssystem Ni/Cr hat, wurde nicht genauer untersucht.

In der Praxis tritt eine Elektrolytaufkonzentration ein, wenn durch Sonneneinstrahlung oder geringe Luftfeuchte der Umgebung das Wasser aus dem Elektrolyten verdunstet. Der nächste Schritt war die Charakterisierung der durch  $\text{CaCl}_2$ -haltiges Streusalz hervorgerufenen Feldschäden. Laut Firma Enthone stellt sich heraus, dass sowohl der Chromüberzug als auch das mikroporige Nickel korrodiert sind (siehe Abb. 21).

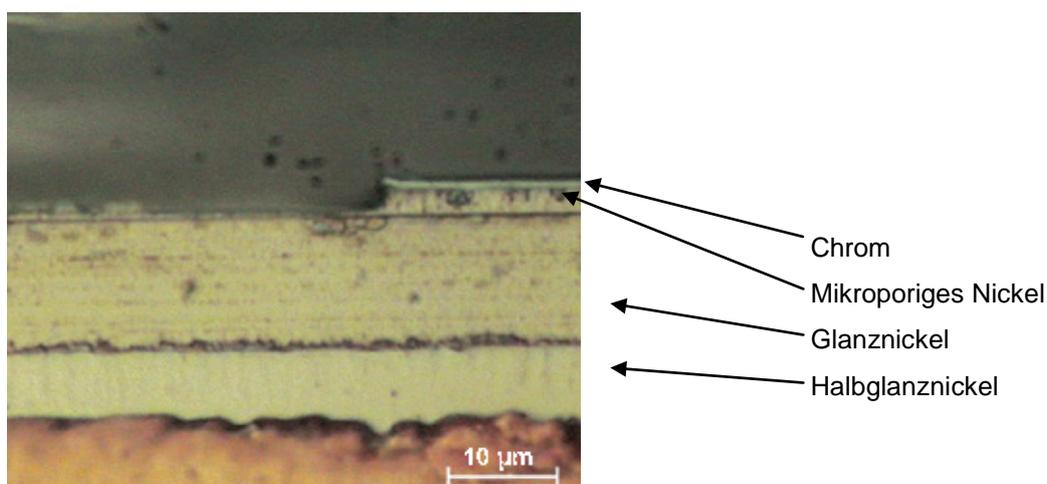


Abb. 21: Querschliff einer mikroporigen Chromoberfläche nach Korrosion durch  $\text{CaCl}_2$ , Feldschaden, [43]

Der Glanznickelüberzug als galvanische Anode zeigt keine äußerlichen Anzeichen von Korrosion. Laut Elbick et. al funktioniert das eingestellte Korrosionssystem Nickel\Chrom unter  $\text{CaCl}_2$  Belastung nicht, da die Passivschicht von Chrom aufgelöst wird. In der Abb. 22 ist die schematische Darstellung der Chromauflösung nach Elbick et.al dargestellt. Der Ausgangspunkt der Korrosion ist eine Pore.

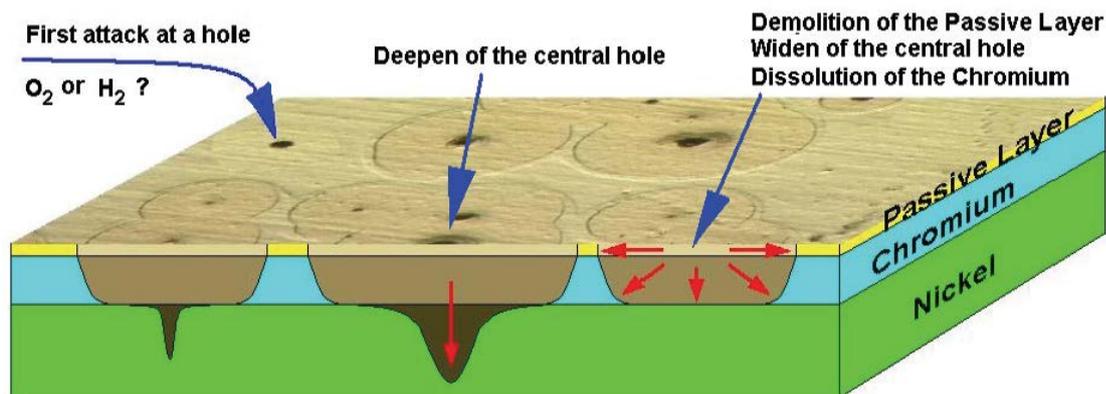


Abb. 22: Schematische Darstellung der Chromauflösungstheorie Elbick et. al [43]

Von dort aus findet zuerst eine Ausbreitung in die Tiefe und anschließend in die Breite statt. Als Lösungsansätze werden unsichtbare Sealer oder eine Hydrophobierung des Chromüberzuges vorgeschlagen, um die Poren zu passivieren.

Die Theorien zum Schadensmechanismus werden in dieser Arbeit zusammengeführt und weiterentwickelt, um den Korrosionsmechanismus zu erklären, welcher im Feld eine Chromkorrosion auslösen kann. Dazu ist eine Gesamtbetrachtung notwendig, weil Korrosion stets eine Systemeigenschaft aus Werkstoff, Design und Medium ist.

Die einzelnen Metallüberzüge werden elektrochemisch charakterisiert. Verwendung finden Ruhepotentialkurven, Stromdichte-Potential-Kurven und galvanostatische Halteversuche in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ .

Es muss auch geklärt werden, welche Salze beispielsweise bei uns in Deutschland durch die Straßenmeistereien ausgebracht werden. Ist Chromkorrosion auch im deutschen Markt möglich?

Das Ziel ist, den im Feld gefundenen Chromschaden reproduzierbar im Feldversuch und im Laborversuch nachzustellen.

## 5. Umfrage und Laborversuche zu Streusalzen

### 5.1. Streusalze im Straßenverkehr

Die Voruntersuchungen zu den Elektrolyten veranlassten eine Recherche, welche Streusalze in Deutschland in den Winterperioden zum Einsatz kommen.

FGSV - AA 4.8 Winterdienst

Juni 2009

#### Anhaltswerte für die Streudichten im Winterdienst in g/m<sup>2</sup> Feuchtsalz

vorhandener (sichtbarer) Fahrbahnzustand	erwarteter Fahrbahnzustand	erwartete Fahrbahntemperatur bis ...					Bemerkungen
		um 0°C	-3°C	-6°C	-10°C	unter -10°C	
trocken	Reif	5	7,5	10	15	-	unter -6°C nur selten Reifglätte zu erwarten
Reif							
feucht (keine Sprühfahnen, Fahrbahn dunkel)	überfrierende Feuchte	5	10	15	25	30	Nachstreumengen 5 bis max. 10 g/m <sup>2</sup>  (Grund: bei vorhandener Feuchte und Nässe unter 0°C ist noch Restsalz vorhanden)
Teilvereisung (Eisflecken)							
feucht-nass (einsetzende Sprühfahnenbildung)	überfrierende leichte Nässe	10	15	25	35	40	
Nässe (deutliche Sprühfahnen)	überfrierende Nässe (Eisglätte)	15	20	30	40	40	
großflächige Vereisung Eisglätte	Eisglätte						
trocken	Schneefall (Schneeglätte)	20	25	30	40	40	vorbeugend möglichst zeitnah vor Niederschlagsbeginn
Schneeglätte Schneefall							gleichzeitig Schneeräumung
trocken	Eisregen (Glatteis)	30	40	40	40	40	vorbeugend möglichst zeitnah vor Niederschlagsbeginn

generell Einsatz von Feuchtsalz

 vorbeugender Streueinsatz  
 Streuung bei vorhandener Glätte

Abb. 23: Anhaltswerte/ Empfehlungen Streusalzmengen für die deutschen Straßenmeistereien

Sehr interessant ist, dass jede Kommune in jedem Bundesland selbst entscheiden kann, welche Art und Menge der Streusalze verwendet werden. Die Straßenmeistereien sind an eine technische Liefervorschrift TL-Streu gebunden, die Qualitätsmerkmale für Streusalze regelt und eine Richtlinie der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen ist. (vgl. Abb. 23). Aus dieser geht auch hervor, dass bereits vor Kälteperioden präventiv gestreut werden kann. Die Darstellungen sind vergrößert noch einmal im Anhang.

Da keine Literaturquellen oder Behördenberichte zum Einsatz der Salzart und Salzmenge verfügbar sind, wurde eine eigene Streusalzumfrage bei den Straßenmeistereien durchgeführt.

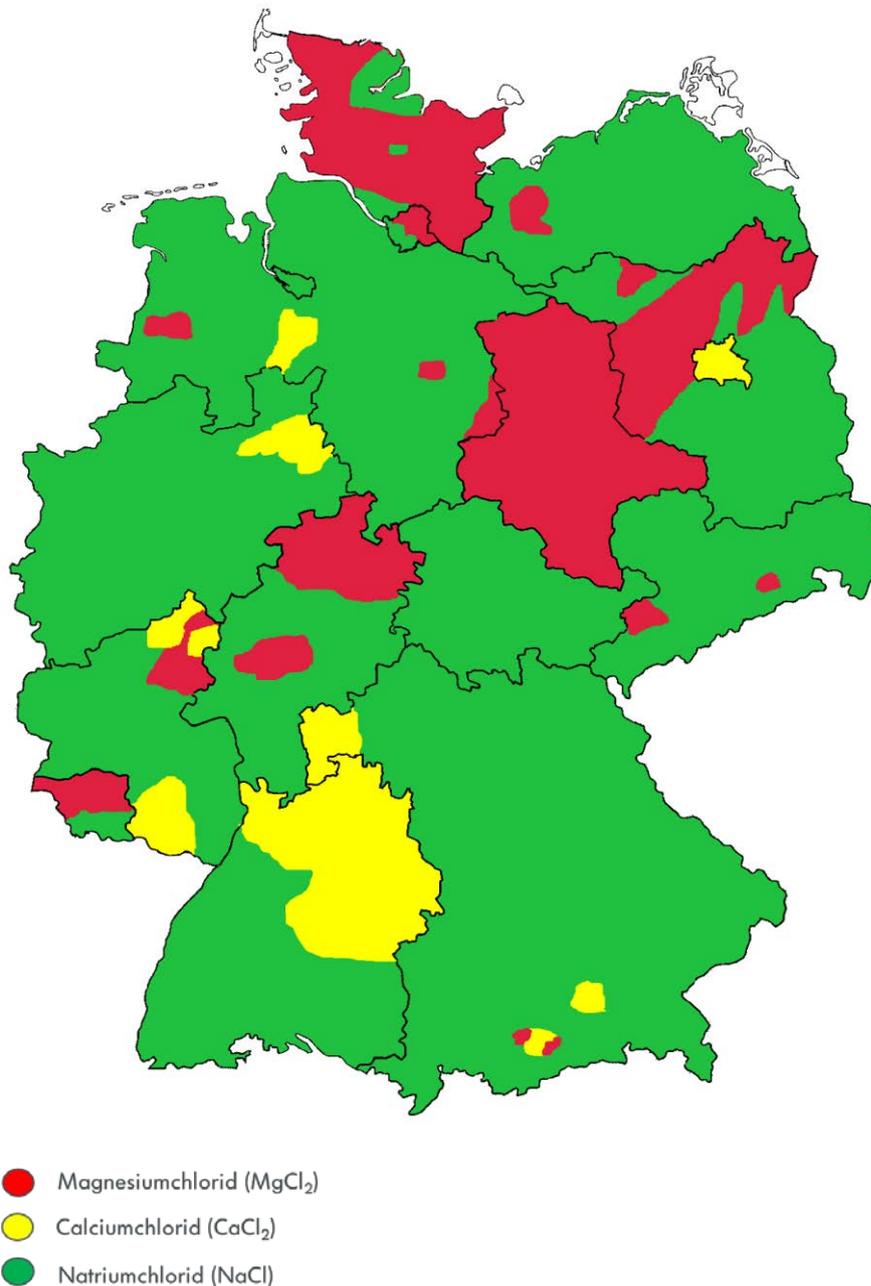


Abb. 24: Streusalzkarte nach VW eigener deutschlandweiter Umfrage [D. Lippe 03/ 2013]

Mit der Umfrage wurde 2011/ 2012 in Niedersachsen begonnen. Aufgrund der aufschlussreichen Ergebnisse gab es 2012/ 2013 eine Ausweitung auf ganz Deutschland (vgl. Abb. 24). Die hier gezeigte Streusalzkarte ist eine Momentaufnahme des Winters 2012/ 2013. Diese Daten können sich jedes Jahr ändern. Auch Salzumstellungen von Jahr zu Jahr wurden in der Befragung festgestellt.

Die in der Legende farblich gekennzeichneten Salze beziehen sich auf die flüssige Salzsole des Feuchtsalzes 30 (FS30) Streuverfahrens. Das rieselfähige Festsalz ist stets NaCl. Dieses wird auf dem rotierenden Ausbringteller des Streufahrzeugs mit Salzlösung in Feuchtsalz umgewandelt. Die roten und gelben Bereiche der Deutschlandkarte stellen ein Mischsalz aus  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  und NaCl dar. Daraus geht hervor, dass auch in Deutschland in vereinzelt Regionen  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  zum Einsatz kommt.

Gepaart mit den „richtigen Umgebungsbedingungen“ (Kälte mit rel. Luftfeuchten 30% und weniger) besteht die Möglichkeit eines Chromschadens, wie er in den USA und Russland beobachtet wurde. Da kein hochmolares Salz in Deutschland gestreut wird, muss erst eine bestimmte Zeitspanne zur Aufkonzentration der Elektrolyten vergehen. Daraus resultiert eine Mischkorrosion von Nickel und Chrom.

In Feldtests trat ein Chromschaden immer nur sporadisch auf, da nicht alle Bedingungen erfüllt waren, um genau den Chromkorrosionsmechanismus auszulösen. Aus Temperatur/ Luftfeuchte Messungen ist bekannt, dass diese Kältephasen mit kritischer Elektrolytaufkonzentration in unseren Breiten nur durchschnittlich in zwei Kalenderwochen im Jahr herrschen.

## 5.2. Benetzungsverhalten der flüssigen Salze

Die Benetzbarkeit von Substraten ist in der DIN 55660 festgeschrieben. Diese klärt Begriffe/ allgemeinen Grundlagen und ist eine Anleitung zur Bestimmung der freien Oberflächenspannung fester Oberflächen.

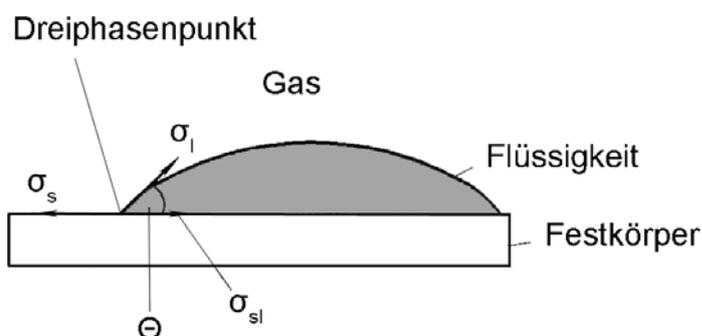


Abb. 25: Schematische Darstellung des Dreiphasenpunktes mit den wirkenden Oberflächenspannungen

Durch Aufbringen eines Flüssigkeitstropfens auf ein Substrat bildet sich eine Grenzfläche aus. Die entstehende charakteristische Tropfenform lässt sich

quantitativ beschreiben. Hierfür wird das geometrische Mittel des Winkels genutzt. Diesen Winkel nennt man Kontaktwinkel. Ihn erhält man, wenn eine Tangente an die Tropfenkontur angelegt wird, welche durch den Dreiphasenpunkt geht (Abb. 25). Liegt der Kontaktwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ , wird von einer teilweisen Benetzung gesprochen. Ist der Kontaktwinkel größer als  $90^\circ$  wird die Oberfläche nicht benetzt, sondern es entsteht ein Tropfen. Im Idealfall ist der Kontaktwinkel  $180^\circ$ , d.h. der Flüssigkeitstropfen berührt die Oberfläche nur an einem Punkt und würde als Tropfen in einer schiefen Ebene ablaufen.

Bei einem Winkel von  $0^\circ$  herrscht eine vollständige Benetzung.

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \Theta \quad (7)$$

$\sigma_s$ : Freie Oberflächenspannung der Festkörperoberfläche

$\sigma_{sl}$ : Grenzflächenspannung zwischen Festkörperoberfläche und Flüssigkeit

$\sigma_l$ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

$\Theta$ : Kontaktwinkel

Die Energie, die notwendig ist, um den Tropfen von der Oberfläche zu lösen wird Adhäsionsarbeit  $W_a$  genannt. Dupré beschrieb sie folgendermaßen:

$$W_a = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \quad (8)$$

Eine Untersuchung sollte zeigen, ob die Mikroporig- und Mikrorissigkeit einen Einfluss auf die Benetzung hat. Dazu wurden die Kontaktwinkel von drei Testflüssigkeiten (Wasser, Dijodmethan und Ethylenglykol) mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA20 der Firma Data Physics gemessen und nach dem Verfahren von OWRK die Oberflächenspannung der Bauteile bestimmt. Anschließend wurden die Bauteilproben mit den NaCl und CaCl<sub>2</sub> Elektrolyten benetzt.

Tab. 4: Kontaktwinkel von Salzlösungen auf verchromten Bauteilen [10]

Elektrolyt	Mikrorissig verchromt	Mikroporig verchromt
1M NaCl	86°	84°
4M NaCl	93°	94°
1M CaCl <sub>2</sub>	89°	78°
4M CaCl <sub>2</sub>	88°	95°
6M CaCl <sub>2</sub>	98°	98°

Die nach Auftragen von 1M NaCl und 1M CaCl<sub>2</sub> auf den verchromten Bauteilen gemessenen Flüssigkeitstropfen auf der horizontalen glatten Oberfläche spreiten bis zu einem endlichen Kontaktwinkel. Es kann laut Definition von einer partiellen Benetzung gesprochen werden. Bei Verwendung der gesättigten Salzlösungen entstehen Tropfen mit einem Kontaktwinkel größer 90°, d.h. keine Benetzung [10].

### 5.3. Hygroskopie und Auslagerung der Elektrolyte

Aus eigenen Untersuchungen [25] geht hervor, dass gesättigte Elektrolyte aus MgCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> vorhanden sein müssen, um einen Chromschaden zu erzeugen.

Mittels Auslagerungsversuche von jeweils 1M NaCl, 1M CaCl<sub>2</sub> und 1M MgCl<sub>2</sub> soll ermittelt werden, ob eine Aufkonzentration der jeweiligen Salzlösungen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt werden kann (vgl. Abb. 26).

In der Praxis wird das Verhalten des Streusalzes durch die Wahl des darin enthaltenen Salzes entscheidend beeinflusst. Je 10 g einer 1 M wässrigen Salzlösung wurde in drei identischen offenen Bechergläsern unter definierten Laborbedingungen ausgelagert ( $\vartheta = 23,5 \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\varphi = 22,5 \pm 0,5 \text{ \% r. F.}$ ). So konnte sichergestellt werden, dass das Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche der drei Salzlösungen gleich ist. In regelmäßigen Abständen wurde mittels Feinwaage der jeweilige Masseverlust in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.

Der Massenverlust, der sich durch das Verdunsten des Wassers ergibt, ist als Funktion der Zeit dargestellt. Mit Hilfe der Messwerte, der experimentellen Bestimmung der Dichte der Lösungen, der Ausgangskonzentration und den angegebenen Formeln (9) und (10) ist die Konzentration der Elektrolyten bestimmbar.

Innerhalb der ersten 7 Tage kommt es bei allen drei Salzlösungen zur Aufkonzentration durch Verdunstung von Wasser aus der Lösung. Natriumchlorid erreicht die Sättigungsgrenze, kristallisiert aus und trocknet ab. Magnesium- und Calciumchlorid verlieren aufgrund ihrer hohen Hygroskopie langsamer Wasser und verbleiben dauerfeucht.

Unter den gewählten Umgebungsbedingungen erreichten Magnesium- und Calciumchlorid eine Konzentration von 4,1 M bzw. 4,2 M.

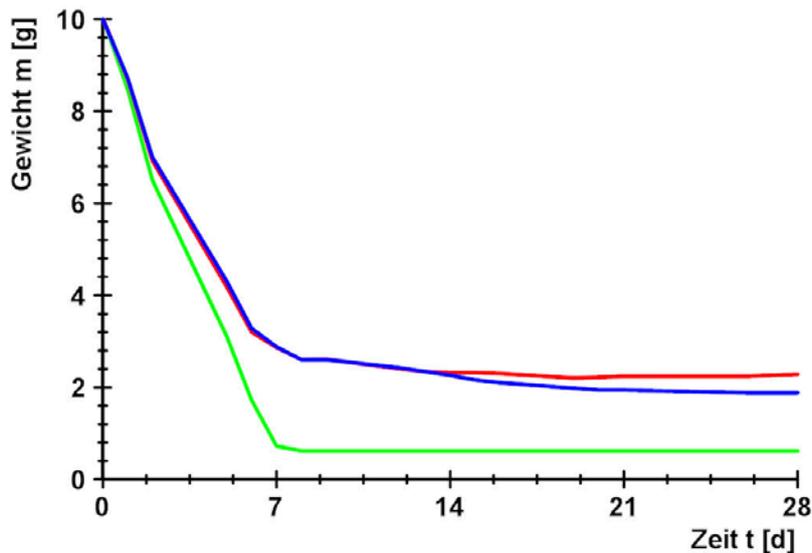


Abb. 26: Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit für 1 M Salzlösungen aus Natriumchlorid (grün), Calciumchlorid (rot) und Magnesiumchlorid (blau) [ $m_0 = 10$  g,  $c_0 = 1$  M,  $\vartheta = 23,5 \pm 1,5$  °C,  $\varphi = 22,5 \pm 0,5$  % r. F.][17]

#### Formelzeichen:

$C_0$	Konzentration des Mediums zu Beginn der Messung
$C_1$	Konzentration des Mediums am Ende der Messung
$m_0$	Gewicht des Mediums zu Beginn der Messung
$m_1$	Gewicht des Mediums am Ende der Messung
$V_0$	Volumen des Mediums zu Beginn der Messung
$V_1$	Volumen des Mediums am Ende der Messung
$\rho_0$	Dichte des Mediums zu Beginn der Messung (experimentell bestimmt)
$\rho_{H_2O}$	Dichte von Wasser

$$c_1 = \frac{c_0 \cdot m_0}{\rho_0 \cdot V_1} \quad (9)$$

$$V_1 = \frac{m_1 - m_0}{\rho_{H_2O}} + \frac{m_0}{\rho_0} \quad (10)$$

Nach ca. 14 Tagen erreicht die Magnesiumchloridlösung die Sättigung und bildet feuchte Kristalle. Eine Sättigungskonzentration von ca. 5,7-molar wurde erreicht. Trotzdem lässt sich bis Ende des Messzeitraums (28 Tage) ein weiterer Massenverlust feststellen, bis trockene Kristalle vorliegen. Magnesiumchlorid bildet beim Abtrocknen einen feinen Salzfilm, welcher über die komplette Becherglasfläche kriecht. Auf den ehemals tropfenförmigen benetzten Oberflächen kann durch Aufkonzentration der Salzlösung (besonders  $MgCl_2$ ) ein flächenhafter Salzfilm

entstehen, welcher durch hohe Luftfeuchte als leitfähiger Elektrolyt eine flächenhafte Benetzung des betroffenen Bauteiles zur Folge hat.

Calciumchlorid hat die höchste Hygroskopie. Bis zum Abschluss der Messung blieb die  $\text{CaCl}_2$  Lösung flüssig und hochkonzentriert im Gefäß. Nach ca. 20 Tagen stellte sich ein Gleichgewicht von Calciumchloridlösung und Luftfeuchtigkeit der Umgebung ein. Mit einem Ansteigen der relativen Feuchte im Labor konnte eine Zunahme der  $\text{CaCl}_2$  Masse entsprechend der Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit detektiert werden. Bei der Calciumchloridlösung stellte sich innerhalb der Messdauer von 28 Tagen eine maximale Konzentration von ca. 5,8 M ein.

Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass Calcium- und Magnesiumchlorid aus niedrigmolaren Streusalzlösungen (gestreutes Salz der Straßenmeistereien) unter atmosphärischen Bedingungen aufkonzentriert werden können. Dies bestätigt die Wahl der verwendeten Konzentrationen der Medien für die elektrochemischen Untersuchungen.

## 6. Experimentelles und verwendete Messmethoden

### 6.1. Potentiostat und verwendeter Messaufbau

Als Korrosionsmessgerät dient ein Potentiostat PGU 100 PCR der Firma IPS Jaisle (vgl. Abb. 27).

Mit diesem Gerät wurden sowohl Ruhepotentiale und Stromdichte-Potentialkurven als auch galvanostatische und potentiostatische Halteversuche durchgeführt.



Abb. 27: Potentiostat PGU 100 PCR (Bildquelle <http://www.ips-jaisle.de>)

An den Potentiostaten ist eine Aufsatzmesszelle als Dreielektrodenanordnung mit einem Elektrolytvolumen von 10 ml angeschlossen. Diese ist in einer Arretierung fixiert (Abb. 28).

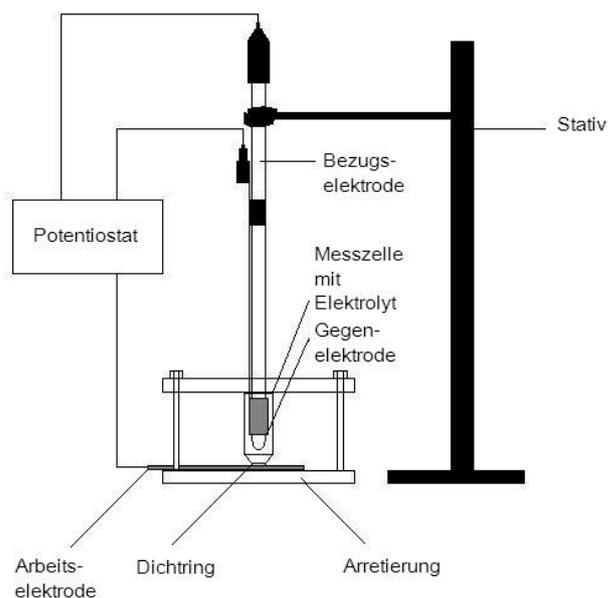


Abb. 28: Schematische Darstellung des Messaufbaues, Potentiostat PGU 100-PCR, Arretierung, Probenmaterial (Arbeitselektrode), Messzelle, Gegenelektrode und Referenzelektrode

Mit der Aufsatzmesszelle lassen sich Bauteiloberflächen direkt und ohne vorherige Probenentnahme untersuchen. Die Bezugs elektrode ist eine Silber/ Silberchlorid Elektrode ( $E = +197 \text{ mV}_{(\text{H})}$ ). Die Gegenelektrode ist Platin. Der Potentiostat ist zur Datenerfassung an einen Computer angeschlossen. Als Auswertesoftware kam DIADEM Advanced Edition German (2011) von Nation Instruments zum Einsatz.

Für die mikroskopischen Aufnahmen wurde ein Auflichtmikroskop, ein Stereomikroskop und ein Rasterelektronenmikroskop (REM) mit integrierter EDX Analyse von Zeiss, Jena verwendet. Zur Charakterisierung der dekorativ verchromten Bauteile bezüglich Schichtdicken- und Potentialsprungprüfung diente ein Couloscope CMS Step Fischer, welches auch für die Qualitätssicherung Werkstofftechnik Wolfsburg nach TL 528B zur Anwendung kommt.

## 6.2. Probenvorbereitung

Zur elektrochemischen Voruntersuchung wurden dekorativ verchromte Bauteile aus der Serienfertigung verwendet. Bei der Probencharakterisierung wurde festgestellt, dass je nach Lieferant das Rissnetzwerk, die Porendichte und die einzelnen Schichtdicken variieren können. Aus diesem Grund sollte ein zu galvanisierender Testkörper festgelegt werden, welcher sowohl im Laboratorium als auch im Fahrtst (Verkehrssicherheit) Verwendung finden kann. Das Testteil sollte ohne Bearbeitung in die jeweilige Messaufnahme im Labor passen sowie an den Erprobungsfahrzeugen montierbar/ anklebbar sein. Damit sind im Vorfeld Bauteilveränderungen durch mechanische Einwirkungen ausgeschlossen.

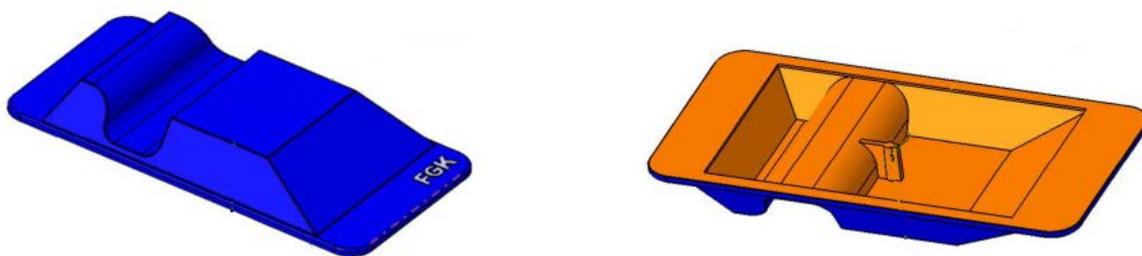


Abb. 29: Dreidimensionale Darstellung der zu galvanisierenden ABS-Testteile

Blaue Fläche Oberseite:  $0,4443 \text{ dm}^2$  , Orange Fläche Rückseite:  $0,4150 \text{ dm}^2$

(Quelle: Dr. M. Dahlhaus FGK)

Die Oberflächengeometrie der Testteile (vgl. Abb. 29) ist in Absprache mit dem FGK (Fachverband galvanisierte Kunststoffe) konstruiert worden. Das obere Plateau ist

eine planparallele Fläche, die sich sehr gut zur Begutachtung nach Messungen und Auslagerungsversuchen eignet. Diese Fläche diente auch für die elektrochemischen Messungen. Auf der Oberseite befinden sich zwei scharfe Kanten, zwischen welchen sich eine hinterschnittige Fläche befindet. Im Galvanikbad ist dort die Stelle der geringsten Stromdichte, was eine geringere Schichtdicke des abgeschiedenen Metalles zur Folge hat. Damit kann die Streufähigkeit eines galvanischen Bades ermittelt werden. Dies ist hilfreich, weil spätere Serienteile sehr komplexe Geometrien aufweisen können.

Um das Phänomen der Chromkorrosion zu erklären, wurde das Korrosionssystem in die einzelnen Metallüberzüge zerlegt. Zur elektrochemischen Charakterisierung der Einzelüberzüge kamen folgende Testteilaufbauten auf einem Messingblech als Basiswerkstoff zum Einsatz gekommen.

- Kupfer + Halbglanznickel
- Kupfer + Halbglanznickel + Glanznickel
- Kupfer + Halbglanznickel + Glanznickel + mikroporiges Nickel
- Kupfer + Halbglanznickel + Glanznickel + mikrorissiges Nickel
- Kupfer + Halbglanznickel + Glanznickel + mikroporiges Nickel + Chrom
- Kupfer + Halbglanznickel + Glanznickel + mikrorissiges Nickel + Chrom

Tab.5: Schichtdicke und Potentialdifferenz des Probenmaterials aus STEP Test [17]

Messpunkt	Schichtdicke [µm] Nach DIN EN ISO 2177			Potentialdifferenz [mV] Nach PV 1065	
	Halbglanz- nickel	Glanz- nickel	Mikroporiges Nickel	Halbglanznickel -Glanznickel	Mikroporiges Nickel- Glanznickel
<b>1</b>	10,9	11,4	2,2	160	56
<b>2</b>	11,4	12,0	2,1	158	52
<b>3</b>	10,8	11,0	2,0	161	53
<b>Mittelwert</b>	11	11,5	2,1	159,6	53,6
<b>Soll nach TL 528 B</b>	> 7,5	> 7,5	> 1,5	> 100	> 20

### 6.3. Elektrolyte für elektrochemische Untersuchungen

Für die Herstellung der Salzlösungen kamen reines Natriumchlorid, Calciumchlorid-Dihydrat und Magnesiumchlorid, Hexahydrat der Firma Merck zum Einsatz. Einige für die elektrochemischen Messungen relevante Eigenschaften der hergestellten Elektrolyte sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tab.6: Charakteristika der verwendeten Elektrolyte bei Raumtemperatur [10]

Salz	c in M (mol/l)]	c in [g/l]	pH-Wert	Ionenleitfähigkeit [mS/ cm]	Ruhepotential [mV <sub>(NHE)</sub> ]
Natriumchlorid	1	58,5	6,4	89,9 (±0,2)	576
Natriumchlorid	4	234,0	6,2	219,0 (±0,0)	567
Calciumchlorid	1	111,0	6,7	125,8 (±0,2)	523
Calciumchlorid	4	444,0	6,5	160,2 (±0,3)	513
Calciumchlorid	6	666,0	4,1	64,8 (±0,6)	646
Magnesiumchlorid	1	95,2	6,0	112,8 (±0,1)	598
Magnesiumchlorid	4	380,1	3,9	117,6 (±0,2)	687
Magnesiumchlorid	5	476,0	4,3	78,1 (±0,3)	706

Die freien Korrosionspotentiale wurden 20 Stunden mittels Zweielektrodenanordnung (Ag/ AgCl // Pt) außenstromlos bei Raumtemperatur (22°C +/- 3°C) gemessen. In der Praxis sind die OCP der Salzlösungen zugleich Redoxpotentiale für das Korrosionssystem Cr/Ni.

### 6.4. Stromdichte - Potentialkurven

Bei der potentiodynamischen Aufnahme von SPK wird die Werkstoffprobe in einem vorgegebenen Potentialbereich polarisiert. Die Darstellung der Messergebnisse erfolgt linear oder halblogarithmisch, d.h. das Potential auf der x-Achse ist linear und die Stromdichte auf der y-Achse kann linear oder logarithmisch dargestellt werden. Handelt es sich um ein passivierbares Metall, ist ggf. ein Passivbereich erkennbar, welcher sich meist aus einem Stromdichteabfall mit einer folgenden geringen Stromdichte auszeichnet.

Nach Aufnahme der SPK können bei halblogarithmischer Darstellungsart durch Tafelextrapolation die Werte für das Korrosionspotential ( $E_{\text{Korr}}$  oder  $U_{\text{K}}$ ) und der dazugehörigen Korrosionsstromdichte ( $i_{\text{Korr}}$ ) bestimmt werden.

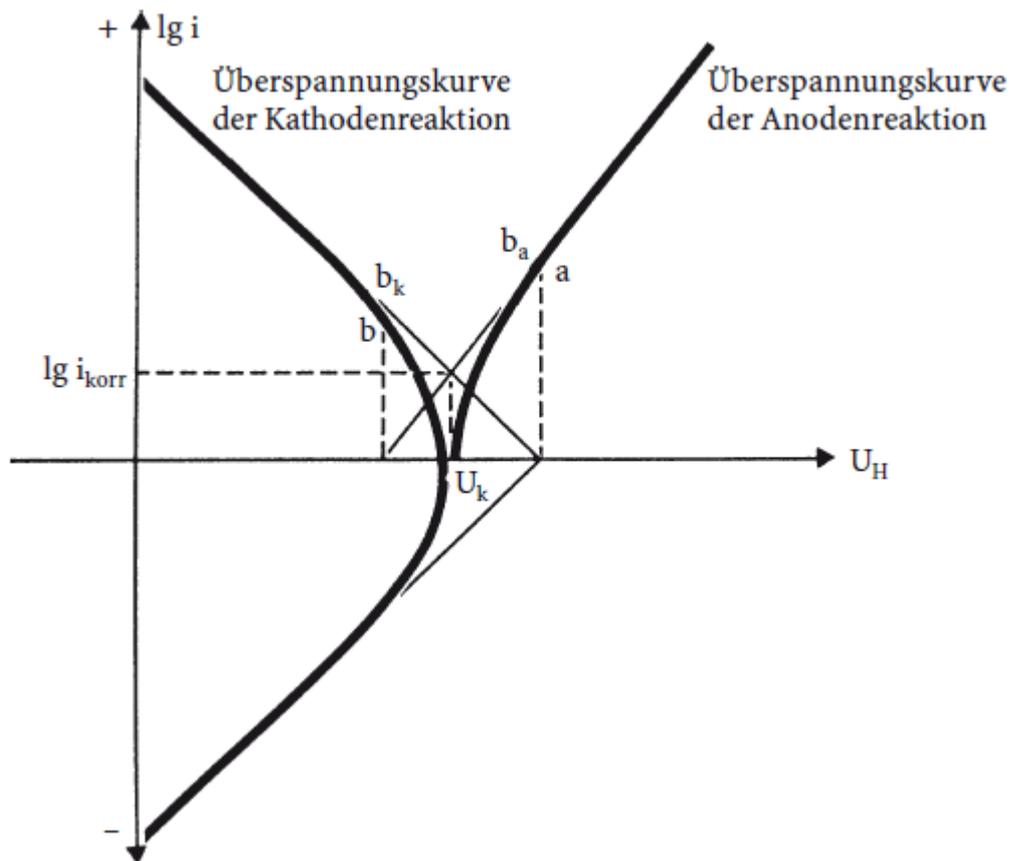


Abb. 30: Halblogarithmische Darstellung SPK [44]

Diese Auswertung der Stromdichten spiegelt die aktive Auflösung eines Werkstoffes wider. Der Zusammenhang zwischen der korrodierten Metallmasse  $m$  und der transportierten elektrischen Ladung  $Q$  (As) folgt aus dem Faradayschen Gesetz (11).

$$m = \frac{M * Q}{z * F} \quad (11)$$

$M$  = molare Masse des Metalls ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$z$  = Ladungszahl der Metallionen

$F$  = Faradaysche Konstante ( $\text{As mol}^{-1}$ )

Die gemessenen Stromdichten sind direkt proportional zum fließenden Strom, d.h. dem Massenverlust der untersuchten Probe, wodurch sich Aussagen über die Korrosionseigenschaften eines Korrosionssystems (Werkstoff/ Medium/ Design) treffen lassen. Bei spezifischer Belastung von passiven Werkstoffen mit chloridhaltigen Medien entsteht während einer Polarisationsmessung kein flächiger Abtrag, sondern meist Lochkorrosion (vgl. Abb. 31, Abb. 32).

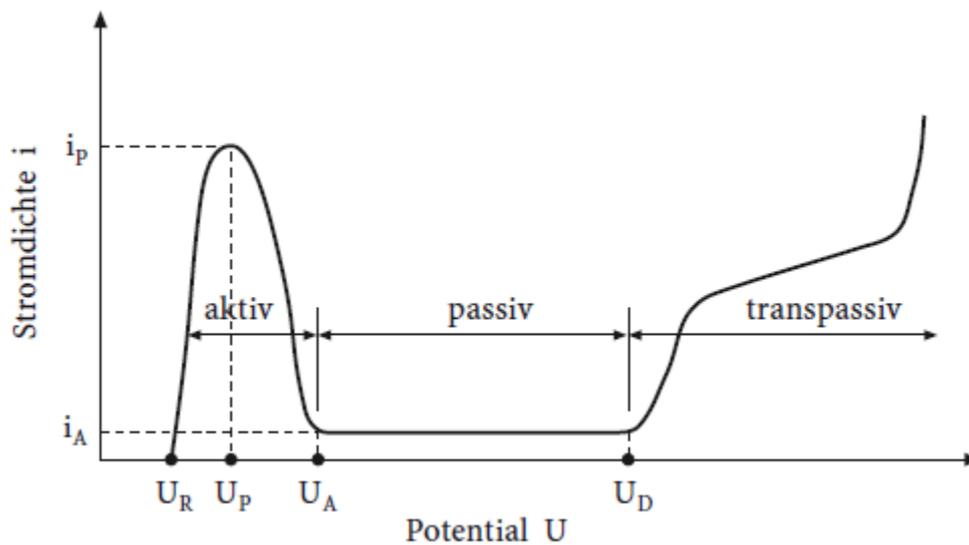


Abb. 31: Lineare Darstellung (schematisch) anodische SPK eines passivierbaren Chromstahles unter den Bedingungen der Säurekorrosion (schematisch).  $U_A$ : Aktivierungspotential;  $U_P$ : Passivierungspotential;  $U_D$ : transpassives Durchbruchpotential;  $U_R$ : Ruhepotential;  $i_A$ : passive Auflösungsstromdichte;  $i_p$ : Passivierungsstromdichte [44]

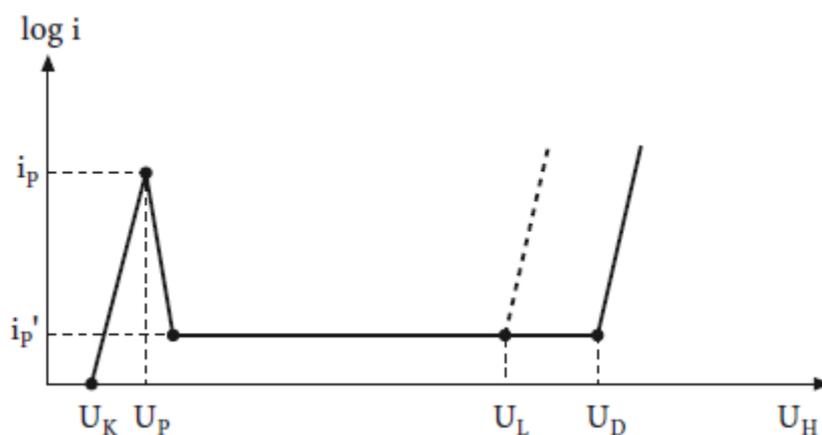


Abb. 32: Lineare Darstellung (schematisch) SPK Einschränkung des Passivbereiches durch am Lochkorrosionspotential  $U_L$  einsetzende Lochkorrosion. Lage von  $U_L$  wird bestimmt durch: Chloridkonzentration, pH-Wert, Temperatur und Strömung.  $U_K$ = Korrosionspotential;  $U_P$ = Passivierungspotential;  $U_L$ = Lochkorrosionspotential;  $U_D$ = Durchbruchpotential;  $i_p$ = Passivierungsstromdichte;  $i_p'$ = passive Reststromdichte [44]

Diese kann im Gegensatz zu einem flächigen Abtrag nicht über Korrosionsstrom bzw. Masseverlust charakterisiert werden, sondern über das Lochkorrosions-

potential, d.h. Anstieg der Kurve nach einem passiven Verlauf. Zur Charakterisierung der Lochkorrosion werden Anzahl und Tiefe der entstandenen Löcher im Werkstoff herangezogen. Diese Löcher entstehen durch lokale Fehlstellen (Reaktivierung) in der Passivschicht.

### **Durchführung**

Die Ruhepotentialmessungen wurden in den in Tabelle 6 aufgeführten Medien durchgeführt. Bei dekorativ verchromten Bauteilen sollte eine Ruhepotentialmessung 10h dauern, damit sich das Potential einstellen kann. Bei einem Einzelwerkstoff des Korrosionssystems ohne Diskontinuitäten kann diese Zeit verkürzt werden, sodass vor jeder Polarisationsmessung die Aufnahme von Ruhepotential-Zeit-Kurven über 40 min erfolgte, um dem Korrosionssystem genügend Zeit zu geben, sich an die neuen Umgebungsbedingungen anzupassen und ein reproduzierbares Potential einzustellen. Weiterhin wurde so die Potentiallage der einzelnen Nickelüberzüge in den verschiedenen Salzlösungen ermittelt.

Jede Messung erfolgte mindestens dreimal, um eventuelle Fehlmessungen ausschließen zu können. Für die Ermittlung der Ruhepotentiale wurden jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen des letzten Messwertes verwendet. Direkt vor und nach jeder Messung erfolgte die Reinigung der Proben mit deionisiertem Wasser und Aceton. Die Aufsatzmesszelle wurde auf der Probe aufgesetzt und unmittelbar vor der Messung mit dem jeweiligen Elektrolyten befüllt. Nach der vierzigminütigen Ruhepotentialmessung erfolgte auf demselben Messpunkt mit demselben Elektrolyten die Aufnahme einer Stromdichte-Potentialkurve (SPK) mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von 0,2 mV/s. Aufgrund der Potentialdifferenz der sich eingestellten Ruhepotentiale in Abhängigkeit der jeweiligen Salzart und Salzkonzentration wurde kein statisches Startpotential für die Messungen gewählt. Der Messbeginn war immer 50 mV vor dem sich zuvor eingestellten Ruhepotential der jeweiligen Probe, um mit dem Potentiostat keine kathodischen Reaktionen zu erzwingen.

### **6.5. Elektrochemische Halteversuche**

Bei einem Halteversuch wird ein konstanter Strom (galvanostatisch) oder ein konstantes Potential (potentiostatisch) auf das Korrosionssystem aufgeprägt und Antwort des Korrosionssystems in Form einer Strom- bzw. Potential-Zeit Kurve aufgenommen.

## **Durchführung**

Um die Oberfläche der dekorativ verchromten Kunststoffanbauteile gezielt und zeitgerafft auflösen zu können (Versuch der Nachstellung des Chromschadensbildes), wurde dem Korrosionssystem durch den Potentiostaten ein elektrischer Strom aufgezwungen. Je nach Höhe des eingestellten Stromes stellt sich in Abhängigkeit vom gewählten Elektrolyten ein bestimmtes Potential ein. Durch je drei Messungen sollten eventuelle Fehlmessungen ausgeschlossen werden.

### **6.6. Auslagerungsversuch an Laboratmosphäre**

Auslagerungsversuche sollen die natürlichen Korrosionsvorgänge nachstellen. Die Bauteile wurden mit den gesättigten Elektrolyten benetzt und in definierten Umgebungsbedingungen ( $T = 20$  bis  $25^{\circ}\text{C}$ , relative Luftfeuchte = 30 bis 60 %) ausgelagert. Ein Datenlogger Humidity-Thermometer von Precision überwachte die Umgebungsbedingungen. Zweck dieser Untersuchung ist die Beobachtung, nach welcher Zeitspanne sich ein Korrosionsschaden einstellt und wie dieser beschaffen ist.

### **6.7. Auslagerungsversuch auf dem Prüfgelände/ Praxisversuch**

Um die elektrochemischen Ergebnisse aus den Labormessungen abzusichern, wurden die Testteile einem Feldversuch unterzogen. Mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband konnten die Testteile an den zuvor gereinigten Fahrzeugen fixiert werden. Die Belastung der Oberfläche erfolgte aus dem Fahrbetrieb und zusätzlich durch ein wöchentliches manuelles Besprühen mit der jeweiligen hochmolaren Salzlösung aus einer Plastikpumpflasche.

### **6.8. Mikroskopie und Oberflächenanalyse**

Die Oberflächen der Proben wurden vor Messbeginn mikroskopisch analysiert. Sowohl nach Auslagerungen und Aufnahme der SPK als auch nach den galvanostatischen Halteversuchen erfolgte eine Betrachtung der entstandenen Probenoberflächen unter dem Auflicht- und ggf. unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM).

## 7. Elektrochemische Voruntersuchungen an Serienteilen

Unter den Proben aus der Produktion waren sowohl mikroporöse als auch mikrorissig verchromte Serienbauteile. Die Ruhepotentiale (OCP) wurden als Funktion der verschiedenen Salzkonzentrationen auf dekorativ verchromten Oberflächen gemessen.

### 7.1 Ruhepotentiale

Als zweckmäßig erwiesen sich 10 Stunden außenstromloses Messen mittels Aufsatzmesszelle. Erst nach dieser Expositionszeit der Elektrolyte auf der Oberfläche konnte ein signifikantes Driften der Ruhepotentiale ausgeschlossen werden.

### 7.2 Stromdichte-Potentialkurven

Der Messbeginn der SPK war stets  $-50$  mV zum dem sich zuvor außenstromlos eingestellte Ruhepotential. Der Elektrolyt nach der Ruhepotentialmessung wurde nicht ausgetauscht, sodass der Messpunkt nach der 10h OCP direkt für die SPK übernommen werden konnte. Die SPK in NaCl und  $\text{CaCl}_2$  Lösungen dienten einer ersten Abschätzung, wie sich das Korrosionsverhalten von Glanznickel (mikroporöse bzw. mikrorissige Verchromung) in Abhängigkeit von den Salzionen und Salzkonzentration verändert. Die Korrosionsstromdichten des Glanznickels verringern sich mit steigender Calciumchloridkonzentration. Diese Werte korrelieren mit denen der gemessenen Korrosionspotentiale, welche positivere Werte annehmen. Dadurch dass weniger Elektronen in Lösung gehen, verringert sich die Glanznickelauflösung. Das bedeutet beispielsweise beim 6 M Calciumchloridelektrolyt einen geringeren Stromfluss über das Glanznickel als bei NaCl Lösungen.

### 7.3 Steilanstieg der Korrosionspotentiale/ Lochkorrosionspotentiale

Die Oberflächen der dekorativ verchromten Kunststoffanbauteile wurden bis  $1300$  mV in positive Richtung polarisiert. Einzig die aufgenommenen Potentialwerte in 6M  $\text{CaCl}_2$  wichen von den anderen Werten ab. Die Abb. 33 stellt die Mittelwerte der gemessenen Korrosionspotentiale dar. In allen Elektrolyten stellen sich bei beiden Bauteilen im Originalzustand Werte von rund  $200$  mV<sub>(NHE)</sub> ein, was der Auflösung von Glanznickels entspricht. Die Ausnahme ist die Messung in 6 M Calciumchlorid. Hier stellt sich ein Potentialwert von rund  $1200$  mV<sub>(NHE)</sub> ein. Dieser Wert entspricht einer Chromatbildung. Das ist ein Anzeichen auf eine mögliche Chromkorrosion.

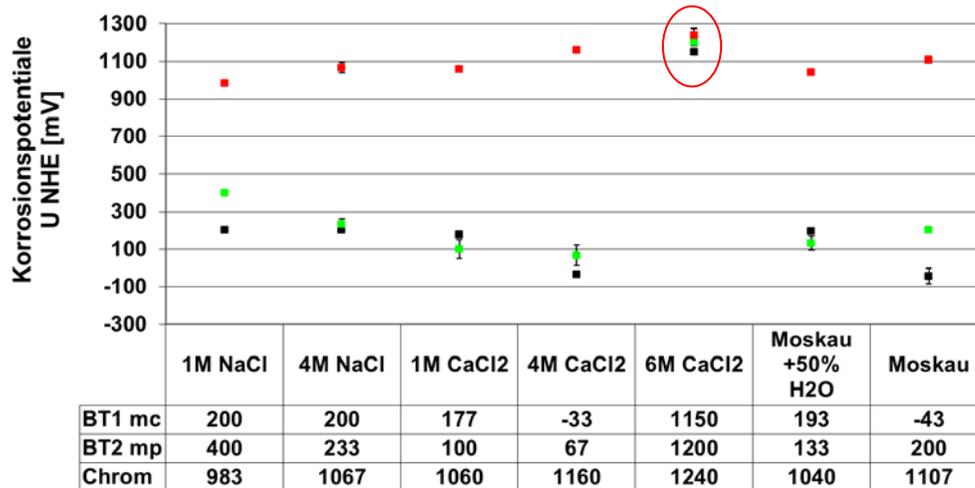


Abb. 33: Mittelwerte Korrosionspotentiale nach SPK aus Ruhepotential mit Aufsatzmesszelle  
 schwarz: mikrorisssiges Bauteil im Originalzustand  
 grün: mikroporiges Bauteil im Originalzustand  
 rot: galvanisch abgeschiedenes Chrom

Aufgrund dieser Ergebnisse sind galvanostatische Auflösungsversuche die erste Wahl, um das Korrosionsverhalten und die Interaktion von Chrom und Glanznickel zu untersuchen. Anhand der gemessenen Potentiale kann abgeschätzt werden, ob Glanznickel oder Chrom korrodiert.

#### 7.4 Galvanostatische Halteversuche

Die dekorativ verchromten Kunststoffanbauteile wurden bei Raumtemperatur in 6 M  $\text{CaCl}_2$ , pH 6 mit einem konstanten Strom belastet, weil bei den SPK in diesem Elektrolyt ein Chrompotential bzw. Lochkorrosionspotential bei ca.  $+1300 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  messbar war. Die einstündigen Messungen wurden mit vier verschiedenen Stromdichten durchgeführt. Die Abb. 34 und Abb. 35 zeigen Potential-Zeit-Kurven eines mikrorisssigen und eines mikroporigen Bauteiles im Originalzustand in 6 M  $\text{CaCl}_2$ .

Beim mikrorisssigen Bauteil ist das Potential (außer bei  $327 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und  $32,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) nach weniger als einer Minute kleiner als  $+200 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  und verläuft dann konstant über die ganze Messung bei einem Wert von ca.  $0 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$ . Bei der gewählten Stromdichte von  $327 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  hält sich das Potential für ca. 20 min bei rund  $+1350 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$ , fällt anschließend auf auf einen Wert von ca.  $-250 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  ab und bleibt bis zum Ende der Messung konstant.

Im Gegensatz dazu variiert beim mikroporig verchromten Bauteil je nach Stromdichte sowohl das Startpotential (von  $+750$  bis  $+1350 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$ ) als auch die Dauer bis zum Potentialabfall.

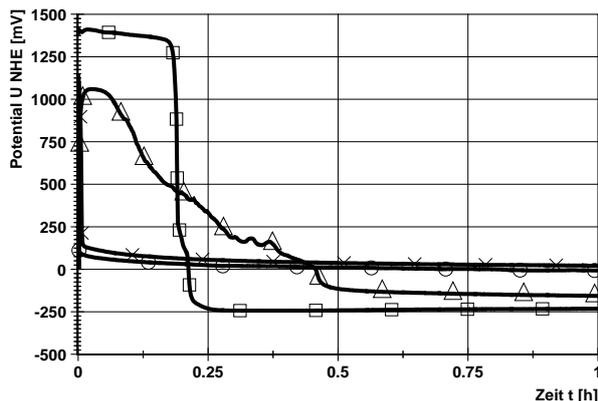


Abb. 34: Potential-Zeit Kurven **mikorissiges Bauteil** im Originalzustand,  
**6 M CaCl<sub>2</sub>**, pH 6, V = 20 ml, A = 1,53 cm<sup>2</sup>,  
 □  $i = 327 \mu\text{A}/\text{cm}^2$   
 △  $i = 32,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$   
 X  $i = 6,54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$   
 ○  $i = 3,27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

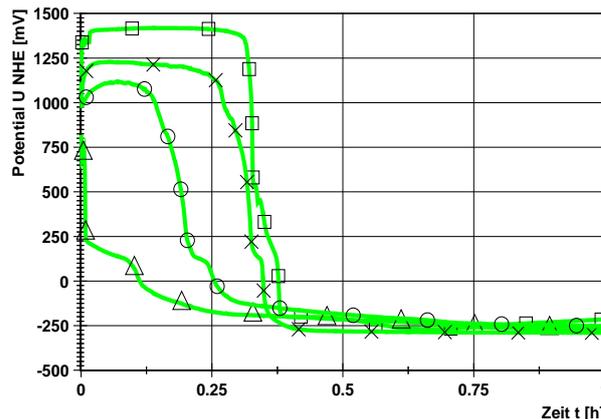


Abb. 35: Potential-Zeit Kurven **mikroporiges Bauteil** im Originalzustand,  
**6 M CaCl<sub>2</sub>**, pH 6, V = 20 ml, A = 1,53 cm<sup>2</sup>,  
 □  $i = 327 \mu\text{A}/\text{cm}^2$   
 △  $i = 32,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$   
 X  $i = 6,54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$   
 ○  $i = 3,27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Nach einer Stunde stellt sich bei allen gewählten Strömen ein Potential von ca.  $-250 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  ein (Abb. 35).

## 7.5 Mikroskopie nach SPK und galvanostatischen Halteversuchen

Um herauszufinden, warum sich verschiedene Potentiale bei den jeweils eingestellten Strömen gebildet haben, wurden die Bauteiloberflächen nach den SPK bzw. galvanostatischen Halteversuchen mikroskopisch untersucht. Anhand der Bildaufnahmen haben sich 5 verschiedene Korrosionsbilder eingestellt.

### Korrosionsbild 1 mikroporige Verchromung

Die Abb. 36 zeigt nach SPK an mikroporig verchromten Bauteilen in 6 M CaCl<sub>2</sub>, dass durch eine Polarisationsmessungen ( $-800 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  bis  $+1700 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$ ) mit einer Aufsatzmazzelle bei einer Polarisationsgeschwindigkeit von 3 mV/s bei allen Elektrolyten die Korrosion wie gewünscht in die Nickelüberzüge gelenkt wird. Das Glanznickel korrodiert unter dem Chromüberzug. Durch den auf das Korrosionssystem aufbrachten Zwang in anodische Richtung wurde Glanznickel so stark aufgelöst, dass das Chrom unterhöhlt wird, bis es schließlich in den Hohlraum einbricht.

Zu erkennen ist das mechanische Brechen von Chrom an den glatten Bruchkanten (siehe rot eingekreiste Fläche).



Abb. 36: Auflichtmikroskopaufnahme mikroporiges Bauteil nach Polarisationsmessung, 3 mV/ s in 6 M CaCl<sub>2</sub>, pH 6, 1h, A= 1,53 cm<sup>2</sup>, i= 65,4 µA/ cm<sup>2</sup>,  
 ○ = mechanisch abgebrochenes Stück Chrom

Dieses Schadensbild entspricht nicht dem Feldschaden der Chromauflösung. Es zeigt eher in einer Art Schnelltest das Lebensende von Glanznickel nach Korrosion.

### Korrosionsbild 2 mikroporige Verchromung

Nach den galvanostatischen Halteversuchen in 6 M CaCl<sub>2</sub> mit sehr geringer Stromdichte (65,4 µA/ cm<sup>2</sup>) entstanden andere Oberflächendefekte als bei Korrosionsbild 1 (vgl. Abb. 37). Diese Aufnahmen spiegeln den beginnenden Feldschaden wider.



Abb. 37: Auflichtmikroskopaufnahme mikroporiges Bauteil im Originalzustand nach galvanostatischem Halteversuch in 6 M CaCl<sub>2</sub>, pH 6, 1h, A= 1,53 cm<sup>2</sup>, i= 65,4 µA/ cm<sup>2</sup>,  
 ○ = Chrom korrodiert mit darunter freigelegtem Nickel

Die aus den Feldreisen (vgl. Kap. 2, Kap. 4.6.4 Abb. 18) bekannten Oberflächen-defekte in Wölkchenform entstehen unter idealen Laborbedingungen nicht, weil in diesen Versuchen keine Verunreinigungen im Elektrolyt vorhanden waren und der Strom über die ganze Messzeit konstant war. Chrom löst sich von der Pore ausgehend flächig auf, sodass das darunterliegende Nickel mit gelblicher Färbung auch ohne Mikroskop in Augenschein tritt.

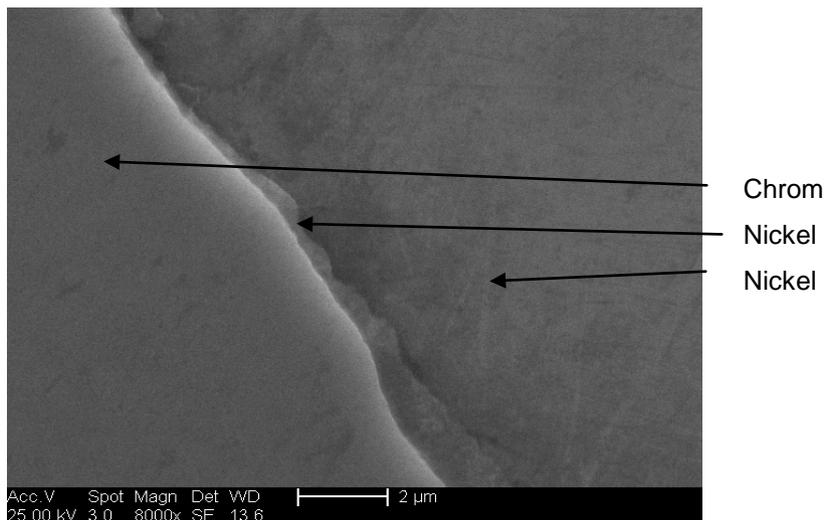


Abb. 38: REM - Aufnahme mikroporiges Bauteil nach galvanostatischem Halteversuch in 6 M  $\text{CaCl}_2$ , pH 6, 1 h,  $A = 1,53 \text{ cm}^2$ ,  $i = 65,4 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$

Abhängig von der Höhe des eingestellten Stromes löst sich die Chromoberfläche ausgehend von den Poren unterschiedlich schnell auf. Dies kann bis zur kompletten Entchromung vorangetrieben werden, was aber hier nicht zielführend ist. Dieses Bild entspricht dem Korrosionsschaden der dekorativ verchromten Kunststoffanbauteile nach Streusalzbelastung in Moskau bzw. Denver und ist im Labor reproduzierbar, wenn während des galvanostatischen Halteversuchs über eine gewisse Zeit das Potential bei +1200 mV gehalten wird, bevor es auf  $-250 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  abfällt (vgl. Abb. 35). Eine detaillierte Betrachtung des entstandenen Schadensbildes (rot eingekreist) mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt Abb. 38. Auf der linken Seite ist der Chromüberzug zu sehen. Der schmale Bereich daneben wurde mittels EDX - Analyse als Nickel detektiert. Auf der rechten Seite der Abb. 38 ist ebenfalls Nickel per EDX - Analyse ermittelt worden. Dieses liegt großflächig zur Oberfläche hin frei.

### Korrosionsbild 3 mikrorissige Verchromung

Die Abb. 39 zeigt das Rissnetzwerk nach SPK ( $-800 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  bis  $+1700 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$ ) in  $6 \text{ M CaCl}_2$ .

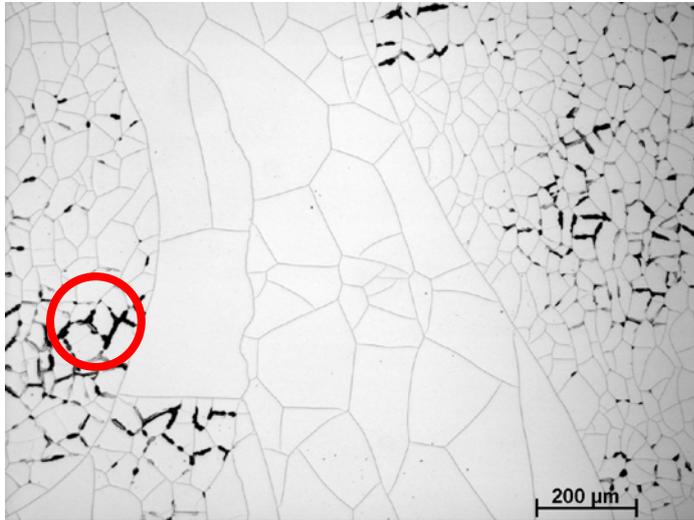


Abb. 39: Auflichtmikroskopaufnahme mikrorissiges Bauteil nach Polarisationsmessung  $3 \text{ mV/s}$ , in  $6 \text{ M CaCl}_2$ ,  $\text{pH } 6$ ,  $A = 1,53 \text{ cm}^2$   
 ○ = Glanznickelkorrosion in den Rissen

Bei Polarisationsmessungen mit einem Potentialvorschub von  $3 \text{ mV/s}$  korrodiert Nickel im Rissnetzwerk. Die Auflösung der Oberfläche beginnt in den Rissen. Von dort aus breitet sich der Korrosionsschaden sowohl in die Tiefe als auch an den Risskanten entlang aus. Das Glanznickel korrodiert unter dem Chromüberzug.

### Korrosionsbild 4 mikrorissige Verchromung

Abb. 40 zeigt die mikroskopische Aufnahme nach galvanostatischem Halteversuch an mikroporig verchromten Bauteilen in  $6 \text{ M CaCl}_2$ . Die Bauteiloberfläche weist nach einer Belastung mit sehr geringer Stromdichte ( $65,4 \mu\text{A/cm}^2$ ) ein anderes Schadensbild auf als nach der Polarisationsmessung (vgl. Abb. 34).

Es entsteht keine Korrosion entlang der Risse, sondern eine schollenartige Chromauflösung in statistisch verteilten Bereichen der Oberfläche. Die angrenzenden Risse begrenzen lokal die Auflösung des Chroms und verhindern eine flächige Ausbreitung, wie es bei den mikroporig verchromten Bauteilen der Fall ist.

Dieses Schadensbild stellt sich dann ein, wenn das Potential schnell aus dem Potentialbereich (ca.  $+1200 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$ ) auf  $0 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  fällt und dort konstant bleibt (vgl. Abb. 34). Die flächenhafte Auflösung von Chrom ist gering, da durch den frühzeitigen Potentialabfall ( $< 2$  Minuten) die Nickelauflösung in den Rissen stattfindet.



Abb. 40: Auflichtmikroskopaufnahme mikrorissiges Bauteil nach galvanostatischem Halteversuch in 6 M  $\text{CaCl}_2$ , pH 6, 1h,  $A= 1,53 \text{ cm}^2$ ,  $i= 65,4 \mu\text{A}/ \text{cm}^2$

○ = Chromkorrosion, Schollenbildung mit Freilegung von Glanznickel

Die Abb. 41 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Schadens am mikrorissigen Bauteil nach dem einstündigen galvanostatischen Halteversuch in 6 M  $\text{CaCl}_2$ . Der Bereich oben links zeigt den Chromüberzug. Darunter folgt ein Riss, unter welchem der Ausschnitt mit der korrodierten Stelle aus der Abb. 40 (rot eingekreist) zu sehen ist. Dort wurde durch den galvanostatischen Halteversuch das Chrom aufgelöst, sodass die darunter liegenden Nickelüberzüge zur Oberfläche hin offen liegen.

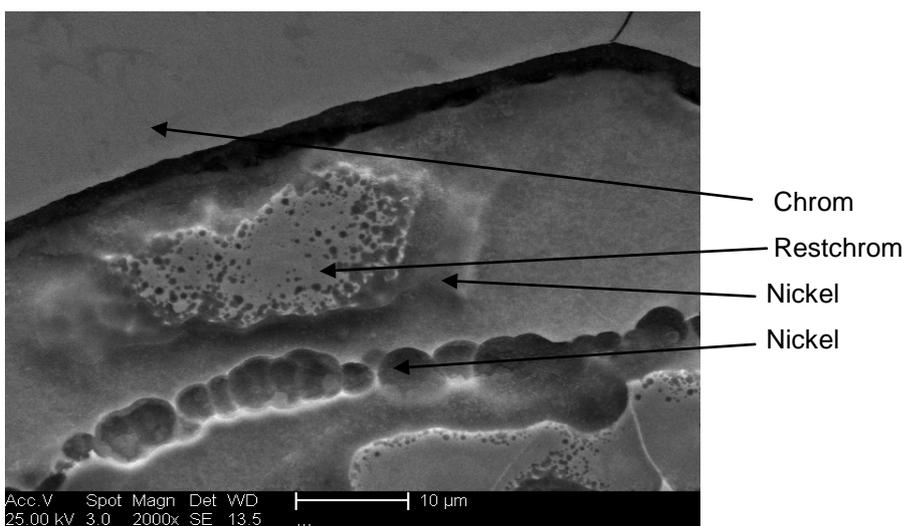


Abb. 41: REM - Aufnahme mikrorissiges Bauteil nach galvanostatischem Halteversuch in 6 M  $\text{CaCl}_2$ , pH 6, 1 h,  $A= 1,53 \text{ cm}^2$ ,  $i= 65,4 \mu\text{A}/ \text{cm}^2$

### Korrosionsbild 5 mikrorissige Verchromung

Abb. 42 zeigt das Rissnetz nach Erhöhung des angelegten Stromes (vgl. Abb. 34).

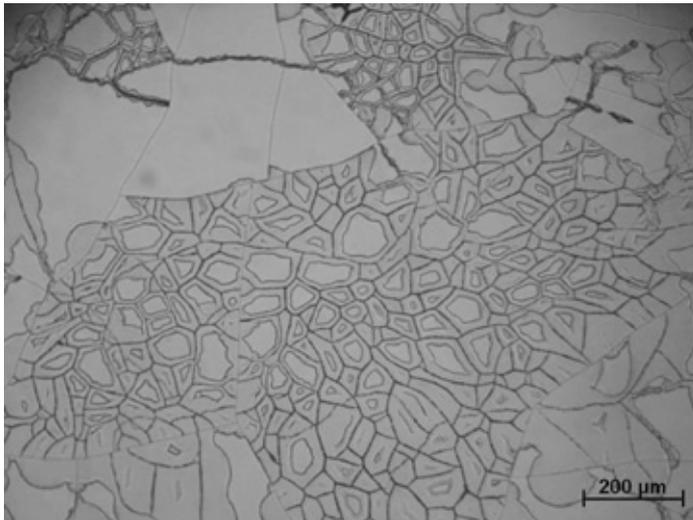


Abb. 42: Auflichtmikroskopaufnahme mikrorissiges Bauteil nach galvanostatischem Halteversuch in 6 M CaCl<sub>2</sub>, pH 6, 1h, A = 1,53 cm<sup>2</sup>, i = 327 µA/cm<sup>2</sup>

Bleibt das Potential aufgrund des hohen angelegten Stromes eine gewisse Zeitspanne im Bereich bei ca. +1200 mV<sub>(NHE)</sub>, kann sich Chrom flächenhaft auflösen. Nach einem Potentialabfall von +1200 auf Werte um -250 mV<sub>(NHE)</sub> stellt sich Nickelauflösung ein. Dieser Schaden ist aus dem Feld nicht bekannt.

## 8. Elektrochemische Untersuchungen Einzelwerkstoffe

### 8.1 Werkstoffe des aktuell in Serie verwendeten Korrosionssystem Ni/Cr

Wie im Kapitel 6.2 Probenvorbereitung beschrieben, wurden die Testteile nicht zu Ende galvanisiert. Je nach zu untersuchendem Überzug wurde der Galvanikprozess abgebrochen. Das folgende Kapitel stellt die Messergebnisse der einzelnen metallischen Überzüge dar.

#### 8.1.1 Ruhepotentiale der einzelnen Nickelüberzüge des Korrosionsschutzsystems Ni/Cr in verschiedenen Elektrolyten

In der Abb. 43 sind die Ruhepotentiale von Halbglanznickel, Glanznickel, mikroporigem Nickel und mikrorissigem Nickel dargestellt. In 1 M Natriumchlorid Elektrolyten stellt sich stets das positivste Ruhepotential ein. Aufgrund der höchsten Salzkonzentration stellt sich in 6 M  $\text{CaCl}_2$  immer das negativste Potential ein. 5 M  $\text{MgCl}_2$  liegt von der Salzkonzentration zwischen 1 M  $\text{NaCl}$  und 6 M  $\text{CaCl}_2$ .

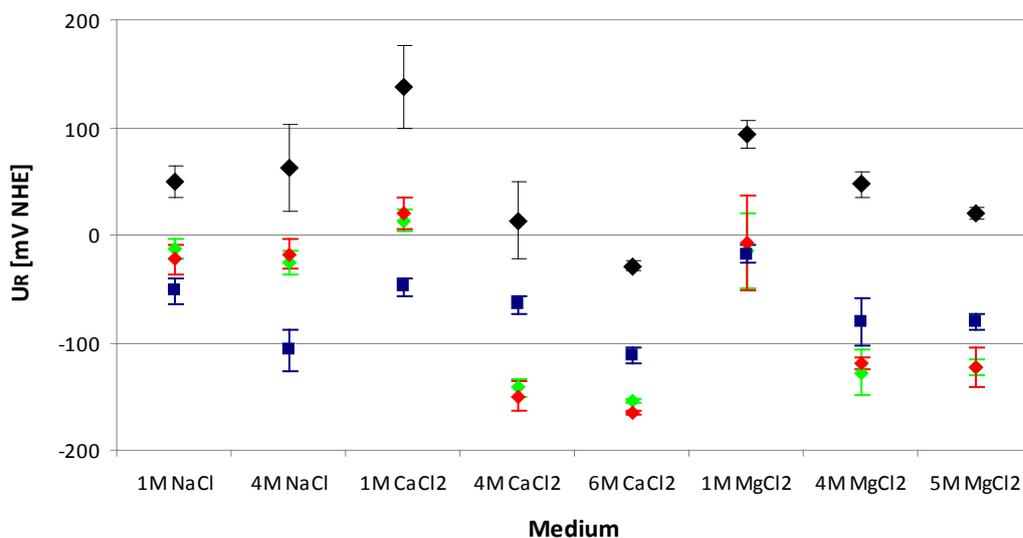


Abb. 43: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ruhepotentiale von Halbglanznickel (schwarz), Glanznickel (grün), mikroporigem Nickel (rot), mikrorissigem Nickel (blau) nach 40 min in Abhängigkeit vom Medium [17]

Beim Vergleich der einzelnen Nickelüberzüge untereinander ist Halbglanznickel der Überzug mit den jeweils positivsten Potentialen. Das Ruhepotential der Halbglanznickelüberzüge ist in allen Elektrolyten um etwa 100 mV positiver als das Ruhepotential der übrigen Nickelüberzüge. Die Ruhepotentiale des Glanznickels und des mikroporigen Nickels liegen in einem vergleichbaren Potentialbereich.

Das war zu erwarten, weil Glanznickel und mikroporig Nickel im Gegensatz zum Halbglanznickel eingebauten Schwefel haben, welcher die Potentiale zu negativeren Werten verschiebt. Demzufolge ähneln sich die Kurven von Glanznickel und mikroporigem Nickel sehr. Grund dafür ist eine fast gleiche Badchemie bei der Abscheidung. Dazu kommt, dass durch die Poren des mikroporigen Nickels stets ein Mischpotential zwischen Glanznickel und mikroporigem Nickel gemessen wird.

Mikrorissiges Nickel wird im Allgemeinen aus einem chloridischen Bad abgeschieden, damit aufgrund hoher Eigenspannungen im abgeschiedenen Metall in einer späteren Heißspüle Risse erzeugt werden können. Das Ruhepotential in 1 M NaCl ist elektrochemisch negativer als bei mikroporigem Nickel. Demgegenüber ist das Potential in hochmolaren Elektrolyten positiver als bei mikroporigem Nickel.

Unabhängig vom jeweiligen Nickelüberzug ist mit höherer Molarität der  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{MgCl}_2$ -Elektrolyten eine Potentialverschiebung zu negativeren Werten zu beobachten. Die Verschiebung des Ruhepotentials durch die Erhöhung der Konzentration der Natriumchloridlösung von 1 M auf 4 M liegt außer bei mikrorissigem Nickel innerhalb der Messgenauigkeit. Bei mikrorissigen Nickelüberzügen wird das Ruhepotential negativer.

Die Ruhepotentiale des mikrorissigen Nickels sind in NaCl und 1 M  $\text{CaCl}_2$  stets negativer und ab 4 M  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  stets positiver als Glanznickel und mikroporiges Nickel. In 1 M  $\text{MgCl}_2$  Lösung sind die Ruhepotentiale annähernd gleich. Die Standardabweichung der Messwerte wird unter der gewählten Messdauer mit steigender Konzentration in Calcium- und Magnesiumchloridlösungen geringer. Da bei einem negativeren Ruhepotential eine höhere Auflösungsrate auftritt, ist die höchste Korrosionsrate bei den hochkonzentrierten Calcium- und Magnesiumchloridlösungen und die geringste Korrosionsrate in den 1 M Salzlösungen zu erwarten.

### **8.1.2 Stromdichte-Potentialkurven der einzelnen Nickelüberzüge des Korrosionsschutzsystems Ni/Cr in verschiedenen Elektrolyten**

Bei Verwendung von 1 M Natriumchloridelektrolyten (grüne Kurven) ist ein stetes Auflösungsverhalten zu sehen, welches durch den Potentialvorschub des Potentiostaten erzwungen wird. Das gleiche Verhalten ist in 1 M bis 4 M  $\text{CaCl}_2$  - bzw.  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyten messbar. In hochmolaren  $\text{MgCl}_2$  - und  $\text{CaCl}_2$  Elektrolyten tritt beim Überschreiten einer maximalen Stromdichte eine Passivierung der

Nickeloberfläche ein. Dieser Stromdichteabfall ist in 6 M  $\text{CaCl}_2$  stets ausgeprägter als bei 5 M  $\text{MgCl}_2$  und tritt bei allen verwendeten Nickeloberflächen auf.

Auf Grund der Übersichtlichkeit und Zusammenfassung werden in den graphischen Darstellungen der Abb. 44 bis Abb. 47 stets 1 M NaCl als „Normalzustand“ (vgl. NSS Test) mit 6 M  $\text{CaCl}_2$  und 5 M  $\text{MgCl}_2$  als „Extremzustand“ miteinander verglichen.

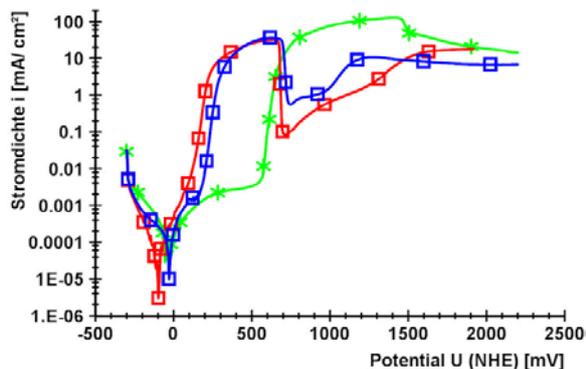


Abb. 44: SPK Halbglanznickel,  $v = 1 \text{ mV/s}$ ,  
 $A = 0,28 \text{ cm}^2$ , [17]  
 1 M Natriumchloridlösung (grün - Kreuz)  
 6 M Calciumchloridlösung (rot- Quadrat)  
 5 M Magnesiumchloridlösung (blau - Quadrat)

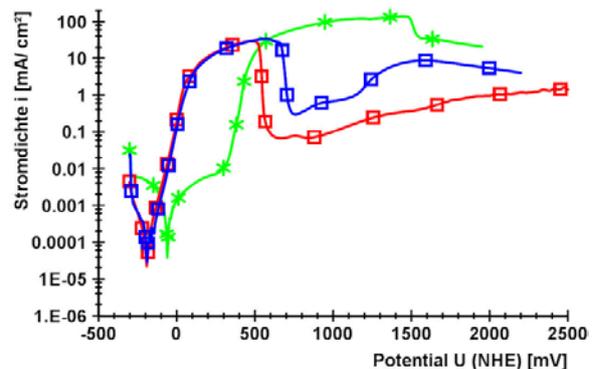


Abb. 45: SPK Glanznickel,  $v = 1 \text{ mV/s}$   
 $A = 0,28 \text{ cm}^2$ , [17]  
 1 M Natriumchloridlösung (grün - Kreuz)  
 6 M Calciumchloridlösung (rot- Quadrat)  
 5 M Magnesiumchloridlösung (blau - Quadrat)

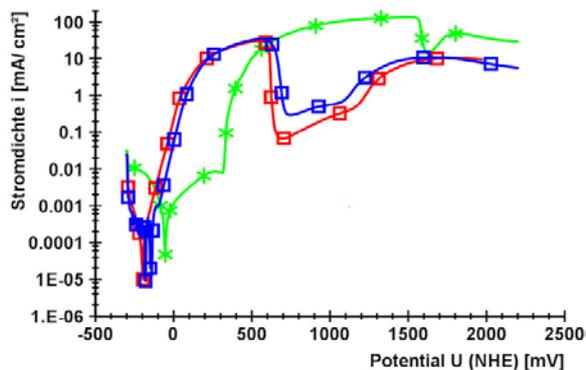


Abb. 46: SPK mikroporiges Nickel,  $v = 1 \text{ mV/s}$ ,  
 $A = 0,28 \text{ cm}^2$ , [17]  
 1 M Natriumchloridlösung (grün - Kreuz)  
 6 M Calciumchloridlösung (rot- Quadrat)  
 5 M Magnesiumchloridlösung (blau - Quadrat)

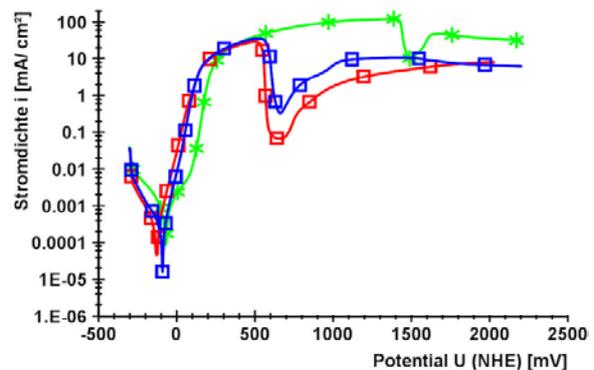


Abb. 47: SPK mikrorissiges Nickel,  $v = 1 \text{ mV/s}$ ,  
 $A = 0,28 \text{ cm}^2$ , [17]  
 1 M Natriumchloridlösung (grün - Kreuz)  
 6 M Calciumchloridlösung (rot- Quadrat)  
 5 M Magnesiumchloridlösung (blau - Quadrat)

Alle Nickelüberzüge lösen sich in NaCl-Elektrolyten stets komplett auf. Demgegenüber sind sowohl Glanznickel als auch mikroporiges- und mikrorissiges Nickel in hochmolaren  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyten passivierbar.

Zum Vergleich werden die Kurven der Proben in den drei hochmolaren Salzelektrolyten verglichen. Die halblogarithmische (Abb. 48) und die lineare Darstellung der SPK (Abb. 49) von Glanznickel zeigen ein sehr unterschiedliches Auflösungs-

verhalten in NaCl im Vergleich zu  $MgCl_2$  bzw.  $CaCl_2$ . Dies soll hier näher herausgearbeitet werden, weil Glanznickel im Korrosionssystem die entscheidende Rolle der galvanischen Anode übernimmt.

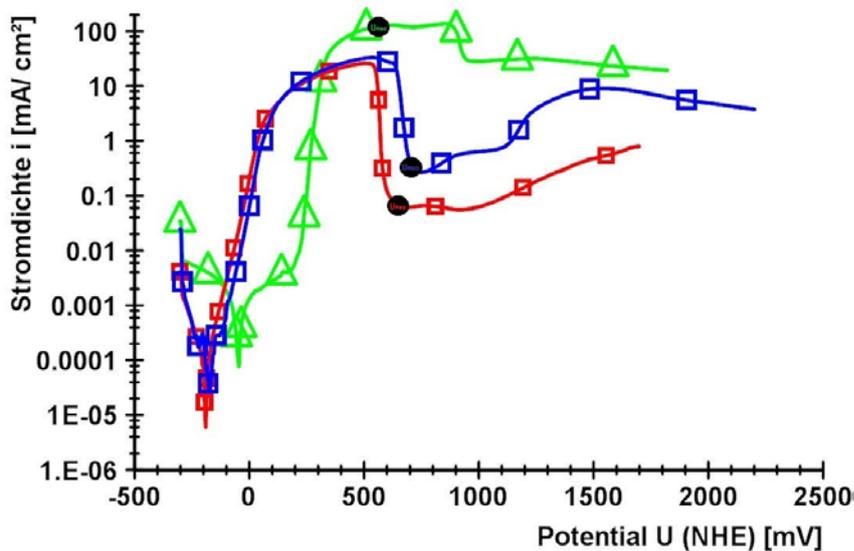


Abb. 48: halblogarithmische SPK,  $v = 1 \text{ mV/s}$ , Glanznickel, 4 M Natrium- (grün - Dreieck), 6 M Calcium- (rot- Quadrat), 5 M Magnesiumchloridlösung (blau - Quadrat) [10]

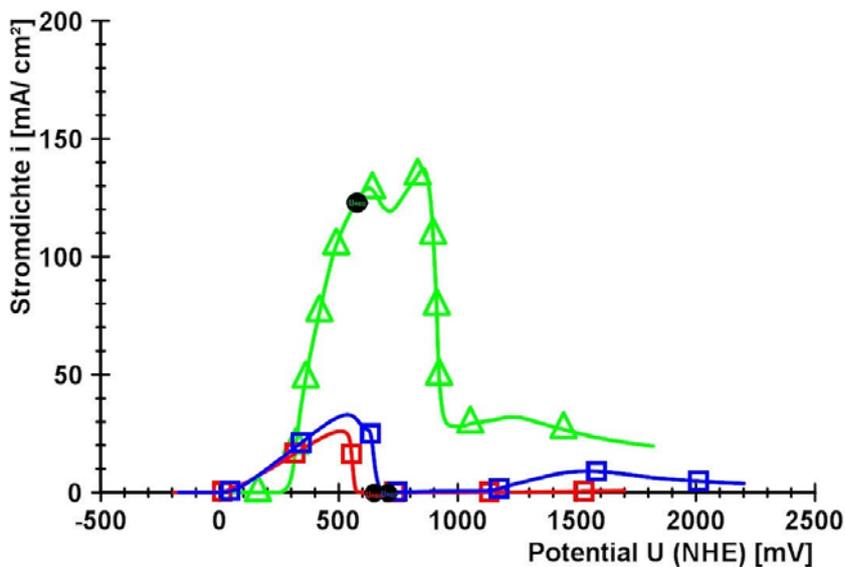


Abb. 49: lineare SPK,  $v = 1 \text{ mV/s}$ , Glanznickel, 4 M Natrium- (grün - Dreieck), 6 M Calcium- (rot- Quadrat), 5 M Magnesiumchloridlösung (blau - Quadrat) [17]

In den Abbildungen ist auf der SPK die Lage des Korrosionspotentials des jeweiligen Elektrolyten mit einem schwarzen Punkt markiert. In 4 M NaCl Lösung befindet sich der Punkt in der aktiven Auflösung von Glanznickel. Bei Verwendung von 5 M  $MgCl_2$ - bzw. 6 M  $CaCl_2$ -Lösung befindet sich der Punkt im Passivbereich der SPK.

Neben der Lage des Ruhepotentials verändern sich je nach Salzlösung auch die Anstiege der SPK.

Bei der 4 M Natriumchloridlösung ist der Anstieg erst flach, ab  $300 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  steil und bis zur kompletten Auflösung des Überzuges steigend. Demgegenüber ist in hochkonzentrierten Calcium- und Magnesiumchloridlösungen der Anstieg der SPK sofort aus dem Ruhepotential kommend steigend (vgl. Abb. 48).

Die maximal erreichbare Stromdichte ist in hochmolaren NaCl-Lösungen signifikant höher (ca. Faktor 10) als in hochmolaren  $\text{CaCl}_2$ - bzw.  $\text{MgCl}_2$ -Elektrolyten. In hochmolaren NaCl-Elektrolyten wird die höchste Stromdichte erreicht. Glanznickel wird komplett aufgelöst.

Allgemein führt die Erhöhung der Konzentration der Natriumchloridlösung von 1 M auf 4 M zu einem steileren Anstieg der SPK und zu einer Zunahme der maximalen Stromdichte, sodass die aktive Auflösung aller untersuchten Nickelüberzüge mit Erhöhung der NaCl Konzentration verbessert wird.

Bei Calcium- und Magnesiumchloridlösungen ist es umgekehrt. Durch eine Erhöhung der Konzentration von 1 M auf 5 M bzw. 6 M werden die maximal erreichbaren Stromdichten auf ca. ein Drittel verringert. Die aktive Auflösung aller Nickelüberzüge wird in diesen Medien mit steigender Konzentration stark gehemmt. In hochkonzentrierten Calcium- und Magnesiumchloridlösungen nimmt die Stromdichte von Glanznickel nach Erreichen eines Maximums bei ca.  $500 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  um bis zu drei Dekaden ab, sodass die galvanische Anode (Glanznickel) ihre schützende Funktion gegenüber der Kathode (Chrom) verliert (vgl. Abb. 48, Abb. 49).

Mikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass nach dem Stromdichtemaximum mit anschließendem Übergang zur Passivität Nickel nicht weiter aufgelöst, sondern geschützt durch eine graue Deckschicht an der Oberfläche verbleibt, deren Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte, weil sie nach dem Ausschalten des Potentiostaten nicht selbsterhaltend ist. Zu dieser spontanen Deckschichtbildung kommt es stets nach Überschreitung eines elektrolytabhängigen Stromdichtemaximums. Mit steigender Chloridkonzentration der  $\text{CaCl}_2$ - bzw.  $\text{MgCl}_2$ -Elektrolyten verschiebt sich dieses Stromdichtemaximum  $i_{\text{max}}$  in kathodische Richtung und zu geringeren Werten. Eine Deckschichtbildung auf der Nickeloberfläche ist schon bei relativ geringen Stromdichten im Vergleich zu NaCl möglich. Bei einer potentiodynamischen Polarisationskurve von Glanznickel bis zum Korrosionspotential des

Elektrolyten zeigt sich, dass die sich bildende Deckschicht wesentlichen Einfluss auf die Stromdichte hat (vgl. Abb. 50).

Werden alle Stromdichten beim jeweiligen Korrosionspotential des Elektrolyten dargestellt, zeigt sich der Unterschied zwischen beispielsweise 4 M NaCl und 6 M CaCl<sub>2</sub>. In 4 M NaCl befindet sich der anodische Ast der Kurve in der aktiven Auflösung (siehe Abb. 49, siehe Tab. 7) und Korrosionsstromdichten von über 100 mA/ cm<sup>2</sup> können gemessen werden.

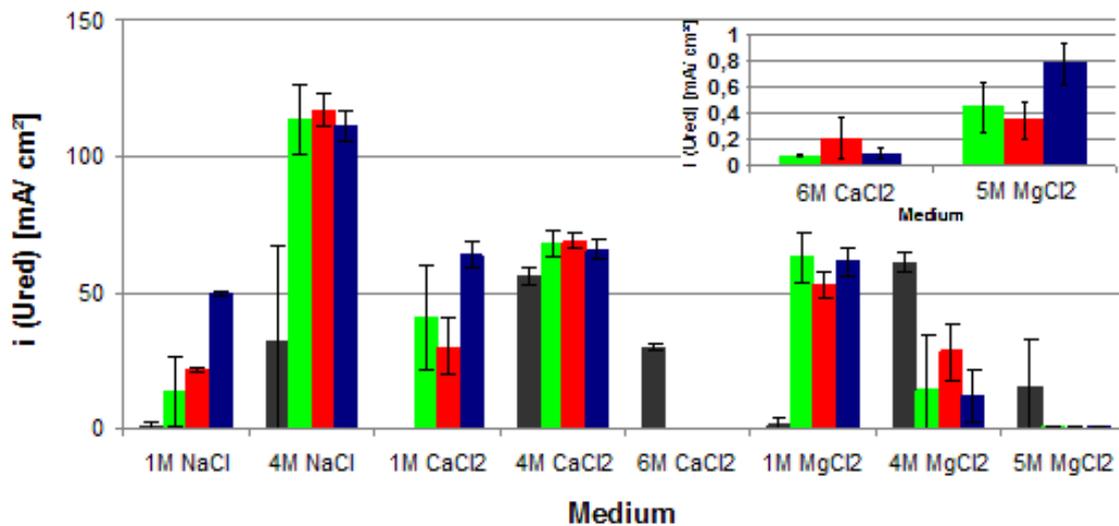


Abb. 50: Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromdichte beim Redoxpotential des Elektrolyten, Halbglanznickel (schwarz), Glanznickel (grün), mikroporiges Nickel (rot) und mikrorissiges Nickel (blau) in Abhängigkeit vom Medium [10]

Verallgemeinert bedeutet das stets eine Auflösung aller untersuchten Nickelüberzüge in NaCl-Elektrolyten. Das Korrosionssystem Ni/Cr funktioniert in diesen Salzelektrolyten einwandfrei.

Tab.7: Mittelwert und Standardabweichung von  $i(U_{Red})$  an  $U_{Red}$  für Glanznickel [25]

Elektrolyt	$i(U_{Red})$ [mA/ cm <sup>2</sup> ]	$U_{Red}$ [mV <sub>(NHE)</sub> ]
4 M NaCl	113,78 ± 12,46	567
6 M CaCl <sub>2</sub>	0,07 ± 0,01	646
5 M MgCl <sub>2</sub>	0,45 ± 0,20	706

Dagegen bewirkt eine Konzentrationserhöhung der  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{MgCl}_2$  Lösungen eine Reduzierung der Stromdichte von Glanznickel am Korrosionspotential des jeweiligen Elektrolyten (Abb. 50).

Das Korrosionspotential der 1 M und 4 M Calcium- und der 1 M Magnesiumchloridlösung liegt noch im Potentialbereich der aktiven Nickelauflösung. Bei der 4 M Magnesiumchloridlösung befindet sich das Korrosionspotential bereits im Übergangsbereich zwischen der aktiven Auflösung und der Deckschichtbildung.

Das Korrosionspotential der hochkonzentrierten Calcium- und Magnesiumchloridlösungen befindet sich im Passivbereich, d.h. eine Deckschichtbildung auf der Nickelanode einhergehend mit Stromdichteabfall um bis zu 3 Dekaden.

Eine Chromauflösung ist aufgrund der fehlenden Schutzstromdichte möglich (siehe Auslagerungsversuch reines galvanisch abgeschiedenes Cr in 6 M  $\text{CaCl}_2$ ).

### **8.1.3 Zusammenfassung der Messergebnisse des Korrosionssystems Ni/Cr**

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass es durch  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  Salze bei geringen relativen Luftfeuchten zur Aufhebung der Passivität des Chromüberzuges kommen kann. Aus diesem Grund ist die Funktion der galvanischen Anode zum Schutz des Chromüberzuges bei diesen Salzen und klimatischen Umgebungsbedingungen besonders wichtig. Elektrochemische Untersuchungen an galvanisch erzeugten Nickelüberzügen haben gezeigt, dass in hochkonzentrierten Calcium- und Magnesiumchloridlösungen bei Überschreitung eines bestimmten Potentials die Stromdichte des Nickels um bis zu drei Dekaden abnehmen kann [4]. Dem Korrosionssystem wird zum Verhängnis, dass Nickel ein passivierbares Metall ist. Durch Bildung einer Deckschicht verliert die Anode (Glanznickel) ihre Wirkung gegenüber der Kathode (Chrom). Chrom kann ohne anodischen Schutzstrom unter der Bildung von Chromat aufgelöst werden [12]. Bei mikroporigen Chromüberzügen erfolgt dies ausgehend von den Poren unter großflächiger Freilegung des darunter liegenden Glanznickelüberzuges. Demgegenüber wird die Chromauflösung bei einer mikrorissigen Oberflächenstruktur durch eine doppelt so hohe Chromüberzugsdicke und der Geometrie des Rissnetzwerkes begrenzt, sodass mit dem bloßen Auge kein optischer Schaden wahrnehmbar ist.

Aus diesem Wissen heraus soll eine Veränderung/ Legierung der Nickelüberzüge dafür sorgen, dass sich das Korrosionssystem Ni/Cr trotz hoher Korrosionspotentiale

hochkonzentrierter Salzelektrolyte stets im Bereich der aktiven Auflösung von Ni befindet.

Zur Bewertung kann die gemessene Stromdichte (Schutzstromdichte für Chrom) beim Redoxpotential des jeweiligen Elektrolyten herangezogen werden. Mit diesem Wert lassen sich einzelne Nickellegierungen in kritischen Korrosionsbedingungen miteinander vergleichen. Je höher die gemessene Schutzstromdichte ist, desto unwahrscheinlicher wird eine Chromauflösung sein.

Technisch mögliche Legierungselemente sind Phosphor, Wolfram und Zinn. Des Weiteren wurden hochglänzende metallische Überzüge in Chromoptik auf Korrosionsbeständigkeit getestet. Diese Überzüge unterscheiden sich zum konventionellen Cr / Ni System nur durch die Deckschicht. Diese ist kein Chrom, sondern eine Zinnlegierung, welche ähnliche optische Eigenschaften besitzt.

## **8.2 Werkstoffe - Nickellegierungen**

Es könnte von Interesse sein, wie sich das Korrosionsverhalten von Nickel aufgrund verschiedener Legierungselemente beeinflussen lässt. Ziel ist die Suche eines veränderten Auflösungsverhaltens in kritischen Salzelektrolyten zum Erhalt der aktiven galvanische Anode des Korrosionssystems.

Die Charakterisierung erfolgte in den beschriebenen Elektrolyten an den Oberflächen Glanznickel, Nickel-Phosphor NiP 6 %, NiP 15 %, Nickel-Wolfram NiW 29,5 %, NiW 36 %, und Zinn-Nickel SnNi (A), SnNi (B).

### **8.2.1 Charakterisierung Nickel-Phosphor im Vergleich zu Glanznickel**

#### **8.2.1.1 Ruhepotentiale Nickel-Phosphor**

Die Ergebnisse der 40 minütigen Ruhepotentialmessungen sind in Abb. 51 grafisch dargestellt. Es handelt sich um Glanznickel- und Nickel-Phosphor-Überzüge in Natrium-, Calcium- und Magnesiumchloridlösungen mit verschiedenen Salzkonzentrationen (1 M, 4 M, 5 M bzw. 6 M).

Durch Erhöhung der Salzkonzentrationen von 1 M auf 4 M bzw. 6 M verschieben sich die Ruhepotentiale der drei Überzüge in allen drei Elektrolyten um 100 mV bis 150 mV in kathodische Richtung.

Die Ausnahme ist die Änderung der Magnesiumchloridkonzentration von 4 M auf 5 M. Die gemessenen Ruhepotentiale werden positiver.

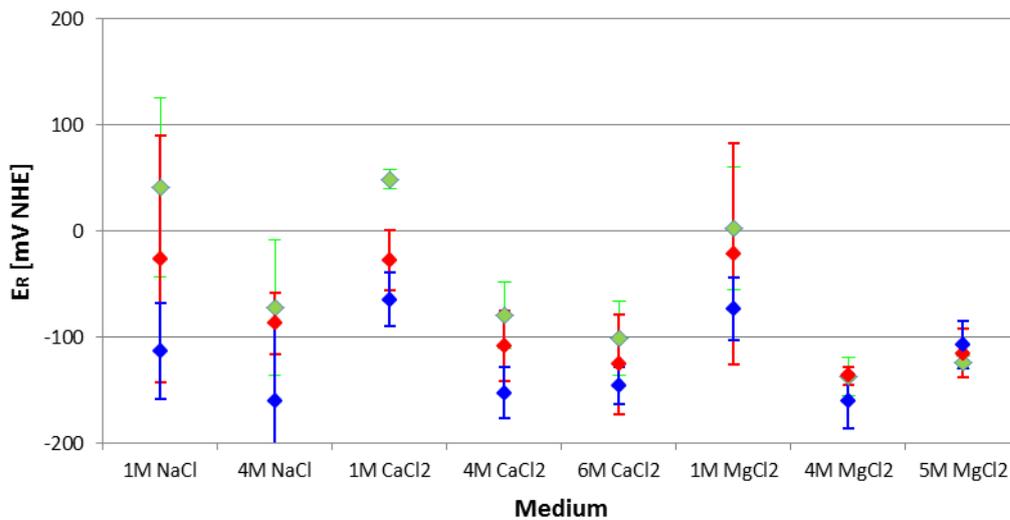


Abb. 51: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ruhepotentiale von Glanznickel (grün), NiP 6 % (rot), NiP 15 % (blau) nach 40 min in Abhängigkeit vom Medium [25]

Allgemein bewirkt das Zulegieren von Phosphor in Glanznickel eine Verschiebung der Ruhepotentiale zu negativeren Werten. Je höher der Phosphorgehalt des Nickelüberzuges ist, desto negativer ist, mit Ausnahme der 5 M Magnesiumchloridlösung, das Ruhepotential.

### 8.2.1.2 Stromdichte-Potentialkurven Nickel-Phosphor

Die Abb. 52 bis Abb. 54 zeigen die SPK von Glanznickel und NiP. Gemessen wurde in allen Salzelektrolyten der Konzentrationen von 1 M bis 6 M.

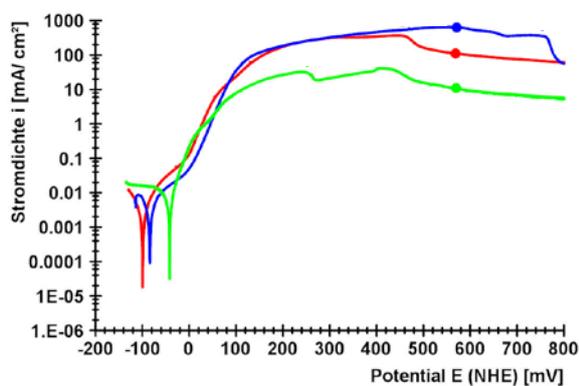


Abb. 52: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$ , Glanznickel (grün), NiP 6 % (rot), NiP 15 % (blau), 4 M NaCl,  $E_{\text{redox}} = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

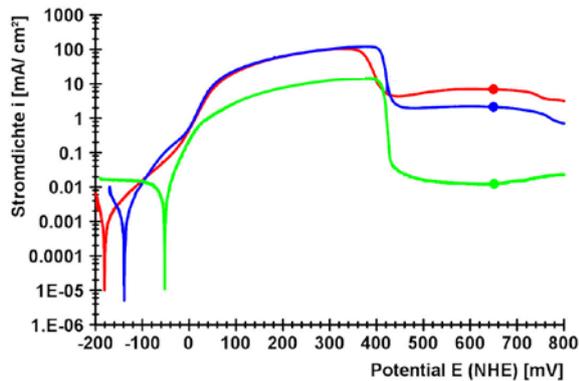


Abb. 53: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$   
 Glanznickel (grün), NiP 6 % (rot), NiP 15 %  
 (blau),  $6 \text{ M CaCl}_2$ ,  $E_{\text{redox}} = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

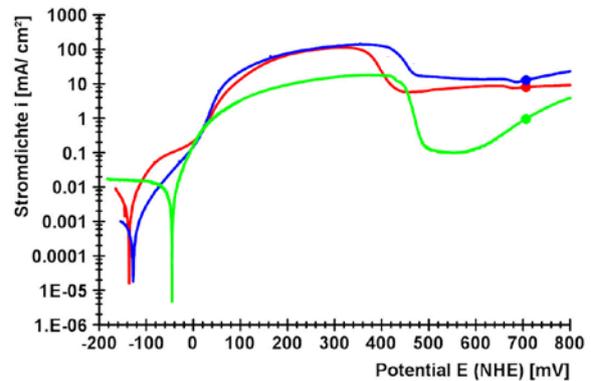


Abb. 54: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$ ,  
 Glanznickel (grün), NiP 6 % (rot), NiP 15 % (blau),  
 $5 \text{ M MgCl}_2$ ,  $E_{\text{redox}} = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

Grafisch dargestellt sind nur die gemessenen Kurven in hochmolaren Elektrolyten, weil in diesen die höchste Stromdichte (NaCl) registriert wurde und die Passivierung von Glanznickel ( $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ ) möglich ist.

Die jeweils runde Markierung auf der Kurve stellt das Korrosionspotential des verwendeten Elektrolyten dar.

In hochmolarer NaCl Lösung liefern alle Oberflächen eine hohe Auflösungsstromdichte. Alle Oberflächen befinden sich bis zum Redoxpotential des Elektrolyten in aktiver Auflösung. In  $6 \text{ M CaCl}_2$  verändert sich der Verlauf der SPK signifikant (vgl. Abb. 53). Die SPK von Glanznickel zeigt den schon beschriebenen Stromdichteabfall.

Der Kurvenverlauf von NiP mit 6 % bzw. 15 % Phosphor zeigt ebenso bei fast gleichen Potentialwerten einen Abfall der Stromdichte. Dieser ist nicht so ausgeprägt wie bei Glanznickel. Es ist immer noch eine Auflösungsstromdichte zu messen. Bei Verwendung von  $5 \text{ M MgCl}_2$  Lösung ist das Verhalten der legierten Nickelüberzüge ähnlich (vgl. Abb. 53 und Abb. 54). Glanznickel passiviert ab ca.  $450 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  aber es ist eine Art Reaktivierung festzustellen, sodass die Stromdichte bis zum Erreichen des Redoxpotentials des  $4 \text{ M NaCl}$  Elektrolyten wieder ansteigt.

### 8.2.1.3 Mikroskopie Nickel-Phosphor nach Stromdichte-Potentialkurven

Zur Bewertung der Oberflächen wurde nach 40 min OCP die anschließende SPK bei dem jeweiligen Korrosionspotential des Elektrolyten gestoppt. Das ist notwendig, weil bei einer weiteren Polarisierung ein anderes Korrosionsbild erzwungen wird, welches

sich im Feld nicht einstellen würde. Die Abb. 55 zeigt eine Kupferoberfläche mit Fragmenten von Halbglanznickel. Glanznickel wurde in 4 M NaCl komplett aufgelöst.



Abb. 55: Auflichtmikroskopaufnahme Glanznickel  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  4 M NaCl, Oberfläche: HG Ni/Cu [25]

Auch die NiP 6 % Nickellegierung löst sich in 4 M NaCl komplett bis zum Kupfer auf. Zu erkennen ist noch ein Rissnetzwerk (vgl. Abb. 56).

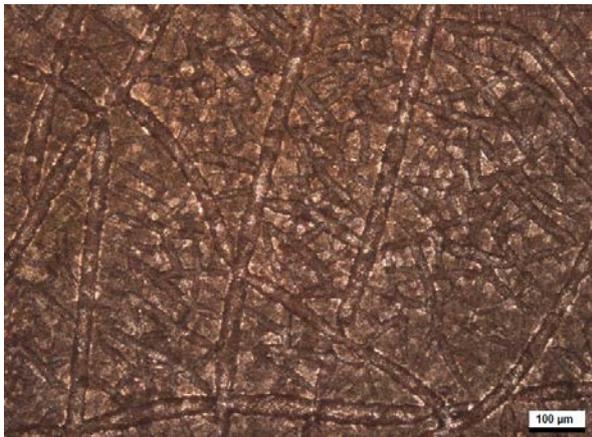


Abb. 56: Auflichtmikroskopaufnahme NiP 6 %  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  4 M NaCl, Oberfläche: Cu [25]



Abb. 57: Auflichtmikroskopaufnahme NiP 15 %  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  4 M NaCl, Oberfläche: HG Ni/Cu [25]

Anders verhält es sich bei der NiP 15 % Legierung (siehe Abb. 57). Auf der Oberfläche ist Halbglanznickel zu sehen. Es befinden sich einige Durchbrüche zum darunterliegenden Kupfer.

Durch Änderung des Elektrolyten von 4 M NaCl auf 6 M  $\text{CaCl}_2$  zeigte die SPK von Glanznickel beispielsweise eine Passivierung, welche sich in Form einer grauen Deckschicht widerspiegelt (vgl. Abb. 58). Diese Passivierungskurve war bei den NiP Legierungen auch zu messen, verlief aber bei höheren Stromdichten.



Abb. 58: Auflichtmikroskopaufnahme Glanznickel  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  6 M  $\text{CaCl}_2$ , Oberfläche: G Ni mit Deckschicht [25]

Im Unterschied zu NaCl werden die NiP Legierungen in hochmolarer  $\text{CaCl}_2$  Lösung nicht bis zum Kupfer aufgelöst, wie in Abb. 59 und Abb. 60 dargestellt.

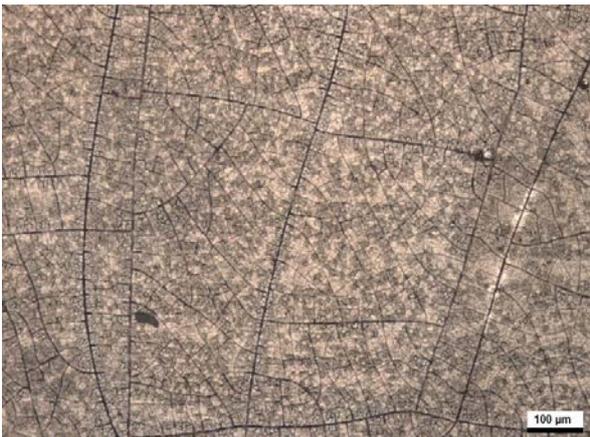


Abb. 59: Auflichtmikroskopaufnahme NiP 6 %  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  6 M  $\text{CaCl}_2$ , Oberfläche: NiP 6 % mit Rissen [25]



Abb. 60: Auflichtmikroskopaufnahme NiP 15 %  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  6 M  $\text{CaCl}_2$ , Oberfläche: NiP 15 % [25]

Ähnlich verhält es sich bei hochmolaren Magnesiumchloridlösungen (siehe Abb. 61 bis Abb. 63). Da die SPK nach der Passivierung wieder ansteigt, setzt sich die Auflösung von Glanznickel bis zum Ende der Messung fort. Es ist nicht wie bei 6 M  $\text{CaCl}_2$  eine geschlossene Deckschicht erkennbar, sondern eine Mischung aus Glanznickel und Halbglanznickel (vgl. Abb. 61). Auf der Oberfläche sind sowohl graue, metallische Bereiche (NiP) als auch dunkle Bereiche (siehe Abb. 62 und Abb. 63) zu sehen, wo die aktive Auflösung stattgefunden haben muss. Bei NiP 6 % verläuft die Auflösung entlang des Rissnetzwerkes (Abb. 62) und bei NiP 15 % ist die Auflösung mikroporiger Natur (Abb. 63).



Abb. 61: Auflichtmikroskopaufnahme Glanznickel  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  5 M  $\text{MgCl}_2$ , Oberfläche: HG Ni/G Ni [25]

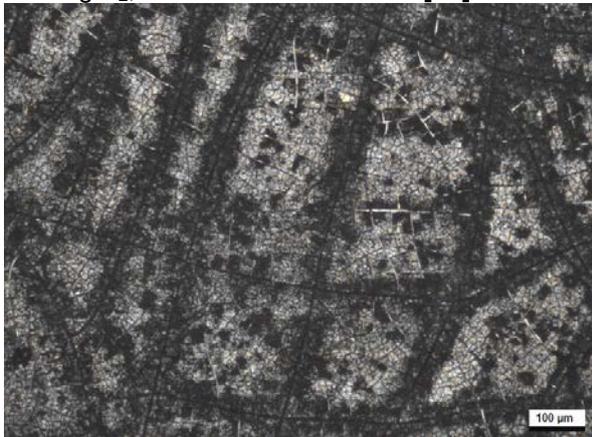


Abb. 62: Auflichtmikroskopaufnahme NiP 6 %  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  5 M  $\text{MgCl}_2$ , Oberfläche: NiP 6 % mit Rissen [25]



Abb. 63: Auflichtmikroskopaufnahme NiP 15 %  $E_R$  (40 min), SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  5 M  $\text{MgCl}_2$ , Oberfläche: NiP 15 % [25]

#### 8.2.1.4 Zusammenfassung Korrosion Nickel-Phosphor

Da Chromauflösung nur in hochmolaren  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyten möglich ist, werden die gemessenen Stromdichten der Nickellegierungen in genau diesen Salzlösungen mit Glanznickel verglichen. Aufgrund des langsamen Potentialvorschubes der Polarisationskurve (0,2 mV/ s) sind beim Redoxpotential des 5 M  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyten die mit Phosphor legierten Proben bis zum Halbglanznickel korrodiert. Aus diesem Grund soll das Potential  $500 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  als Referenz zum Vergleich der Stromdichten dienen, weil bei diesem Potential Glanznickel noch nicht komplett aufgelöst ist und sich dort (wenn vorhanden) die Deckschichtbildung vorhanden ist (Abb. 64).

Dies verdeutlicht sowohl die grüne Kurve als auch der grüne Balken der Abb. 65 im Vergleich zu den blauen/ roten Kurven und blauen/ roten Balken.

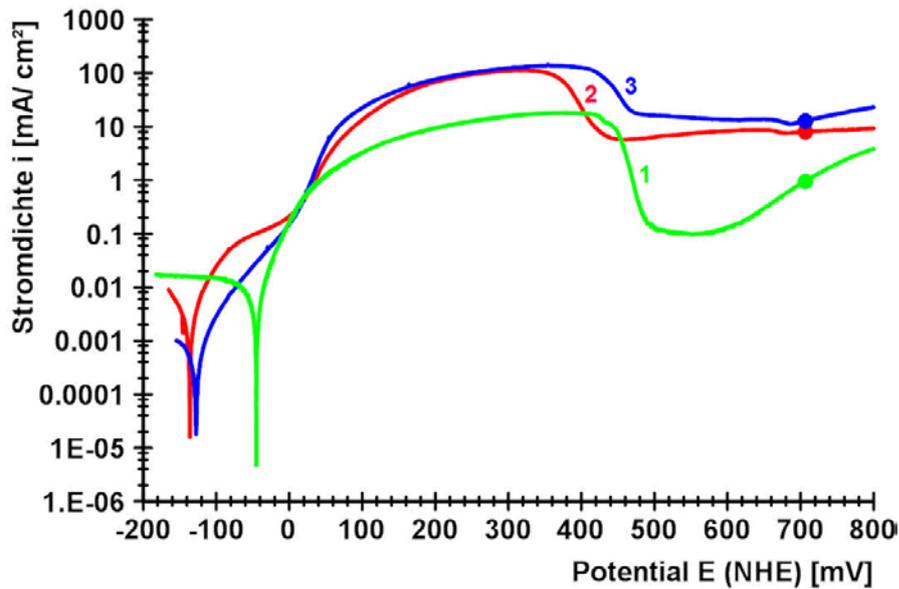


Abb. 64: halblogarithmische SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ , Glanznickel (grün), Ni-P 6 % (rot), Ni-P 15 % (blau),  $5 \text{ M MgCl}_2$ ,  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

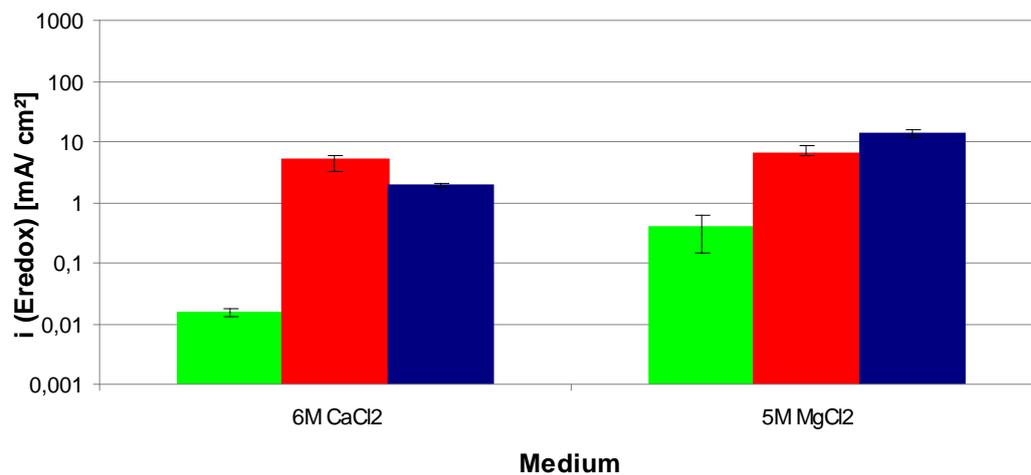


Abb. 65: Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromdichte bei  $500 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  von Glanznickel (grün), Ni-P 6 % (rot), Ni-P 15 % (blau) [25]

Galvanisches Zulegen von Phosphor in Nickel erhöht den Schutzstrom signifikant, wenn beispielsweise die Stromdichten von Glanznickel und NiP 15% in  $6 \text{ M CaCl}_2$  verglichen werden (vgl. Tab 8 fett markiert).

Die Oberflächenstruktur der Nickellegierung mit 6% Phosphor ist aufgrund der hohen Eigenspannungen mikrorissig. Aus diesem Grund wird Glanznickel eher im Vergleich zu NiP 15% bewertet. Die Legierung mit 15% Phosphor ist duktiler und rissfrei. Ein Vergleich der relevanten Messwerte ist in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Stromdichte von Glanznickel ist nahe Null, sodass eine Nickelkorrosion nur sehr gehemmt möglich ist.

Der rissige Überzug mit 6% P liefert eine höhere Stromdichte als der rissfreie 15%ige NiP Überzug. Durch die Risse ist die nach oben hin offene Glanznickelfläche größer als beim rissfreien NiP Überzug, sodass sich ein Mischpotential zwischen NiP und Glanznickel einstellt.

Tab.8: Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromdichte bei 500 mV<sub>(NHE)</sub> von Glanznickel, Ni-P 6 %, Ni-P 15 % [25]

	6 M CaCl <sub>2</sub>	5 M MgCl <sub>2</sub>
<b>E<sub>redox</sub> des Elektrolyten</b> [mV <sub>(NHE)</sub> ]	646	706
<b>Glanznickel</b> i <sub>Eredox</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>0,0152</b> ± 0,0018	0,38 ± 0,23
<b>Ni-P 6 %</b> i <sub>Eredox</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	5,25 ± 0,43	6,39 ± 2,02
<b>Ni-P 15 %</b> i <sub>Eredox</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>1,900</b> ± 0,075	13,67 ± 2,28

Da der angestrebte Zustand eines weiterentwickelten Korrosionsschutzsystems aufgrund der Summe aller Belastungen mikroporiger ist, sollte Glanznickel unter diesen extremen Korrosionsbedingungen mit NiP 15% verglichen werden (vgl. Abb. 60). Dieser Überzug ist nicht rissig und in der Lage, einen signifikant höheren Korrosionsstrom als Glanznickel in den kritischen Elektrolyten zuzulassen.

## 8.2.2 Charakterisierung Nickel-Wolfram im Vergleich zu Glanznickel

### 8.2.2.1 Ruhepotentiale Nickel-Wolfram

Die Abb. 66 zeigt die gemessenen Werte der Glanznickel- und Nickel-Wolfram-Überzüge nach 40 min OCP in Natrium-, Calcium- und Magnesiumchloridlösung bei verschiedenen Konzentrationen (1 M, 4 M, 5 M bzw. 6 M). Das Zulegieren von Wolfram verschiebt die Ruhepotentiale zwischen 20 mV und 100 mV zu negativeren Werten. Das gilt für alle Elektrolyten außer bei 6 M CaCl<sub>2</sub> und 5 M MgCl<sub>2</sub>. In dieser Salzlösung verschiebt sich das Ruhepotential um ca. 40 mV bzw. 80 mV zu positiveren Werten. Der Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die Verschiebung des Ruhepotentials ist bei den Nickel-Wolfram-Überzügen geringer als bei Glanznickel. Anders als bei Glanznickel steigt bei den legierten Überzügen das

Ruhepotential in hochkonzentrierten Calcium- bzw. Magnesiumchloridlösungen gegenüber den 4 M Medien an.

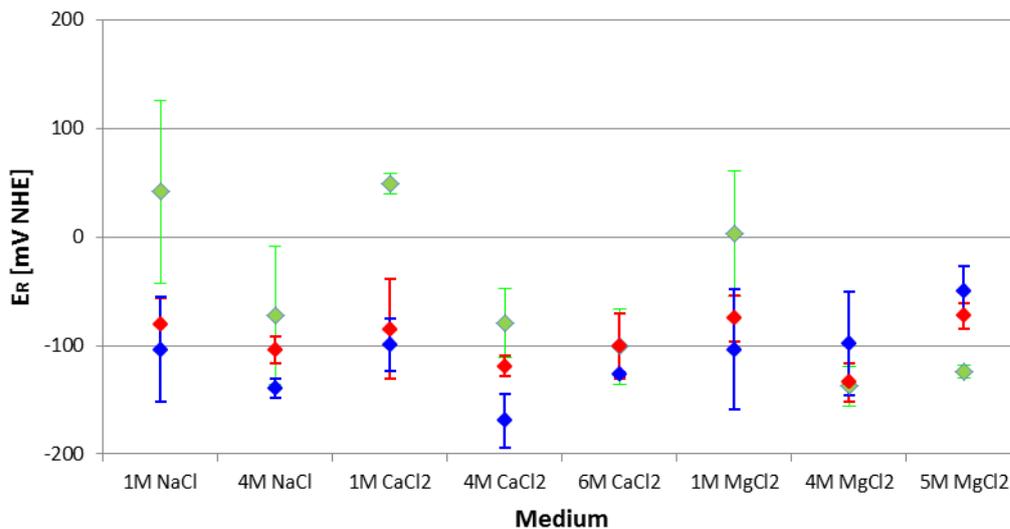


Abb. 66: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ruhepotentiale von Glanznickel (grün), NiW 29,5 % (rot), NiW 36 % (blau) nach 40 min in Abhängigkeit vom Medium [25]

### 8.2.2.2 Stromdichte-Potentialkurven Nickel-Wolfram

Wird anstatt Phosphor Wolfram zulegiert, ändert sich das Auflösungsverhalten signifikant (vgl. Abb. 67 bis Abb. 69). In 4 M NaCl verringert sich die Stromdichte trotz stetiger aktiver Auflösung um über eine Dekade.

Ähnlich verhält es sich in den hochmolaren Salzlösungen. Abb. 68 und Abb. 69 zeigen die Auflösung in 6 M CaCl<sub>2</sub> bzw. 5 M MgCl<sub>2</sub> Elektrolyten. In 6 M CaCl<sub>2</sub> verläuft die NiW 36 % Kurve ähnlich wie in 4 M NaCl. Bei NiW 29,5 % verringert sich die Stromdichte nochmals um ca. eine Dekade.

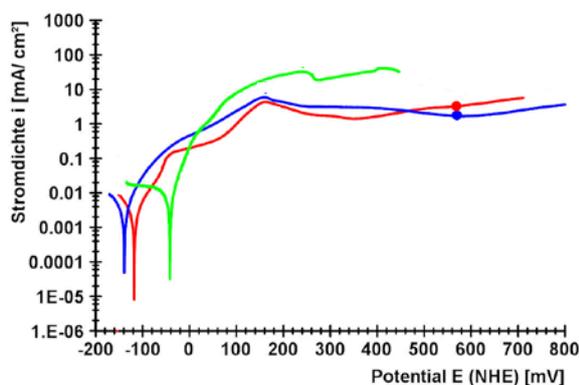


Abb. 67: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$ , Glanznickel (grün), NiW 29,5 % (rot), NiW 36 % (blau), 4 M NaCl,  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

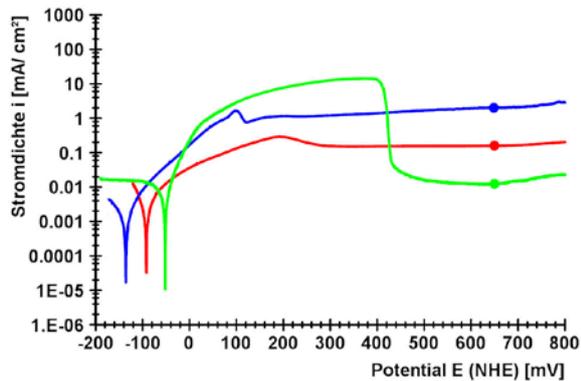


Abb. 68: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$ , Glanznickel (grün), NiW 29,5 % (rot), NiW 36 % (blau),  $6 \text{ M CaCl}_2$ ,  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

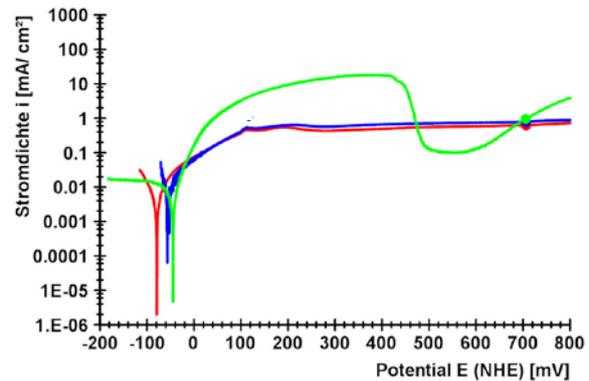


Abb. 69: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$ , Glanznickel (grün), NiW 29,5 % (rot), NiW 36 % (blau),  $5 \text{ M MgCl}_2$ ,  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

In  $5 \text{ M MgCl}_2$  Elektrolyten verhalten sich beide Nickel-Wolframlegierungen annähernd gleich und die Kurvenverläufe ähneln der Auflösung der NiW 29,5 % Legierung in  $6 \text{ M CaCl}_2$ . Auffällig in den hochmolaren Salzlösungen ist der annähernd konstante Verlauf des anodischen Astes bei geringen Korrosionsstromdichten. Trotz stetiger Potential-erhöhung, blieben die gemessenen Stromdichten ab ca.  $100 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  bis  $1000 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  nahezu konstant.

### 8.2.2.3 Mikroskopie Nickel-Wolfram nach Stromdichte-Potentialkurven

Der geringere Anstieg der SPK und der nahezu konstante Verlauf der Kurve bei einer geringeren Stromdichte deuten auf eine geringere Auflösung über den gesamten Potentialbereich als bei Glanznickel hin. Das bedeutet trotz vorhandener Korrosionsstromdichten im Vergleich zu Glanznickel eine wesentliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Chrom durch Einsatz der NiW Legierungen. Die Abb. 70 und Abb. 71 zeigen die NiW Oberflächen nach einer potentiodynamischen Auflösungskurve in  $4 \text{ M NaCl}$  bis zum Redoxpotential des Elektrolyten. Während NiW 29,5 % mikroporiger Natur ist, zeigt sich bei NiW 36 % ein ausgeprägtes Rissnetzwerk. Beide NiW Oberflächen sind nach der Polarisationskurve nicht aufgelöst, sondern bleiben erhalten. Bei NiW 29,5 % ist die Korrosion homogen auf der gesamten Fläche in den Poren verteilt.



Abb. 70: Auflichtmikroskopische Aufnahme NiW 29,5 % nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  4 M NaCl, Oberfläche: NiW 29,5 % [25]

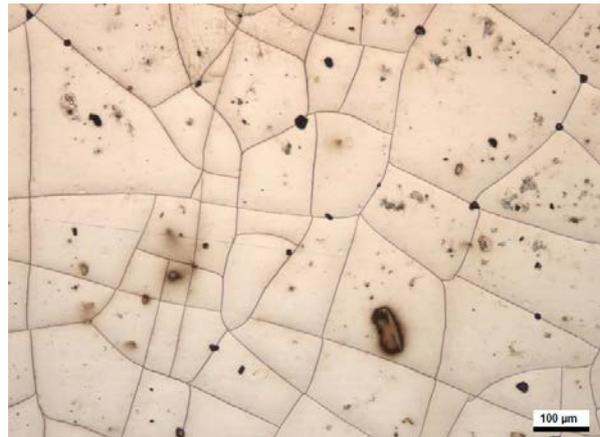


Abb. 71: Auflichtmikroskopische Aufnahme NiW 36 % nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  4 M NaCl, Oberfläche: NiW 36 % mit Rissen [25]

Die Restfläche ist nicht von Korrosion betroffen. Im Rissnetzwerk der NiW 36 % Legierung geht die Korrosion von den Rissen bzw. von ihren Kreuzungspunkten aus. Gleichzeitig finden sich korrodierte Stellen auf den Schollen. Nach Veränderung des Elektrolyten von 4 M NaCl auf 6 M  $\text{CaCl}_2$  kann keine mikroskopische Veränderung der NiW 29,5 % Oberfläche festgestellt werden (vgl. Abb. 70 und Abb. 72).



Abb. 72: Auflichtmikroskopische Aufnahme NiW 29,5 % nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  6 M  $\text{CaCl}_2$ , Oberfläche: NiW 29,5 % [25]

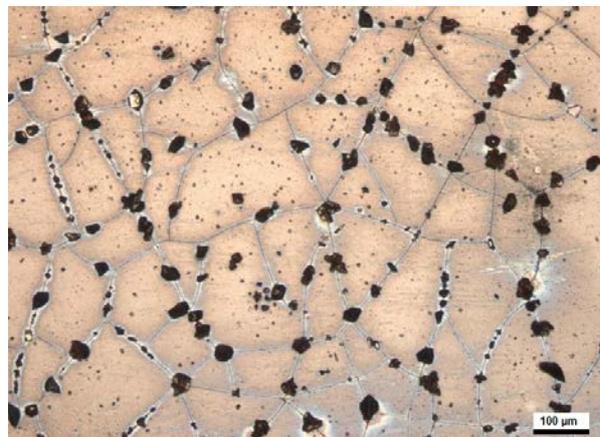


Abb. 73: Auflichtmikroskopische Aufnahme NiW 36 % nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  6 M  $\text{CaCl}_2$ , Oberfläche: NiW 36 % mit Rissen [25]

Beide Bilder sind nahezu identisch. Anders ist das Auflösungsverhalten von NiW 36 %. Bevorzugt in den Rissen setzt sich Korrosion teilweise bis in das Halbglanznickel fort (siehe Abb. 73). Die SPK (Abb. 68) deuten auf eine höhere Auflösungsrate der NiW 36 % im Gegensatz zu NiW 29,5 % hin, was durch die mikroskopischen Aufnahmen bestätigt wird.

Anders verhalten sich die NiW Proben in 5 M  $\text{MgCl}_2$ . Laut SPK (vgl. Abb. 69) scheint die Auflösung nahezu identisch zu sein. Beide anodischen Äste verlaufen bis zum

Redoxpotential des Elektrolyten auf gleichem Niveau mit geringerer Auflösungsstromdichte als bei 6 M  $\text{CaCl}_2$ . Dies bestätigen die mikroskopischen Aufnahmen (siehe Abb. 74 und Abb. 75). Anders als in der 6 M  $\text{CaCl}_2$  Lösung scheinen die NiW Proben in 5 M  $\text{MgCl}_2$  weniger korrodiert zu sein, was besonders beim Rissnetzwerk der NiW 36 % Oberfläche der Fall ist (vgl. Abb. 73 und Abb. 75).



Abb. 74: Auflichtmikroskopaufnahme NiW 29,5 % nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  5 M  $\text{MgCl}_2$ , Oberfläche: NiW 29,5 % [25]



Abb. 75: Auflichtmikroskopaufnahme NiW 36 % nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  5 M  $\text{MgCl}_2$ , Oberfläche: NiW 36 % mit Rissen [25]

#### 8.2.2.4 Zusammenfassung Korrosion Nickel-Wolfram

Das galvanische Legieren von Nickel mit Wolfram bewirkt eine signifikante Veränderung des Korrosionsverhaltens sowohl im Vergleich zu Glanznickel als auch im Vergleich zu NiP Legierungen.

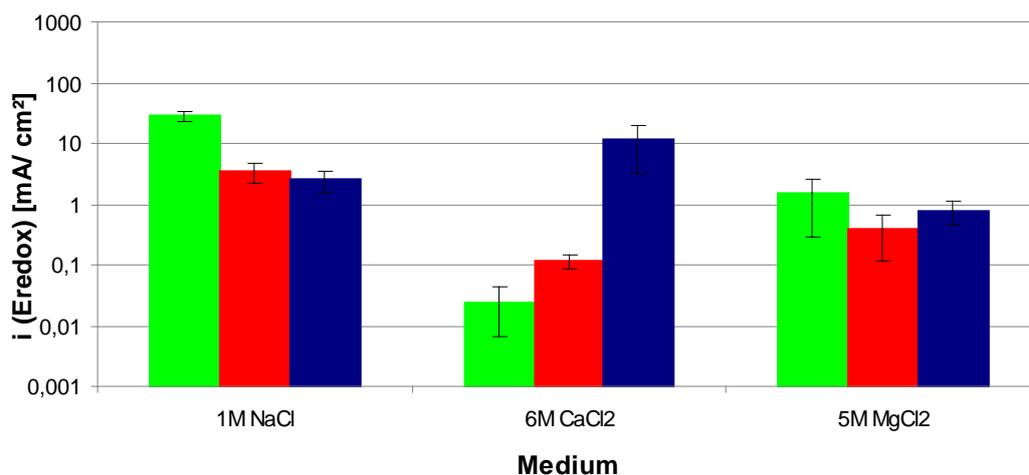


Abb. 76: Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromdichte am Redoxpotential des Elektrolyten von Glanznickel (grün), NiW 29,5 % (rot), NiW 36 % (blau) [25]

Da die wolframlegierten Überzüge bis zum Redoxpotential der Elektrolyte nicht aufgelöst werden, kann anstatt des Potentials  $500 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  wieder das Redoxpotential des jeweiligen Elektrolyten als Referenz dienen.

Ein Vergleich der gemessenen Stromdichten von Glanznickel und der NiW Legierungen bis hin zum Korrosionspotential von z.B.  $5 \text{ M MgCl}_2$  (Abb. 69) unterstreicht die sehr viel geringere Korrosionsstromdichte von NiW. Diese wird nur im Fall der Glanznickelpassivierung unterschritten, d.h. in kritischen Fall der Chromkorrosion ist der Schutzstrom einer NiW Legierung höher als der von Glanznickel.

Auch in dem kritischen, chromkorrosionsauslösenden  $6 \text{ M CaCl}_2$  Elektrolyt liefern beide NiW Legierungen bei Redoxpotential des Elektrolyten eine um Faktor 10 (29,5% W) und um Faktor 100 höhere (36% W) Korrosionsstromdichte als Glanznickel. Das kann ein Anzeichen für eine mögliche Verbesserung des konventionellen Korrosionsschutzsystems gegen Chromkorrosion sein.

Die unter Belastung mit NaCl bei NiW signifikant geringeren Korrosionsstromdichten gegenüber Glanznickel deuten auf eine höhere Lebensdauer eines mit Wolfram legierten Nickels im Gegensatz zum konventionellen Korrosionssystem.

Tab.9: Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromdichte am Korrosionspotential des Elektrolyten von Glanznickel, NiW 29,5 %, NiW 36 % [25]

	<b>1 M NaCl</b>	<b>6 M CaCl<sub>2</sub></b>	<b>5 M MgCl<sub>2</sub></b>
<b>E<sub>redox</sub> des Elektrolyten</b> [mV <sub>(NHE)</sub> ]	576	646	706
<b>Glanznickel</b> i <sub>Eredox</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	28,54 ± 6,12	0,02 ± 0,02	1,46 ± 1,17
<b>Ni-W 29,5 %</b> i <sub>Eredox</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	3,45 ±1,26	0,12 ±0,03	0,38 ±0,26
<b>Ni-W 36 %</b> i <sub>Eredox</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	2,48 ± 0,94	11,59 ± 8,41	0,78 ± 0,32

Da in NaCl Elektrolyten Chrom in der Praxis nicht gelöst werden kann, spielen die NaCl Kurven in dem Sinne eine wichtige Rolle, wie das Korrosionssystem unter „normalen Korrosionsbedingungen“ funktioniert. Diese Funktion scheint erfüllt (siehe Tabelle 9), wenn das Flächenverhältnis von Anode zu Kathode trotz der geringen Stromdichte von NiW angepasst ist und mittels Laboruntersuchungen und Praxisfahrversuch abgesichert werden kann.

Eine Modifikation des konventionellen Korrosionssystems Ni/Cr mit NiW wäre theoretisch denkbar. Ob die gemessenen Korrosionsstromdichten der NiW Legierungen am Redoxpotential des 6 M CaCl<sub>2</sub> Elektrolyten ausreichend zum Schutz von Chrom ist und wie sich die Rissigkeit des mit 36% W im Vergleich zum rissfreien 29,5% W legierten Nickels verhält, sollte weiterverfolgt werden.

### 8.2.3 Charakterisierung Zinn-Nickel im Vergleich zu Glanznickel

Zwei Zinn-Nickel Legierungen (SnNi) wurden mit Glanznickel verglichen. Beide SnNi Legierungen werden aus einem Ammoniumbifluoritbad abgeschieden und bestehen aus 30% Nickel und 70% Zinn. Die SnNi (B) Legierung hat im Gegensatz zur SnNi (A) Legierung zusätzliche organische Bestandteile, um einen dunkleren Farbton zu erzeugen. Die genaue Rezeptur der Zusammensetzung ist durch den Hersteller geschützt.

#### 8.2.3.1 Ruhepotentiale Zinn-Nickel

Die Ruhepotentiale der Zinn Nickel Überzüge (vgl. Abb. 77) sind in allen Elektrolyten positiver als Glanznickel.

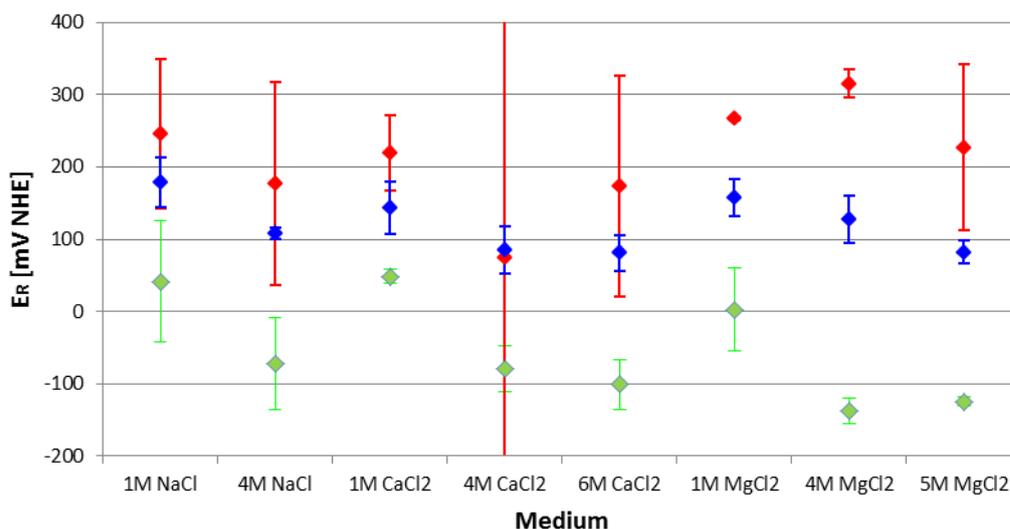


Abb. 77: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ruhepotentiale von Glanznickel (grün), SnNi (A) (rot), SnNi (B) (blau) nach 40 min in Abhängigkeit vom Medium [25]

Der Potentialunterschied zwischen Glanznickel und den beiden SnNi-Legierungen nimmt mit steigenden Salzkonzentrationen zu. Die SnNi (A) Legierung hat stets die positivsten Potentiale in den jeweiligen Salzelektrolyten. Die Ruhepotentiale der SnNi (B) Legierungen sind immer zwischen denen von Glanznickel und SnNi (A).

Durch Einbringen von Nickel in Zinn in Form der intermetallischen Phase NiSn wird das Ruhepotential in positive Richtung verschoben. Die Abhängigkeit des Ruhepotentials der SnNi (A) Legierung von der Chloridionenkonzentration des Elektrolyten kann trotz teilweise verlängerter Auslagerungszeit aufgrund der hohen Standardabweichung nicht eindeutig nachgewiesen werden.

### 8.2.3.2 Stromdichte-Potentialkurven von Zinn-Nickel

Die SnNi Legierungen zeigen eine signifikante Änderung der SPK (vgl. Abb. 78 bis Abb. 80) im Vergleich zu Glanznickel. Die SnNi (B) Legierung bewirkt eine Verschiebung der Kurve zu positiveren Potentialwerten. Ganz anders ist die SPK der SnNi (A) Legierung.

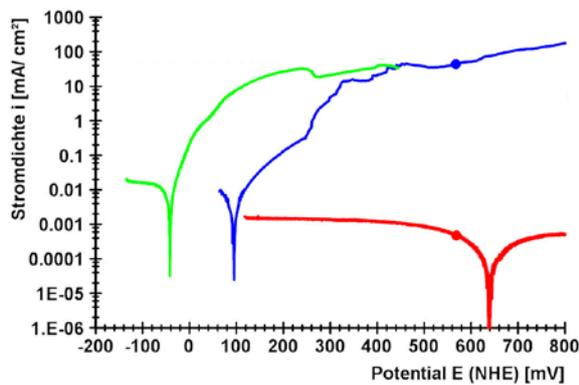


Abb. 78: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$ , Glanznickel (grün), SnNi (A) (rot), SnNi (B) (blau),  $4 \text{ M NaCl}$ ,  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

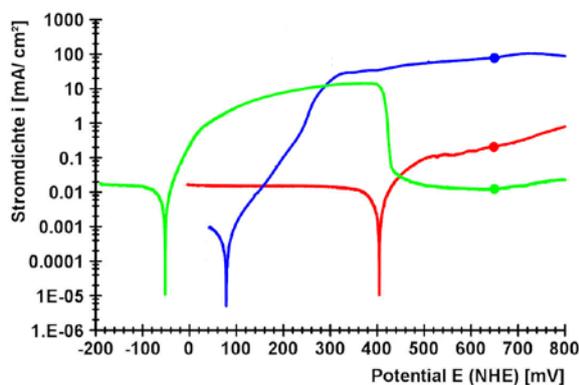


Abb. 79: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$ , Glanznickel (grün), SnNi (A) (rot), SnNi (B) (blau),  $6 \text{ M CaCl}_2$ ,  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

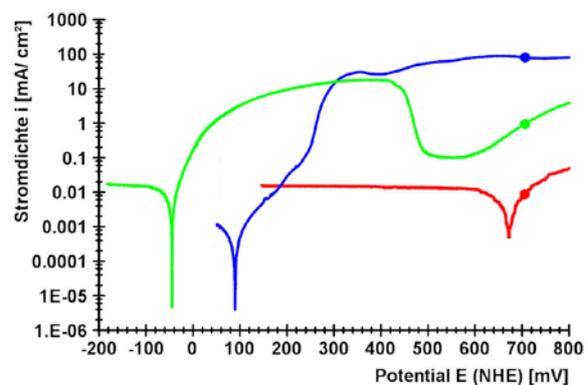


Abb. 80: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$ , Glanznickel (grün), SnNi (A) (rot), SnNi (B) (blau),  $5 \text{ M MaCl}_2$ ,  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  [25]

Beim Redoxpotential des Elektrolyten befindet sich die Messung immer noch auf dem kathodischen Ast der Kurve, sodass keine Auflösungsstromdichte gemessen werden kann. Die SPK bei Veränderung der Elektrolyten von NaCl auf hochmolare  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  ist in den Abb. 79 und Abb. 80 dargestellt. Die SnNi (B) Legierung passiviert nicht so wie Glanznickel und bleibt bis zum Redoxpotential des Elektrolyten in der aktiven Auflösung. Die SnNi (A) Legierung befindet sich in beiden Elektrolyten in der aktiven Auflösung, hat aber am Redoxpotential der Elektrolyten nur sehr geringe Korrosionsstromdichten.

### 8.2.3.3 Mikroskopie nach SPK SnNi im Vergleich zu Glanznickel

Ein sehr unterschiedliches Korrosionsverhalten zeigen die beiden Zinn-Nickel-Legierungen. Während das Korrosionspotential von SnNi (A) hinter dem Korrosionspotential des 4 M NaCl Elektrolyten liegt, zeigt sich bei SnNi (B) eine aktive Auflösung beginnend ab  $100 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  (siehe Abb. 78).



Abb. 81: Auflichtmikroskopaufnahme SnNi (A) nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  4 M NaCl, Oberfläche: SnNi (A) [25]



Abb. 82: Auflichtmikroskopaufnahme SnNi (B) nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 567 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  4 M NaCl, Oberfläche: SnNi (B) mit Poren bis Cu [25]

Die mikroskopischen Aufnahmen bestätigen dies mit einer unversehrten Probenoberfläche der SnNi (A) Legierung im Gegensatz zu einer stark mikroporös korrodierten SnNi (B) Probe. Die sehr geringe Korrosionsneigung der SnNi (A) Oberfläche setzt sich in allen Elektrolyten fort. Dies gilt auch für die hochmolaren Elektrolytvarianten (vgl. Abb. 83 und Abb. 85).

Unterschiedlich dazu ist das elektrochemische Korrosionsverhalten der SnNi (B) Probe. Aufgrund der vorhandenen Porosität schreitet die Korrosion ausgehend von

den Poren sowohl in SnNi Überzug als auch im darunterliegenden Glanznickel fort (vgl. Abb. 86).



Abb. 83: Auflichtmikroskopaufnahme SnNi (A) nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  6 M  $\text{CaCl}_2$ , Oberfläche: SnNi (A) [25]

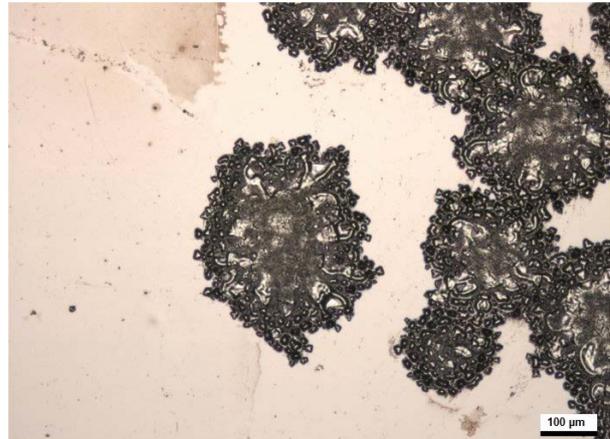


Abb. 84: Auflichtmikroskopaufnahme SnNi (B) nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  6 M  $\text{CaCl}_2$ , Oberfläche: SnNi (B)/ Korrosionsprodukte [25]



Abb. 85: Auflichtmikroskopaufnahme SnNi (A) nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  5 M  $\text{MgCl}_2$ , Oberfläche: SnNi (A) [25]



Abb. 86: Auflichtmikroskopaufnahme SnNi (B) nach  $E_R$  (40 min) und SPK (0,2 mV/s) bis  $E = 706 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  5 M  $\text{MgCl}_2$ , Oberfläche: SnNi (B) mit Poren bis Cu [25]

#### 8.2.3.4 Zusammenfassung Korrosion Zinn-Nickel

Als drittes Werkstoffkonzept wurden galvanisch abgeschiedene Legierungen aus Zinn und Nickel (SnNi) untersucht. Diese werden sowohl als Deckschichten als auch verchromt angeboten. Zwei Legierungen standen zur Verfügung. Die Korrosionsstromdichten am Redoxpotential des jeweiligen Elektrolyten sind in Abb. 87 dargestellt. Beide SnNi Legierungen liefern in hochmolaren 6 M  $\text{CaCl}_2$  Lösungen höhere Korrosionsstromdichten als Glanznickel. SnNi (B) Oberflächen korrodieren

zwar lochartig, liefern aber in allen Elektrolyten und besonders in 6 M  $\text{CaCl}_2$  hohe Korrosionsstromdichten, welche zum Schutz für Chrom geeignet sind.

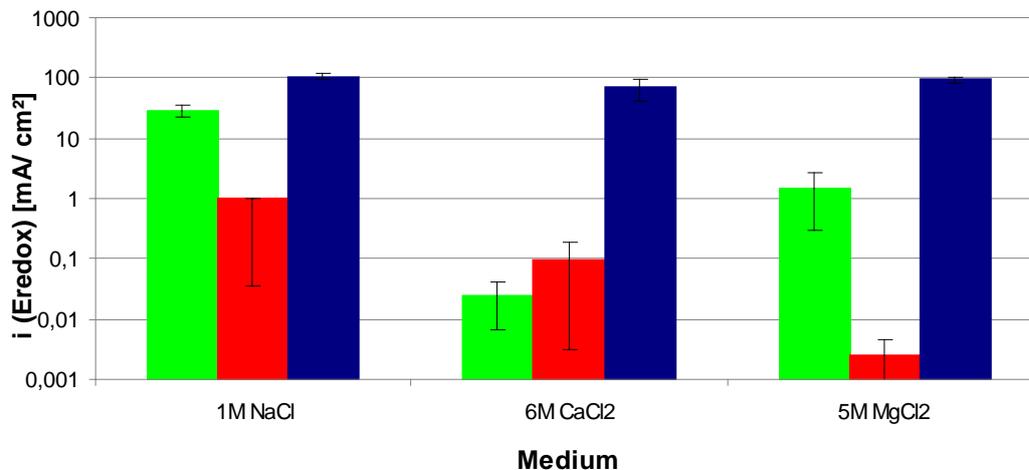


Abb. 87: Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromdichte am Redoxpotential des Elektrolyten von Glanznickel (grün), SnNi (A) (rot), SnNi (B) (blau) [25]

Tab.10: Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromdichte am Redoxpotential des Elektrolyten von Glanznickel, SnNi (A) , SnNi (B) [25]

	1 M NaCl	6 M CaCl <sub>2</sub>	5 M MgCl <sub>2</sub>
<b>E</b> [mV <sub>(NHE)</sub> ]	576	646	706
<b>Glanznickel</b> $i_E$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	28,54 ± 6,12	0,02 ± 0,02	1,46 ± 1,17
<b>Sn-Ni (A)</b> $i_E$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	-0,03534 ± 0,07057	0,09672 ± 0,10358	0,00239 ± 0,00719
<b>Sn-Ni (B)</b> $i_E$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	106,26 ± 12,68	68,94 ± 26,16	93,50 ± 12,70

SnNi (A) Legierungen liefern in NaCl und MgCl<sub>2</sub> keine relevanten Korrosionsströme, sodass diese Legierungen als Opferanode unter Chrom nicht geeignet sind. Der SnNi (A) Überzug taugt aus korrosionstechnischer Sicht als geschlossener Decküberzug. Alle weiteren technischen Eigenschaften müssten überprüft werden.

In der Praxis sollten Zinn-Nickel Überzüge nicht verchromt werden, weil die Potentialdifferenz zwischen Zinn-Nickel und Glanznickel je nach Elektrolyt sehr hoch sein kann. Labor- und Fahrtests haben gezeigt, dass bei Benetzung mit einem leitfähigen Salzelektrolyten beide Metalle im Gegensatz zu Chrom im aktiven

Auflösungszustand sind. Das hat zur Folge, dass bei Kontaktkorrosion zwischen Zinn-Nickel und Glanznickel unter Chrom die Korrosionsreaktionen so schnell fortschreiten, dass nach einer Woche Blasenbildung unter dem Chromüberzug entsteht. Wenn SnNi und Glanznickel als Materialpaarung eingesetzt werden, müssen die Zinn-Nickelüberzüge weitestgehend porenfrei sein, damit ein möglicher Elektrolytkontakt in die Grenzfläche zum Glanznickel verhindert wird. Je nach Verhältnis der Anoden- und Kathodenfläche löst sich Glanznickel gefolgt von Halbglanznickel und Kupfer nacheinander auf. Die Glanznickelfläche sollte bei Kontakt mit SnNi sehr groß und die Zinn-Nickel-Oberfläche sehr klein gehalten werden, was nur mit einer sehr hohen Porendichte oder einem sehr ausgeprägten Rissnetzwerk sichergestellt werden kann.

#### 8.2.4 Auslagerungsversuch galvanisch abgeschiedenes Chrom

In den Theorien zum veränderten Korrosionsverhalten (siehe Kap. 4.6.5.) ist eine Auflösung der Passivschicht von Chrom erarbeitet worden. Aus diesem Grund sollte diese These unter Laborbedingungen verifiziert werden. Dazu wurde reines galvanisch abgeschiedenes Chrom unter Extrembedingungen im Exsikkator mit einer Lösung aus gesättigtem  $\text{CaCl}_2$  ausgelagert (vgl. Abb. 88). Ziel ist eine Aussage, was mit Chrom ohne Nickelanode in 6 M  $\text{CaCl}_2$  Elektrolyt passiert.



Abb. 88: Galvanisch abgeschiedenes reines Chrom unter  $\text{CaCl}_2$  Belastung im Exsikkator  
 [ $m_o = 10,00 \text{ g}$ ,  $c_o = 1 \text{ M}$ ,  $\vartheta = 23,5 \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\varphi = 15 \pm 0,5 \text{ \% r. F.}$ ]

Nach 100 Tagen ist die flüssige 1 M Calciumchloridlösung unter diesen extrem trockenen Auslagerungsbedingungen auskristallisiert. Der Kristall weist aber immer noch eine niedrige Restfeuchte auf. Auf der Chromoberfläche ist eine grüne

Verfärbung erkennbar, was auf eine Chromauflösung hindeutet. Das unterstreicht die Wichtigkeit einer funktionierenden Nickelanode zum Schutz von Chrom.

### **8.2.5 Auslagerungsversuche dekorativ verchromte Serienanbauteile**

Auslagerungsversuche im Laboratorium haben gezeigt, dass die Benetzung der Metalloberflächen im Anlieferungszustand stets tröpfchenförmig erfolgt. Die Benetzungsform ändert sich mit der Verschmutzung der Oberfläche durch beispielsweise Fahrbetrieb von tropfenförmig auf flächig. Dieses Phänomen ist besonders bei der Aufkonzentration von  $MgCl_2$  Lösungen zu beobachten. Ein optischer Chromschaden stellt sich nur beim Benetzen mikroporig verchromter Bauteile mit  $CaCl_2$ - bzw.  $MgCl_2$  Lösungen in Laboratmosphäre mit relativer Feuchte von 30% ein. Die Dauer der Auslagerung bis zum sichtbaren Schaden kann bis zu 20 Wochen betragen.

### **8.2.6 Auslagerungsversuche auf dem Prüfgelände/ Praxisversuche**

Ziel der Arbeit ist es, die in der Praxis auftretenden Korrosionsschäden an mikroporig verchromten Kunststoffanbauteilen im Labor nachzustellen und durch reproduzierbare Praxisversuche abzusichern. Dazu dienen die in Kapitel 6.2 (Abb. 29) beschriebenen Testteile.

Ausgangssituation ist eine kontinuierliche Glanznickelauflösung in NaCl Streusalzen. Zu erwarten ist ein funktionierendes Korrosionsschutzsystem mit Nickelkorrosion in den Rissen bzw. Poren.

Bei Verwendung von Streusalzen mit  $CaCl_2$  bzw.  $MgCl_2$  Anteilen wird sowohl Nickel als auch Chromkorrosion an mikroporöser Verchromung je nach der im Feld vorherrschenden Umgebungsbedingungen erwartet.

Durch Temperaturerniedrigung im Winter sinkt die absolute Feuchte der Luft. Aus niedrigmolaren  $CaCl_2$  und  $MgCl_2$  Lösungen, welche als FS30 ausgebracht werden, können hochmolare Salzelektrolyte entstehen, welche aufgrund des Korrosionspotentials der Elektrolyte in der Lage sind, Nickel zu passivieren und Chrom aufzulösen.

Aus den Voruntersuchungen wurde klar, dass ein bereits angewandter Korrosionsfahrversuch auf einem Prüfgelände für Fahrzeuge aufgrund zu geringer Salzmengen nicht zielführend für die Auslösung einer Chromkorrosion dekorativ

verchromter Bauteile ist. Aus diesem Grund wurde eine Mischung aus Dauerlauf und Korrosionstest erarbeitet. Die Abb. 89 zeigt einen Aufbau eines Praxisversuches. An einer Fahrzeugseite wurden die Testbleche angeklebt. Das jeweilige Fahrzeug legt innerhalb eines halben Jahres über die Wintermonate eine Strecke von 100.000 km zurück. Dabei sind die Chromoberflächen der Witterung, dem Temperaturwechsel Tag/ Nacht, Regen, Straßenschmutz, Reifenabrieb, Bremsabrieb und Streusalzen ausgesetzt. Die Ausrüstung von 3 Fahrzeugen ermöglichte die Belastung mit den verschiedenen Salzen. Die Beifahrerseite Wagen 1 wurde mittels einer Plastikpumpflasche 1x wöchentlich mit 6 M  $\text{CaCl}_2$  Elektrolyt und die von Wagen 2 mit 5 M  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyt eingesprüht. Diese Versuchsreihen sollen die mögliche Maximalbelastung aus kritischen Regionen der Welt simulieren.



Abb. 89: Beispiel Testteileanordnung Feldversuch an der Fahrertür eines Versuchsfahrzeuges

Die Fahrerseiten der beiden Fahrzeuge 1 und 2 und der komplette Wagen 3 fahren als Referenz ohne wöchentliches Besprühen. Auf dem Prüfgelände wird in der Regel FS30 mit  $\text{NaCl}$  Sole gestreut, wie es auch unter realen Feldbedingungen das Fall ist. Einziger Unterschied ist die sehr hohe Laufleistung (3 Schichtbetrieb) während eines Winters und die fehlende Standzeit der Fahrzeuge. Der Fahrzeugkunde würde sein Fahrzeug bei Nichtbenutzung in einer Garage, Carport oder an der Straße abstellen. Dies geschah hier nur zu Wartungszwecken. Die Fahrzeuge wurden während der gesamten Laufzeit nur gewaschen, wenn längerfristige Wartungsarbeiten oder Umrüstungen von Versuchsbaugruppen anderer Abteilungen durchgeführt wurden. Im Durchschnitt bedeutete dies 10 Wäschen innerhalb des halben Jahres und der 100.000 km.

### 8.2.7 Mikroskopie nach Auslagerungsversuch auf dem Prüfgelände

Aufgrund der hohen Probenanzahl werden in diesem Kapitel beispielhafte mikroskopische Bilder und Querschliffe dargestellt. In den Praxistests waren nicht nur Seriensysteme mit mikrorissiger und mikroporiger Oberfläche, sondern auch Systeme, welche aus einer sulfatbasierten bzw. chloridbasierten Chromabscheidung aus einem dreiwertigen Chromelektrolyten abgeschieden wurden. Das Ziel ist nicht nur eine Verbesserung der Seriensysteme aus der bekannten Abscheidung aus Cr(VI)Elektrolyten, sondern auch ein Vergleich der Feldeigenschaften dieser zu den Verchromungsverfahren aus Cr(III)-Bädern. Auf die vergleichenden Untersuchungen der verschiedenen Verchromungsarten wird hier nicht weiter eingegangen.

#### 8.2.7.1 Mikroskopie nach NaCl Belastung auf dem Prüfgelände

Nach 100.000 Kilometern kamen die Fahrzeuge in die automatische Kraftfahrzeugwaschanlage. Dort konnte sich auch ein Bild vom Reinigungsverhalten der galvanisierten Oberflächen gemacht werden. Nach Demontage aller Testteile sind die Chromoberflächen mit einem Mikrofasertuch und handelsüblichem Spülmittel gesäubert worden (vgl. Abb. 90).



Abb. 90: Bauteilproben nach NaCl Belastung, Demontage und Reinigung

Die Abb. 91 bis Abb. 94 zeigen eine Zielpräparation einer mikroporigen Serienverchromung an einer Pore. Es soll dargestellt werden, wie das Korrosionssystem nach halbjähriger NaCl Belastung nach 100.000 km Strecke korrodiert ist. Die Oberfläche weist teilweise Steinschläge und zeugt von abrasiven Belastungen durch z.B. von den Rädern geschleuderte Straßensande auf. In den Abb. 91 und Abb. 92 ist eine vergrößerte Pore zu erkennen, welche genauer betrachtet wird. Rund um die Pore befinden sich Korrosionsprodukte, welche durch Polieren mit einer milden Politur entfernt werden können. Wird die Probe an der Pore geschnitten, ist erkennbar, woher die Korrosionsprodukte stammen (siehe Abb. 93, Abb. 94).

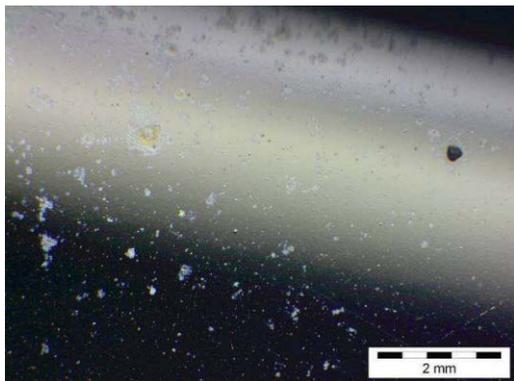


Abb. 91: Auflichtmikroskopie Verchromung mp  
NaCl Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 105)

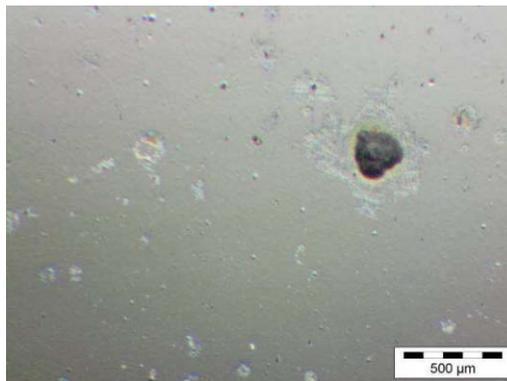


Abb. 92: Auflichtmikroskopie Verchromung mp  
NaCl Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 106)

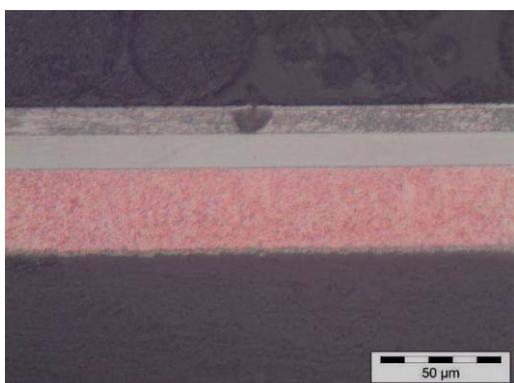


Abb. 93: Querschliff Verchromung mp  
NaCl Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 107)

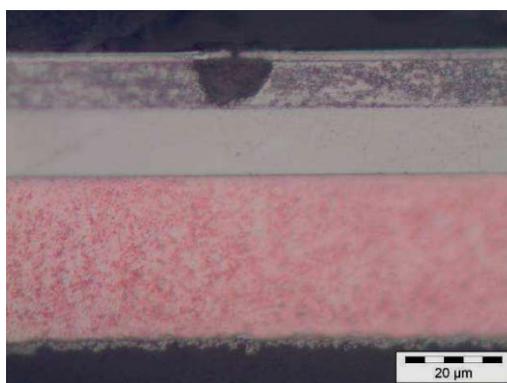


Abb. 94: Querschliff Verchromung mp  
NaCl Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 108)

Im Überzugssystem löst sich Glanznickel auf, sodass die Korrosionsvorgänge verdeckt im Untergrund ablaufen. An der Chromoberfläche ist nur der kleine Durchgang zur entstandenen Kaverne sichtbar. Die Korrosion von Glanznickel stoppt in der Tiefe beim Halbglanznickelüberzug, sodass die weiter folgende Korrosion in der Breite stattfindet. Das Korrosionssystem hat einwandfrei funktioniert.

### 8.2.7.2 Mikroskopie nach $\text{CaCl}_2$ Belastung auf dem Prüfgelände

Bei Belastung mit einmal wöchentlichem Einsprühen mit 6 M  $\text{CaCl}_2$  liefert der Feldversuch ein anderes Korrosionsergebnis. Wie in Abb. 95 schon ohne Mikroskop zu erkennen ist, handelt es sich um eine teilweise großflächige Chromauflösung, welche je nach Oberflächenbehandlung verschiedene Schädigungsgrade aufweist.



Abb. 95: Beispiel für korrodierte Chromoberflächen unter  $\text{CaCl}_2$  Belastung im Feldtest

Nach Bauteildemontage vom Fahrzeug und Reinigung mit Mikrofasertuch und Spülmittel zeigt sich die teils sehr deutliche Schädigung der Oberfläche (Abb. 96).



Abb. 96: Bauteilproben nach  $\text{CaCl}_2$  Belastung, Demontage und Reinigung

Aufschluss über den Korrosionsverlauf liefern auflichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen und Querschliffe der Schadstellen. Die Abb. 97 und Abb. 98 zeigen eine oberflächliche Chromauflösung, welche ein nahezu ähnliches Bild wie Abb. 18 aus der Literaturrecherche zeigt. Es handelt sich um wolkenförmige Chromkorrosion, welche sich ausgehend von der Pore großflächig ausbreitet.

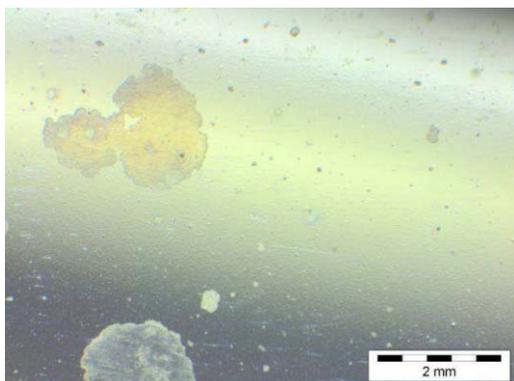


Abb. 97: Auflichtmikroskopie Verchromung mp  $\text{CaCl}_2$  Belastung im Feld nach 100000 km Wegstrecke (Enthone 25)

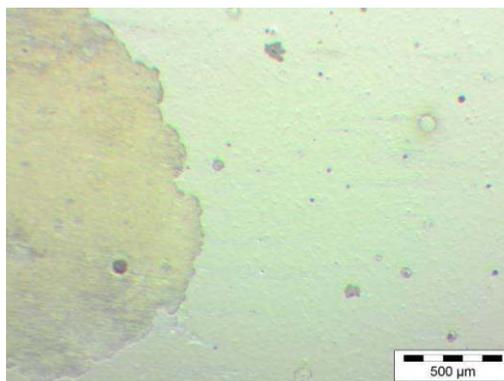


Abb. 98: Auflichtmikroskopie Verchromung mp  $\text{CaCl}_2$  Belastung im Feld nach 100000 km Wegstrecke (Enthone 26)

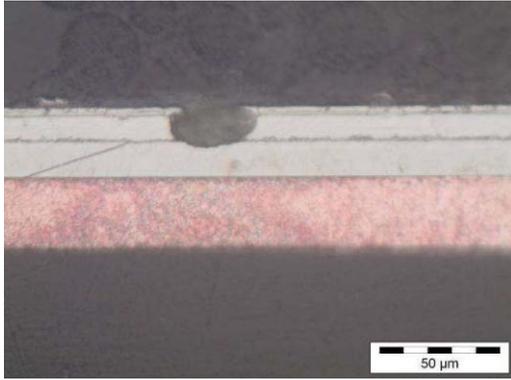


Abb. 99: Querschliff Verchromung mp  
CaCl<sub>2</sub> Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 27)

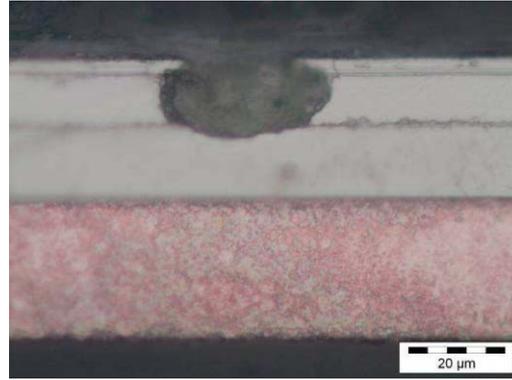


Abb. 100: Querschliff Verchromung mp  
CaCl<sub>2</sub> Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 28)

Der Querschliff einer korrodierten Pore zeigt, dass sich sowohl Glanznickel komplett bis zum Halbglanznickel auflöst, als auch mikroporiges Nickel und Chrom (vgl. Abb. 99 und Abb. 100) über der Porenöffnung nicht mehr vorhanden sind. Selbst Halbglanznickel als der Korrosionsbarriere in der Tiefe ist von Korrosion betroffen.

Elektrochemisch edleres Halbglanznickel kann nur gelöst werden, wenn es selbst die Anode im System ist. Das bedeutet, dass Glanznickel zumindest zwischenzeitlich (vermutlich mehrfach über die gesamte Versuchsdauer wechselnd) aktiv und passiv war. Es handelt sich definitiv um elektrochemisches Versagen sonst wäre Halbglanznickel nicht korrodiert. Zudem hat ein Schaden bei mechanischem Versagen von Überzügen ein anderes Erscheinungsbild. Die Konzentration von CaCl<sub>2</sub> war sogar so hoch, dass (vermutlich) auch Halbglanznickel passiviert wurde.

Der Querschliff ähnelt eindeutig dem auf Abb. 17, welcher in der Literaturrecherche zur Darstellung des geänderten Korrosionsverhaltens diente. Weitere eindeutige Ergebnisse zeigten sich bei der Präparation der mit MgCl<sub>2</sub> belasteten Proben.

### 8.2.7.3 Mikroskopie nach MgCl<sub>2</sub> Belastung auf dem Prüfgelände

Ähnlich wie bei CaCl<sub>2</sub> sind auch die Chromoberflächen nach wöchentlichem Einsprühen mit 5 M MgCl<sub>2</sub> korrodiert (vgl. Abb. 101)



Abb. 101: Bauteilproben nach  $MgCl_2$  Belastung und Reinigung mit einem nassen Mikrofasertuch und Spülmittel

Die Oberflächen sind zerstört und erfüllen die Anforderung Dekorativität nicht mehr.

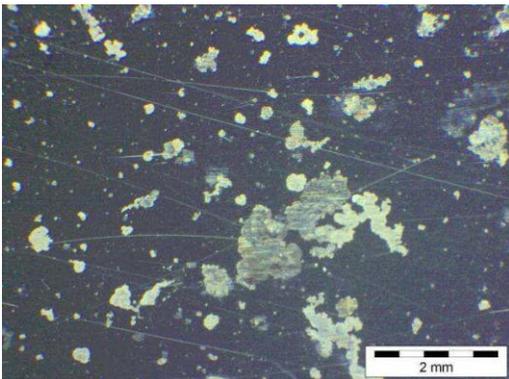


Abb. 102: Auflichtmikroskopie Verchromung mp  $MgCl_2$  Belastung im Feld nach 100000 km Wegstrecke (Enthone 53)

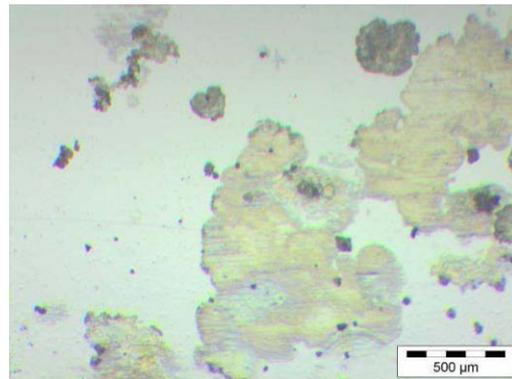


Abb. 103: Auflichtmikroskopie Verchromung mp  $MgCl_2$  Belastung im Feld nach 100000 km Wegstrecke (Enthone 54)

Die bekannte wolkenförmige Korrosion bei mikroporig verchromten Bauteilen tritt nicht nur bei  $CaCl_2$  -, sondern auch bei  $MgCl_2$  Elektrolyten auf (vgl. Abb. 102, Abb. 103).

Zur Nachverfolgung, wie es zu diesen Oberflächendefekten kommt, wurden Querschliffe von nicht korrodierten Bereichen der Oberfläche (vgl. Abb. 104, Abb. 105), von Poren mit beginnender Chromkorrosion (Abb. 106, Abb. 107) und von schadhaften Bereichen ohne Chrom angefertigt (siehe Abb. 108, Abb. 109).

Es ist festzustellen, dass es im Feldversuch 2 Schadensverläufe innerhalb der Expositionszeit mit hochmolaren Elektrolyten geben muss, die sich so ohne weiteres nicht immer im Querschliff präparieren lassen.

Der erste Verlauf zeigt eine Korrosion im Glanznickel, ohne dass es zu einer Chrombeschädigung kommt (Abb. 105), sodass das Schichtsystem noch funktioniert.

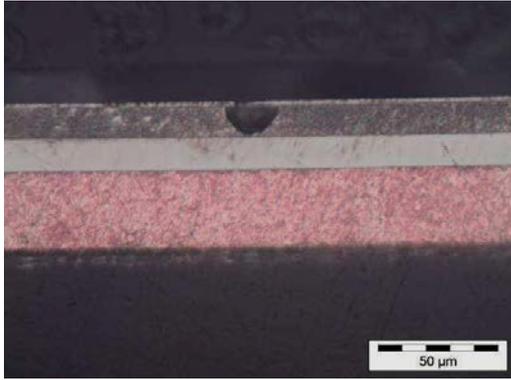


Abb. 104: Querschliff Verchromung mp  
MgCl<sub>2</sub> Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 55)

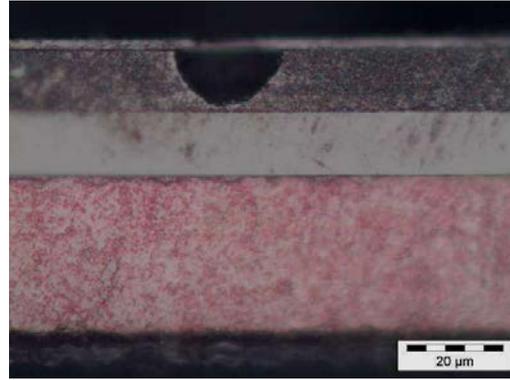


Abb. 105: Querschliff Verchromung mp  
MgCl<sub>2</sub> Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 56)

Eine Zwischenstufe beider Schadensverläufe zeigt sowohl eine Korrosion im Glanznickel als auch eine komplette Auflösung des mikroporigen Nickels und Chrom (vgl. Abb. 107).

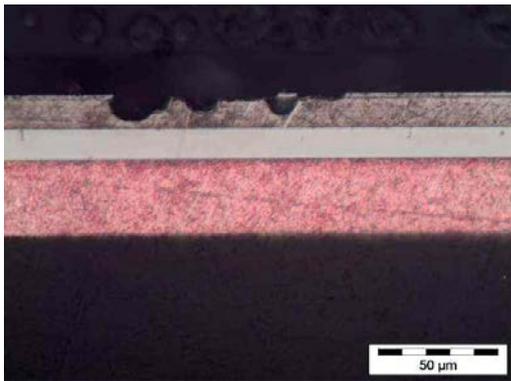


Abb. 106: Querschliff Verchromung mp  
MgCl<sub>2</sub> Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 57)

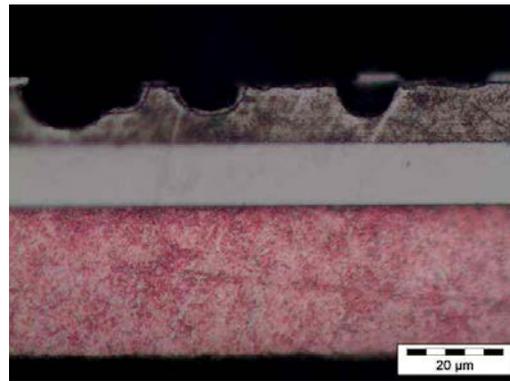


Abb. 107: Querschliff Verchromung mp  
MgCl<sub>2</sub> Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 58)

Teilweise bleibt der Chromüberzug stehen und teilweise fehlt er vollständig. Der zweite Schadensverlauf zeigt keine Korrosion im Glanznickel (vgl. Abb. 108 und Abb. 109). Chrom wurde komplett und mikroporiges Nickel teilweise aufgelöst. Auffällig bei der 2. Variante ist, dass es keine Korrosion in Form einer Pore gibt. Das bedeutet keine Nickelkorrosion und eine eindeutige Chromkorrosion.

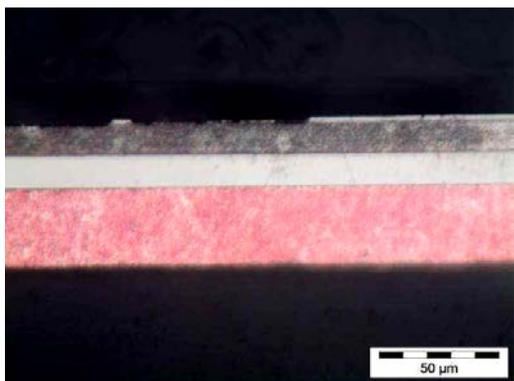


Abb. 108: Querschliff Verchromung mp  
MgCl<sub>2</sub> Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 59)

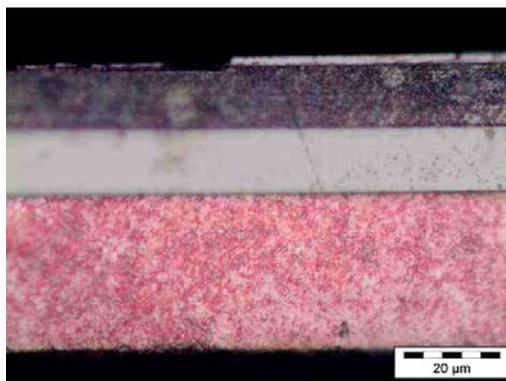


Abb. 109: Querschliff Verchromung mp  
MgCl<sub>2</sub> Belastung im Feld nach 100000 km  
Wegstrecke (Enthone 60)

### 8.3 Zusammenfassung der Auslagerungsversuche

Die mittels galvanostatischer Halteversuche erzeugten praxisrelevanten Oberflächenbeschädigungen lassen sich sowohl bei Auslagerungen im Labor als auch auf dem Prüfgelände herbeiführen. Die Praxisversuche bestätigten trotz vieler mitwirkender Parameter alle im Labor erzeugten Schadensbilder. Bei Verwendung von NaCl korrodiert Glanznickel in der Pore und erzeugt eine von oben nicht sichtbare Kaverne (vgl. Abb. 105). Genau dieses Schadensbild plus eine beginnende Porenvergrößerung werden bei der Verwendung von FS30 Streusalz mit Anteilen CaCl<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub> verursacht. Da es erst zu einer Sättigung der CaCl<sub>2</sub> bzw. MgCl<sub>2</sub> Lösungen auf der Metalloberfläche kommen muss, überwiegt am Anfang noch die Glanznickelkorrosion, welche erst ab ca. 4 M gehemmt werden kann. Ab einem Überschreiten dieser Salzkonzentration nimmt die Glanznickelstromdichte und damit auch der anodische Schutzstrom ab. Dieses Schadensbild wird je nach Expositionszeit der Elektrolyte auf der Oberfläche visuell sichtbar und ist der Beginn des 2. Schadensbildes.

Dieses ließ sich im Praxisversuch durch einmal wöchentliches manuelles Einsprühen mit gesättigten CaCl<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub> reproduzierbar nachstellen. Weil die Salzlösungen direkt gesättigt auf der Metalloberfläche vorlagen, kam es auch zu keiner Glanznickelkorrosion. Dies bestätigt die Ergebnisse der SPKs von Glanznickel in hochmolaren CaCl<sub>2</sub> bzw. MgCl<sub>2</sub> Elektrolyten, als die Redoxpotentiale der Elektrolyten im Passivbereich der Kurve lagen. Folgliches Ergebnis daraus ist eine Chromkorrosion.

## 9. Aktuelle Feldsituation

Aus den Erfahrungen von drei Winterfeldversuchen auf dem Prüfgelände mit allen relevanten Salzmischungen und dem Vergleich mit der aktuellen Feldsituation in den Märkten entstand eine Tabelle, wie und wann welche Korrosionsphänomene auftraten. Die Reinigungsfähigkeit, welche als Folge der Korrosionsreaktionen der Metalle beeinflusst wird, ist bei Volkswagen kundenrelevant und wird deshalb in einer Spalte der Tabelle mit aufgeführt.

Tab.11: Zusammenfassung aktueller Feldsituationen

Schadensart	Ni Korrosion	Cr Korrosion	verschärfte Ni Korrosion + Fremdpartikel	Reinigungsfähigkeit
<b>Medium/Salze</b>	NaCl	CaCl <sub>2</sub> und MgCl <sub>2</sub> hochkonzentriert	NaCl + CaCl <sub>2</sub> / MgCl <sub>2</sub> Sole Fremdpartikel (Bremsen)	NaCl + CaCl <sub>2</sub> / MgCl <sub>2</sub> Sole Fremdpartikel Fe(Bremsen)
<b>Salzfeuchte</b>	trocknet ab	geringe Feuchte + Sonne	dauerfeucht	dauerfeucht
<b>Klima</b>	feucht	trocken	feucht	feucht
<b>Einbaulage</b>	alle	alle	Seitenteile mit Bewurf durch Räder	Seitenteile mit Bewurf durch Räder
<b>Bauteile mp</b>	i.O.	n.i.O.	i.O.	n.i.O.
<b>Bauteile mc</b>	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.

Quelle: M. Engelking

Ein weltweit funktionierendes Korrosionsschutzsystem sollte entweder mikrorissig und resistent gegen verschärfte Nickelkorrosion sein oder mikroporig und resistent gegen Chromkorrosion. Nachfolgend werden die in der Tabelle zusammengestellten Korrosionsarten erläutert.

### 9.1 Aktuelle Feldsituation - Nickelkorrosion

Es wurden keine Auffälligkeiten festgestellt.

## 9.2 Aktuelle Feldsituation - Chromkorrosion

Vorwiegend sind Chromoberflächen mit mikroporöser Struktur betroffen.



Abb. 110: Feldschadenteile mit Chromkorrosion

Die Korrosionsschäden treten nur in Verbindung mit  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  haltigen Streusalzen auf. Der Schaden stellt sich bei relativen Luftfeuchten unter 40% oder bei hoher Sonnenbestrahlung ein. Diese Luftfeuchten herrschen meist bei sehr niedrigen Außentemperaturen. Unter diesen Bedingungen entstehen hochmolare und anhaftende  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyte auf den betroffenen Oberflächen.

## 9.3 Aktuelle Feldsituation – verschärfte Nickelkorrosion + Fremdpartikel

Das aktive Korrosionsschutzsystem funktioniert - es wird Glanznickelkorrosion festgestellt. Zu sehen sind vergrößerte Poren und Korrosion innerhalb der Risse eines Rissnetzwerkes. Aber durch dauerfeuchte Streusalze wie FS30 mit  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Anteil bleibt ständig ein leitfähiger Salzelektrolyt auf der Oberfläche, welcher die Nickelkorrosion stetig vorantreibt. Bei steigenden Außentemperaturen oder in warmen Garagen erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die verschärfte Nickelkorrosion kann die Bauteillebenszeit sehr verkürzt werden. Die Folgen sind Oberflächendefekte, die besonders bei mikrorissigen Bauteilen festgestellt werden. Diese bieten durch das Rissnetzwerk eine relativ große nach oben hin offene Nickelfläche, welche ununterbrochen korrodiert. Weiterhin entstehen durch Eisenpartikel, welche durch Bremsenabrieb auf die Chromoberfläche geschleudert werden, Korrosion auf der Bauteiloberfläche, welche das dekorative Bauteil schädigen können (vgl. Abb. 111). Auch hier sind besonders mikrorissige Strukturen betroffen. Das Rissnetzwerk ist in kurzer Zeit (nach nur einem Winter) unter dem Eisenpartikel so extrem im Glanznickel korrodiert, dass ganze Chromschollen abfallen, weil der „Unterbau“ fehlt. Dadurch entsteht ein irreversibler optischer Schaden an der Bauteiloberfläche. Durch das eingetragene Eisen und teilweise Kupfer durch Bremsabrieb werden die Korrosionsreaktionen verschärft.

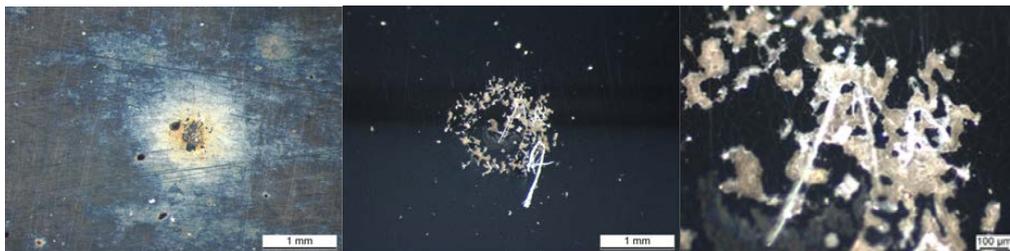


Abb. 111: Feldschadenteile mit verschärfter Nickelkorrosion durch auf der Oberfläche korrodierte Eisenpartikel, Chrom wird besonders bei mikrorissigen Oberflächlich zerstört

Wie dieser Korrosionsmechanismus funktioniert, ist noch nicht abschließend geklärt.

#### 9.4 Aktuelle Feldsituation - Reinigungsfähigkeit

Durch dauerfeuchte Streusalze bleibt im Gegensatz zum rasch abtrocknenden NaCl ständig ein leitfähiger Salzelektrolyt auf der Oberfläche. Die Folge ist eine ständig voranschreitende Nickelkorrosion. Sowohl mikrorissige als auch mikroporöse Oberflächen sind betroffen. Durch das Vermischen von Straßenschmutz mit den aus den Mikrodiskontinuitäten austretenden Korrosionsprodukten entsteht ein fest anhaftender Schmutz, welcher durch automatische Waschstraßen nicht mehr entfernt werden kann (vgl. Abb. 112).

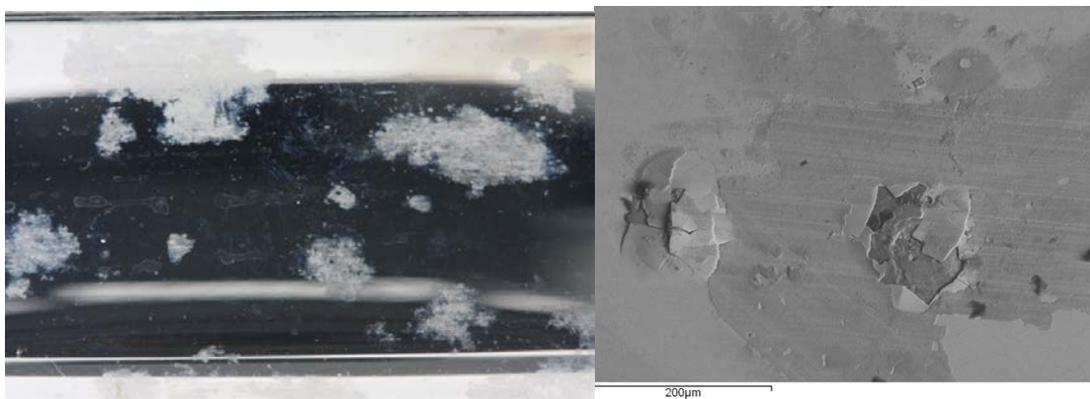


Abb. 112: Mikrorissig verchromte Feldschadensteile mit Fleckenbildung und verschärfter Nickelkorrosion, Chrom wird aufgrund Nickelkorrosion im Unterbau schollenförmig abgetragen

Durch anschließendes Polieren der Oberfläche mit einer milden Chrompolitur sind die noch anhaftenden Schmutzreste entfernbar.

Beim Poliervorgang der Oberfläche kann es vorkommen, dass Chrom schollenförmig abgetragen wird, weil im Unterbau die Glanznickelkorrosion so weit fortgeschritten ist, dass die Chromoberfläche nicht mehr stabil ist.

## 10. Korrelation aktuelle Korrosionstests, Elektrochemie und Praxisversuch

Als wesentlich anzusehende Korrosionstests dienen der neutrale Salzsprühtest (NSS) für die Nickelkorrosion und der PPV 4017 Test für die kombinierte Nickel- und Chromkorrosion. Dieser leitet sich ursprünglich aus der Corrodcode Prüfung ab und basiert auf einer Mischung von  $\text{CaCl}_2$  mit Kaolin, Eisen- und Kupferionen. Während bei einem NSS-Test konstante Bedingungen in der Prüfkammer herrschen, sind beim PPV 4017 sowohl Temperatur als auch Luftfeuchte variabel.

Die Abb. 113 zeigt den Verlauf zwischen Luftfeuchte und Temperatur in der Klimakammer.

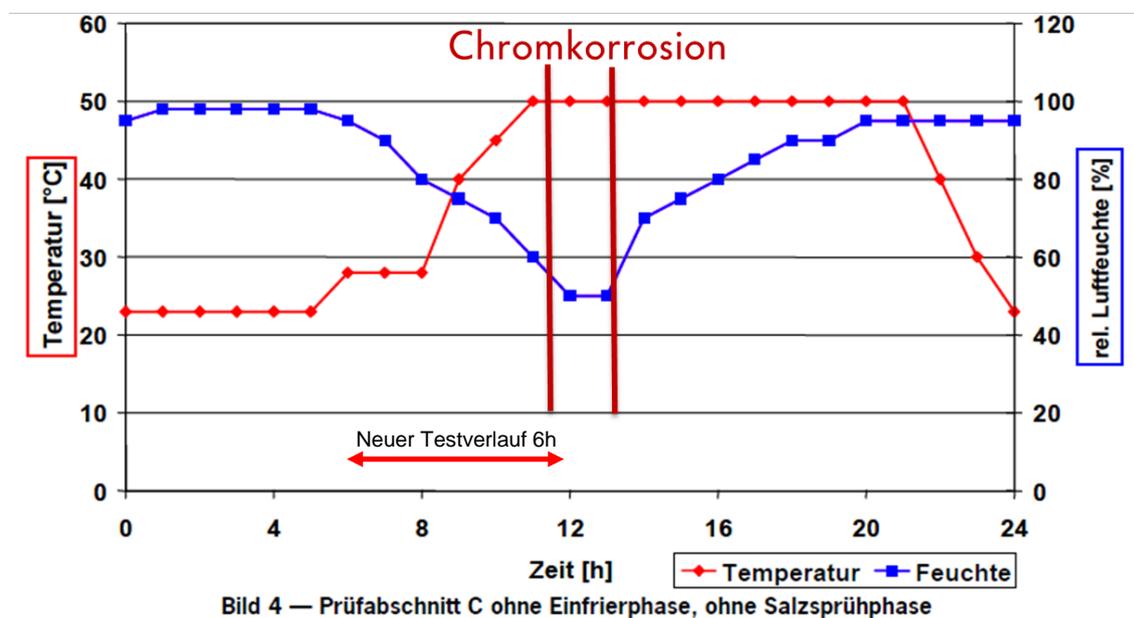


Abb. 113: Temperatur Feuchte Verlauf des PPV 4017

Wie genau die Chromauflösung im PPV 4017 funktioniert, ist nicht geklärt. Das Ergebnis aus dieser Laboruntersuchung eignet sich zur qualitätstechnischen Untersuchung dekorativ verchromter Anbauteile. Feldschäden mit Chromkorrosion könnten reproduzierbar nachgestellt werden.

Die elektrochemischen Untersuchungen haben gezeigt, dass mit Erhöhung der Natriumchloridkonzentration eine Erhöhung aller Nickelstromdichten einhergeht. Eine Verschärfung des NSS-Tests für Korrosionssysteme aus Ni / Cr Überzügen ist durch Erhöhung der NaCl Konzentration möglich. Eine Natriumchloridkonzentrations-

erhöhung bedeutet ein gleich bleibendes Ergebnis ist in kürzerer Testzeit. Der NSS-Test wird immer nur eine Korrosion im Nickel hervorrufen, da sich das Redoxpotential des Elektrolyten stets im Bereich der aktiven Nickelauflösung befindet.

Anders verhält es sich bei  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  und Mischungen von  $\text{NaCl}$  mit diesen beiden Salzen.

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass Nickel durch Überschreiten eines Stromdichtemaximums in höhermolaren  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Lösungen passivieren kann. Tritt dieser Fall ein, besteht die Möglichkeit einer Chromkorrosion. Diese wichtige Erkenntnis führt zur Erklärung des Korrosionsmechanismus der Chromkorrosion im Feld. Ohne galvanische Nickelanode ist Chrom ungeschützt. Laborauslagerungen haben gezeigt, dass galvanisch abgeschiedenes Chrom in hochmolarer  $\text{CaCl}_2$  Lösung korrodiert.

Die Feldtests bestätigen die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.

Bei korrosiver Belastung durch  $\text{NaCl}$  sind alle Oberflächen unkritisch. Das Korrosionssystem Ni / Cr funktioniert genauso, wie es eingestellt wurde. Glanznickel löst sich auf.

Anders verhält es sich sowohl bei  $\text{CaCl}_2$  als auch bei  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyten. Im Feldversuch konnte der Chromschaden durch wöchentliches Einsprühen der Oberflächen reproduzierbar nachgestellt werden. Da die Umgebungsbedingungen eine entscheidende Rolle spielen, wurden die Wetterdaten auf dem Prüfgelände kontinuierlich aufgezeichnet (vgl. Abb. 114). Dabei hat sich gezeigt, dass sich der Chromschaden erst dann einstellte, als die Außentemperaturen  $0^\circ\text{C}$  deutlich unterschritten. Auffällig war die sehr kurze Zeitspanne, in welcher zum Teil sehr großflächig ausgeprägte Schadensbilder entstanden. Einhergehend mit der Temperaturenniedrigung kann die Außenluft nur noch eine sehr geringe Wasserdampfmenge aufnehmen, sodass die relative gemessene Luftfeuchte bis zu unter 40% gesunken ist. Dies ist wiederum eine wichtige Voraussetzung, damit die aufgespritzten gesättigten  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyte die aufgenommene Feuchtigkeit aus der Luft abgeben können und wieder aufkonzentrieren. Während  $\text{NaCl}$  unter diesen Bedingungen komplett abtrocknet, liegen  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  dauerfeucht und hochkonzentriert auf der Oberfläche vor. Die Abb. 114 zeigt die aufgenommenen Wetterdaten während eines Feldversuches. Der Zeitraum der

auftretenden Chromkorrosion an den mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  beaufschlagten Fahrzeugen ist eingerahmt.

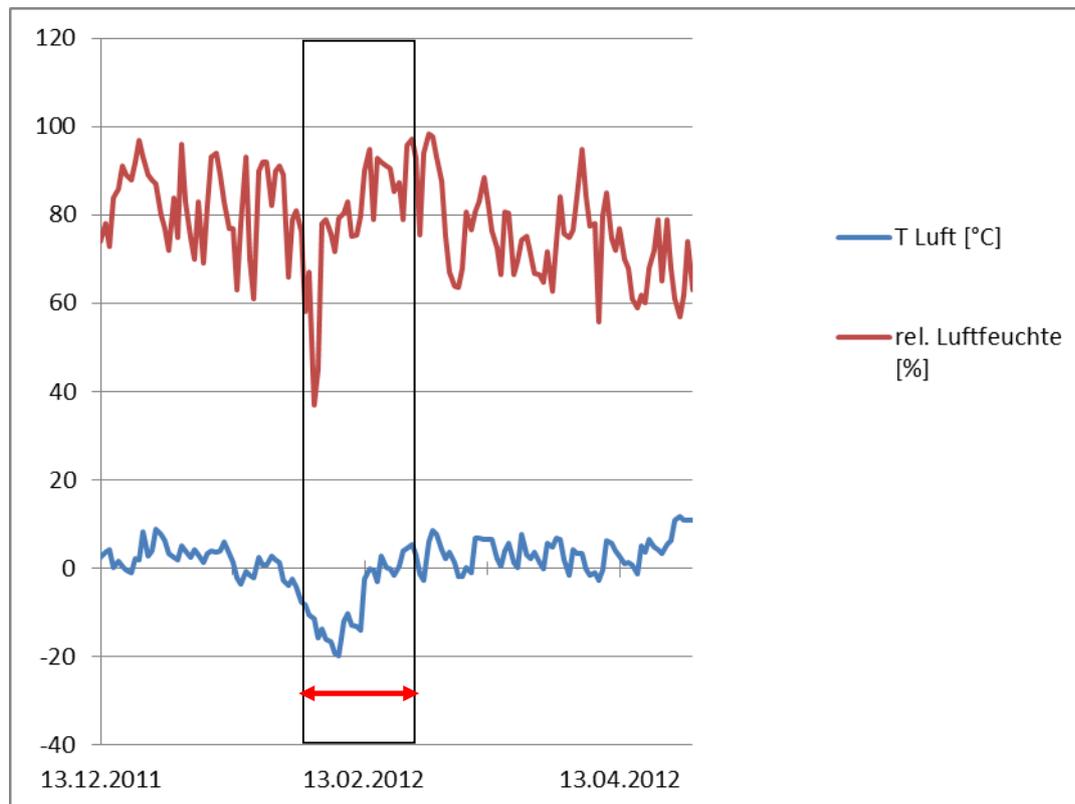


Abb. 114: Aufgezeichnete Wetterdaten während des Feldversuches auf dem Prüfgelände

Bedingt durch den Fahrversuch entstehen Verunreinigungen der Metalloberflächen. Durch diese und dem vorhandenen Fahrtwind sind die Testteile im Gegensatz zu den Laborversuchen eher mit einem dünnen Film und nicht tröpfchenförmig benetzt.

Die Korrosionsgeschwindigkeit unter atmosphärischen Bedingungen ist signifikant von der Feuchtigkeitsfilmschichtdicke abhängig. Geht die Feuchtigkeit und damit die Leitfähigkeit gegen Null, ist kein elektronenverbrauchender Prozess möglich. Mit zunehmender Feuchtigkeitsfilm-schichtdicke steigt die Korrosionsgeschwindigkeit linear an. Ab einer Filmschichtdicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit wieder ab, da der atmosphärische Sauerstoff einen immer größeren Diffusionsweg zurücklegen muss.

Praktisch gesehen ist Tau korrosionswirksamer als Regen und in diesem Zusammenhang lässt der Feuchtigkeitsfilm im Feldtest eine höhere Korrosionsgeschwindigkeit zu, als es mit den Tröpfchen im Laborversuch möglich ist. Was unter Laborbedingungen bis zu 20 Wochen dauert (Chromkorrosion, mikroporige

Verchromung auf Nickel), kann in nur einer Woche im Praxisversuch nachgestellt werden.

Beim Vergleich PPV 4017 (vgl. Abb. 113) und der im Feldversuch aufgenommenen Feuchtekurve (vgl. Abb. 114) gibt es Gemeinsamkeiten. Erst bei trockenem Klima besteht die Möglichkeit der Aufkonzentration der  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyte, welche notwendig für den Chromschaden sind.

In einer Klimakammer besteht die Möglichkeit, die Feuchte gering zu halten und dabei eine hohe Temperatur einzustellen. Eine höhere Temperatur begünstigt die Reaktionsgeschwindigkeiten. Im Praxisversuch sind die Umgebungstemperaturen bei so geringer Luftfeuchte nicht bei  $50^\circ\text{C}$  wie im Klimaschrank, sondern bei Minusgraden.

Die Eisen- und Kupferionen des PPV 4017 polarisieren die Oberflächen in anodische Richtung. Interessant wäre ein PPV 4017 Korrosionsversuch jeweils ohne Eisenionen, ohne Kupferionen und ohne beides, um die genauen Abhängigkeiten der einzelnen Ionen zueinander zu untersuchen.

In einer Bachelorarbeit [45] konnte das erarbeitete Wissen aus den elektrochemischen Messergebnissen und den Feldversuchen in Laborprüfungen für die Qualitätssicherung umgesetzt werden. Beim Vergleich der Klimakurve des PPV 4017 (vgl. Abb. 113) und der im Feldversuch aufgenommenen realen Klimadaten (vgl. Abb. 114) zeigen sich Parallelen, die es zu nutzen gilt. Eine Chromkorrosion tritt erst unter relativen Feuchten von 40% auf. Eine Minimierung der Leuchtfeuchte des PPV 4017 tritt bereits in den ersten 6h Prüfzeit ein. Eine kontinuierliche Begutachtung der Bauteiloberflächen (alle 15 Minuten) während einer PPV 4017 Korrosionsprüfung zeigte, dass alle Veränderungen der Bauteiloberflächen bezüglich Chromkorrosion innerhalb der ersten 6 Stunden ablaufen und damit die Aussage „Chromkorrosion oder nicht“ getroffen werden kann (siehe roter Pfeil Abb. 113).

Ein Zyklus des normalen Prüfablaufs PPV 4017 würde normalerweise 1 Woche dauern. Vorgeschrieben sind 2 Zyklen als Qualitätsabsicherung der Oberflächen im Exterieur. Es konnte die Prüfvorschrift PPV 4017 in VW1073A für Chromkorrosion von 2 Wochen auf 6h geändert werden, was eine erhebliche Zeitersparnis und Ressourceneinsparung bedeutet.

Weiterhin wurde eine Methode zur verschärften Nickelkorrosion gesucht. Elektrochemische Messungen zeigten in 4 M NaCl die höchsten Stromdichten für

Nickelüberzüge. Da 4 M NaCl Lösungen nicht in einer Salzsprühkammer verwendet werden können, sollte ein gleicher Prüfaufbau mit Klimaschrank wie schon bei der Chromkorrosion getestet werden. Das Ergebnis war eine Chloridionenerhöhung durch Einsatz von Mischsalz aus NaCl+CaCl<sub>2</sub> in Kombination mit einer hohen Luftfeuchte. So konnte sichergestellt werden, dass CaCl<sub>2</sub> nicht aufkonzentrieren kann und kein Chromschaden eintritt. Die verkürzte Nickelkorrosionsprüfung dauert im Klimaschrank 48h im Gegensatz zu einer Salzsprühnebelprüfung mit 480h.

Beide Laborkorrosionstests haben gemeinsam, dass die Salzlösungen in einem dünnen Film aufgetragen werden. Dies leitet sich aus den Praxiserfahrungen auf dem Prüfgelände ab.

Durch eine Verknüpfung von Elektrochemie und praktischen Fahrversuchen war es möglich, eine signifikante Verbesserung der Laborprüfungen zu erarbeiten, welche in wesentlich kürzerer Zeit reproduzierbare Ergebnisse liefern, als es bisher mit den etablierten Prüfmethode nicht möglich ist.

## **11. Weiterentwicklung des Korrosionsschutzsystems**

Aus der Summe aller Untersuchungen heraus wurde festgestellt, dass eine weltweit einsetzbare Verchromung mikroporiger Natur sein sollte, weil mikrorissige Systeme unter Belastung mit dauerfeuchten Streusalzen aufgrund der größeren Nickeloberfläche stärker korrodieren als mikroporöse Oberflächen (vgl. Tab. 9). Auch in schwefelhaltiger Atmosphäre bieten mikroporig verchromte Oberfläche im Gegensatz zu mikrorissigen Vorteile. Die verstärkte Nickelkorrosion durch Feuchtsalze im Rissnetzwerk verursacht aktuell in unseren Regionen optische Beeinträchtigungen, die zu Kundenreklamationen führen.

Bei einem Wegfall der mikrorissigen Verchromung besteht weiterhin das Problem der Chromkorrosion an mikroporig verchromten Bauteilen, welches bisher noch nicht gelöst wurde.

Aus dem durch die elektrochemischen Messergebnisse erworbenen Wissen heraus, wie Nickel in verschiedenen Salzlösungen korrodiert und passiviert, kann eine Weiterentwicklung des konventionellen Korrosionsschutzsystems Ni/ Cr erfolgen. Dies sollte im Nickel geschehen, da Chrom selbst in hochmolaren CaCl<sub>2</sub> Lösungen korrodiert und nur durch anodischen Schutz beständig bleiben kann. Um diesen Chromschadensmechanismus zu umgehen, ist die Abstimmung des Potentials der Nickelüberzüge auf das Korrosionspotential der hochkonzentrierten Calcium- und

Magnesiumchloridlösungen zielführend. Dazu wurden im Vorfeld verschiedene Nickellegierungen elektrochemisch charakterisiert. Die Auswahl fiel bewusst in Abstimmung mit Firma Enthone und weiteren Beschichtern auf Systeme, welche verfügbar, REACh unkritisch und in einer laufenden Galvanik gut implementierbar sind. Die Wahl zu einem ersten Entwicklungsschritt fiel auf eine Nickellegierung, welche mit Phosphor legiert wird.

In der Abb. 115 sind die Zusammenhänge einer galvanischen Abscheidung von Nickel mit Phosphoreinlagerung dargestellt. Der Elektrolyt und der daraus erzeugte Nickelüberzug finden in der Elektronikbranche unter Goldkontakten Anwendung. Gold hat ein elektrochemisch sehr edles Verhalten. Passives Chrom reagiert ähnlich wie Gold und hat aufgrund der Passivschicht einen „edlen“ Charakter. Aufgabe musste es sein, den NiP Werkstoff korrosionstechnisch an das aktive Korrosionssystem Cr/Ni anzupassen. Dies ist möglich, indem der Prozentsatz des eingelagerten Phosphors über den pH-Wert des galvanischen Bades gezielt gesteuert wird. Je nach prozentualen Gehalt an Phosphor ändert sich das Korrosionsverhalten des abgeschiedenen Nickellegierungsüberzuges signifikant.

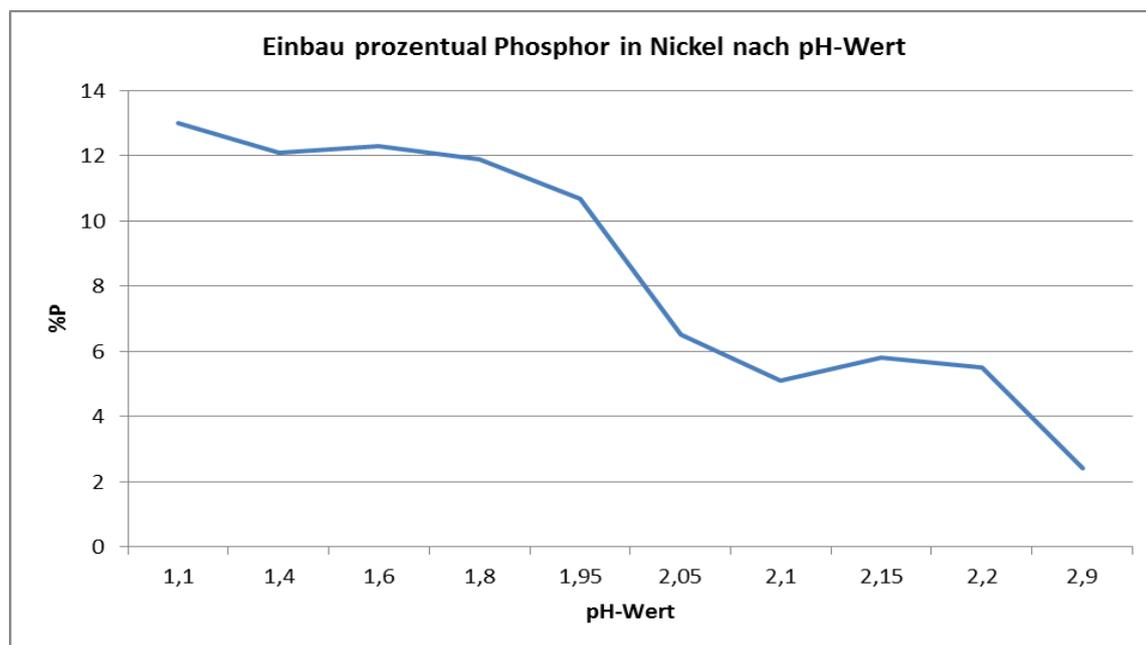


Abb. 115: Abhängigkeit des Phosphoreinbaus in Nickel je nach pH Wert des galvanischen Bades

Abb. 116 zeigt lineare SPK verschiedener NiP Legierungen im Vergleich zu Glanznickel. Die Zahl hinter der jeweiligen Kurvenbeschriftung gibt den pH-Wert des NiP Bades an, aus dem heraus der metallische Überzug abgeschieden wurde.

Bei NiP Legierungen, welche aus Bädern mit niedrigen pH-Werten abgeschieden werden, sinken die Korrosionsstromdichten bei Belastung mit 1 M NaCl Lösung im

Vergleich zu Glanznickel signifikant ab. Die Legierung mit dem höchsten pH-Wert des Galvanikbades enthält am wenigsten Phosphor und nähert sich der Glanznickelkurve an. In 1 M NaCl Lösung sind alle SPK in anodischer Richtung linear steigend. Der Anstieg der Kurve und die damit erreichbare Stromdichte ist signifikant abhängig vom prozentual eingebauten Phosphoranteil in der Nickellegierung. Die SPK der bei pH 2,9 erzeugten Legierung verläuft ähnlich wie die Glanznickelkurve.

Wird der Elektrolyt von 1 M NaCl auf 6 M CaCl<sub>2</sub> geändert, werden die Werte der Stromdichte nach einem Überschreiten eines Stromdichtemaximums analog zur Glanznickelkurve kleiner (vgl. Abb. 117). Die Stromdichtewerte sinken mit stetem Potentialvorschub weiter ab, erreichen aber nicht die niedrigen Werte von Glanznickel und auch nicht das Passivniveau.

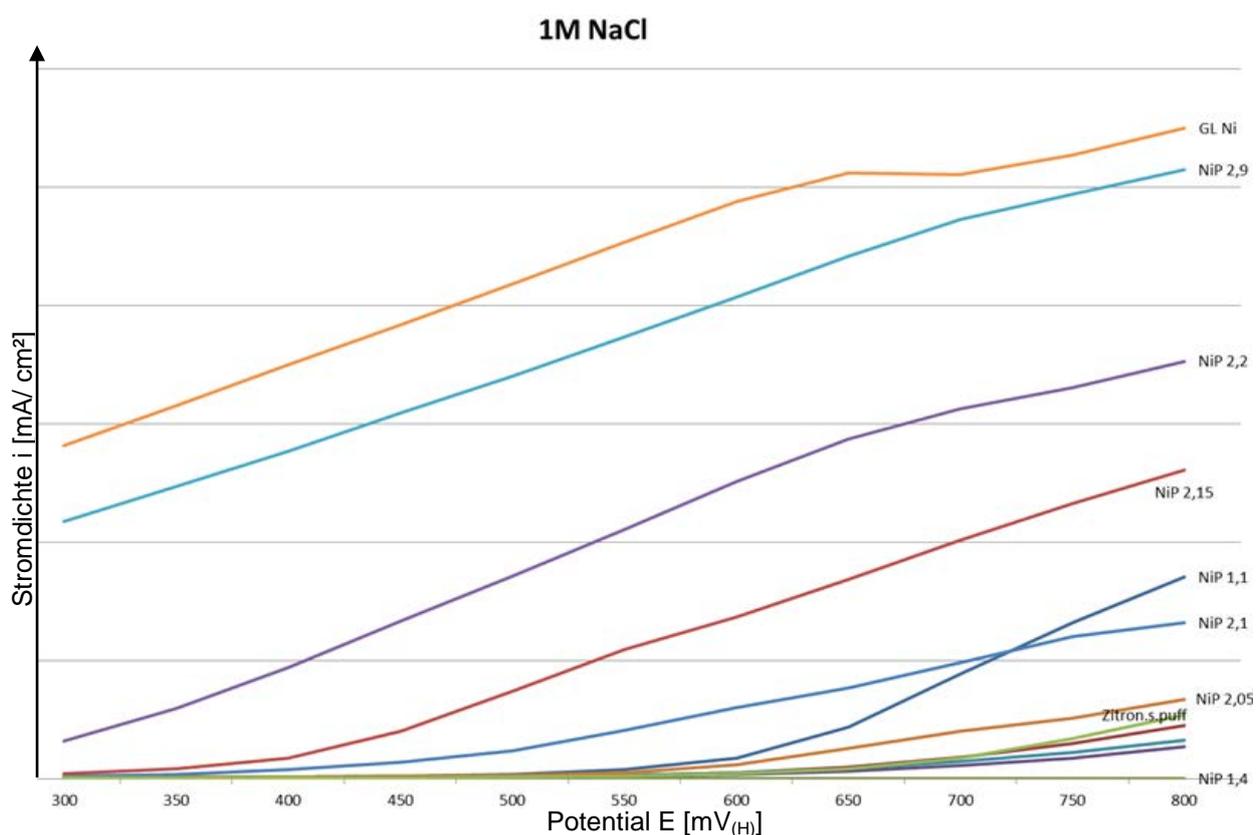


Abb. 116: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$  Glanznickel (gelb) versus diverse NiP Legierungen, 1 M NaCl,  $E = 576 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$

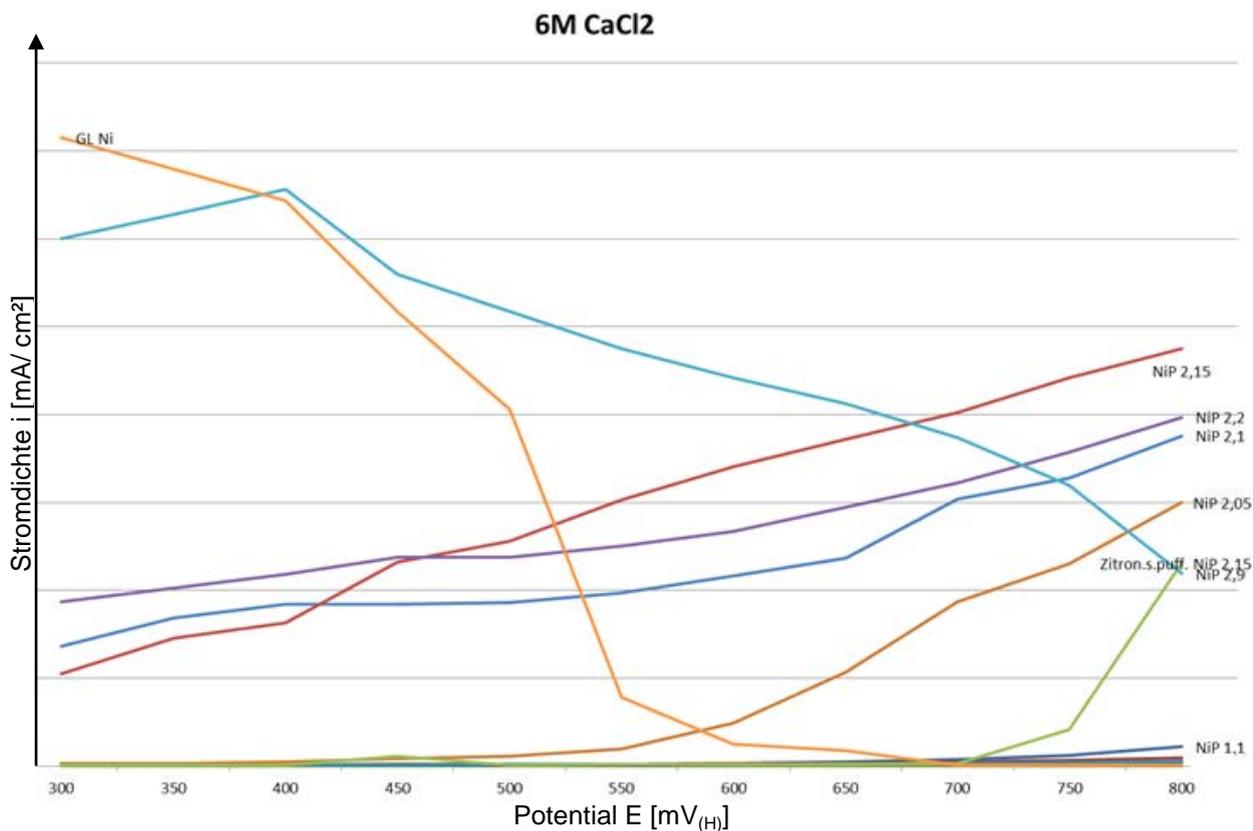


Abb. 117: SPK,  $v = 0,2 \text{ mV/s}$ ,  $A = 12,57 \text{ mm}^2$  Glanznickel (gelb) versus diverse NiP Legierungen,  $6 \text{ M CaCl}_2$ ,  $E = 646 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$

Die NiP Legierungen, welche ab ca.  $300 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  niedrige Stromdichten liefern, könnten im Gesamtkorrosionssystem eine Chromkorrosion verhindern, da je nach eingestelltem Flächenverhältnis Anode/ Kathode noch genügend Schutzstrom für Chrom vorhanden bleibt. Mit steigenden Potentialen steigen die Stromdichten im Gegensatz zum Glanznickel an. Das bedeutet eine signifikant geringere Korrosionsgeschwindigkeit bei Potentialen von  $300$  bis  $500 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$  und keine Deckschichtbildung wie bei Glanznickel. In Absprache mit Enthone ist es gelungen, Testteile mit NiP in ein bestehendes Korrosionsschutzsystem Ni/Cr zu implementieren. Die Labortests CASS 48h, NSS 480h, PPV kurz 6h für Chromkorrosion und PPV kurz 48h für Nickelkorrosion wurden erfolgreich abgeschlossen. Auch ein Feldversuch zeigte vielversprechende Ergebnisse nach 100000 km in den Wintermonaten. Im Gegensatz zu den aktuellen Entwicklungstendenzen bei chloridischen und sulfatischen dreiwertigen Verchromungsverfahren ist es bei den Nickellegierungen nicht erforderlich, die Oberfläche durch eine Nachbehandlung entweder für ein Bestehen des NSS Tests oder zum Bestehen des Chromkorrosionstest zu verbessern.

## 12. Zusammenfassung

Mit dem Wechsel der Zusammensetzung von Streusalzmischungen zum Enteisen von Straßen in der Winterperiode oder zum Befeuchten von unbefestigten staubigen Straßen können sich Korrosionsschäden an verchromten Exterieurbauteilen der Automobilindustrie einstellen. Der bisher unbekannte Schadensmechanismus der Chromkorrosion wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht und erklärt.

Mittels Elektrochemie wurde das Korrosionsverhalten der einzelnen Metallüberzüge von dekorativ verchromten Bauteiloberflächen in Natrium-, Magnesium- und Calciumchloridlösungen verschiedener Molarität beschrieben und nachvollzogen.

Diese Arbeit hat grundlegend das Verhalten der in der Praxis verwendeten Salze unter Berücksichtigung der realen Bedingungen seitens Klima, Salzmischung und Beaufschlagung in Kombination mit weiteren Einflüssen wie Verschmutzung etc.

betrachtet, qualitativ und quantitativ erfasst und analysiert.

Es konnten kritische Parameter für das Korrosionssystem Cr / Ni identifiziert werden, die zu einer Deckschichtbildung auf Nickelüberzügen führt. Dieses Phänomen wurde mittels elektrochemischer Methoden reproduziert und analysiert, sodass auch unter Feldbedingungen der Korrosionsschaden reproduzierbar dargestellt werden kann.

Der wesentliche Einfluss des Mediums auf das Korrosionsverhalten konnte ermittelt und als eine Ursache zusammen mit der vorherrschenden Luftfeuchte für das Auftreten des Schadens identifiziert werden.

In Natriumchloridlösungen löst sich stets Glanznickel als galvanische Anode auf und Chrom passiv bleibt (Kathode). Mit Erhöhung der Konzentrationen von  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  löst sich der Chromüberzug auf, da Glanznickel elektrochemisch passiv wird. Durch Auslagerungsversuche von Chrom in gesättigter  $\text{CaCl}_2$  Lösung konnte Chromatbildung bestätigt werden.

Zudem wurde verdeutlicht, dass die Chromauflösung in hochmolaren  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Elektrolyten abhängig von der Oberflächenstruktur (mikrorissig oder mikroporig) und dem damit verbundenen lokalen Auflösungsstrom ist. Das Flächenverhältnis zwischen Glanznickel und Chrom ist der entscheidende Faktor. Die galvanostatischen Halteversuche lassen vermuten, dass bei einem durchgängigen, feinmaschigen Rissnetzwerk die Anodenfläche wesentlich größer als bei vorhandenen Mikroporen ist. Dadurch wird bei einem Riss die lokal wirkende Stromdichte reduziert. Die Korrosionsreaktionen werden besser auf der nach oben

hin offenen Nickelfläche verteilt. Weiterhin bildet die geometrische Rissstruktur der Oberfläche unter praktischen Korrosionsbedingungen eine Ausbreitungsbarriere, falls es doch zu Chromkorrosion kommen sollte.

In den Praxisuntersuchungen wurde zudem festgestellt, dass eine große Glanznickelanodenfläche eines Rissnetzwerkes gegen Chromkorrosion hilft, aber bei Anwesenheit von dauerfeuchten niedrig molaren Salzen mit  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  einen großen Nachteil hat. Korrosionsvorgänge schreiten ständig im Glanznickel voran und verkürzen die Lebenszeit der Überzüge signifikant. Unter diesen Bedingungen ist eine mikroporöse Oberflächenstruktur vorteilhaft, weil weniger Anodenfläche nach oben hin offen ist.

Die Erkenntnis daraus ist, dass die Ursachen seitens Medium und relativer Luftfeuchte nicht vermeidbar, sondern klimatisch und länderspezifisch sind.

Weiterhin konnte in Natriumchloridlösungen das Korrosionsverhalten des bestehenden Systems entsprechend der Auslegung aus den 60ern Jahren nachvollzogen werden. Unter Belastung des Korrosionssystems mit  $\text{NaCl}$  sind keine Schäden zu verzeichnen.

Das Phänomen der Nickelpassivierung konnte nur in bestimmten Medien ( $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ ) nachgewiesen werden.

Die Parameter für elektrochemische Kennwerte, Temperatur, Luftfeuchte und Konzentration des Mediums konnten in aktuellen Laborprüfungen einfließen und diese signifikant verkürzen.

Als Quintessenz konnte herausgearbeitet werden, dass sich weder aktuell verfügbare mikroporige- noch mikrorissige Verchromungen als weltweit einsetzbar eignen. Beide Oberflächenarten haben je nach lokal vorherrschenden Medien und Klimawerten Schwächen und Stärken. Die Schwächen können zum Bauteilversagen mit anschließenden Kundenreklamationen führen.

Durch Legieren von Nickel mit Phosphor, Wolfram oder Zinn können Korrosionseigenschaften signifikant verändert werden. Elektrochemische Untersuchungen geben einen Ausblick darüber, wie eine Anpassung von Glanznickel an weltweite Bedingungen erfolgen kann. Einige Varianten wurden von Enthone im Technikum galvanisch abgeschieden und in das vorhandene Korrosionssystem  $\text{Ni} / \text{Cr}$  eingebaut. Erste Tests sahen vielversprechend aus. Laborprüfungen und Feldtests müssen zeigen, ob die modifizierte Galvanische Anode sowohl unter  $\text{NaCl}$  Belastung als auch unter  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  Belastung in der Praxis funktioniert.

### 13. Ausblick

Weil seitens der Automobilhersteller nicht auf dekorativ verchromte Oberflächen in kritischen Märkten und unvorteilhaften Einbaulagen verzichtet werden möchte, ging diese Arbeit noch einen Schritt weiter.

Es wurden Nickellegierungen elektrochemisch charakterisiert, welche die bekannten Schwächen aktuell eingesetzter Nickelüberzüge seitens Medium eliminieren sollen, damit das elektrochemische Zusammenspiel zwischen Chrom und Nickel auch unter widrigen Korrosionsbedingungen funktioniert.

Damit ist der Anfang geschaffen, eine dekorativ verchromte Oberfläche zu entwickeln, welche auch dann noch funktioniert, wenn aktuell verwendete Verchromungen ausfallen.

Diese Entwicklung ist sogleich mit Verchromungen aus dreiwertigen Chrombädern verbunden worden, um für die Zukunft REACH-konforme verchromte Oberflächen anbieten zu können. Diese müssen weder wie aktuell Chrom(III) aus sulfatischem Verchromungsbad für den Chromkorrosionstest noch wie Chrom(III) aus chloridisch geführten Verchromungsbädern für den NSS Test passiviert werden.

Für eine mögliche Substitution der Chromüberzüge aus sechswertigen Chrombädern durch Chromoberflächen aus dreiwertiger Abscheidung muss die Kratzbeständigkeit verbessert werden.

Weiterhin ist es unabdingbar, die Farbnuancen zu homogenisieren, damit in naher Zukunft dreiwertig verchromte Oberflächen auch untereinander substituiert werden können.

Die Erkenntnisse zeigen, dass länderspezifische Varianten oder Kompromisslösungen vor Kunde nicht zwingend notwendig sind. Durch gezielte Forschung und Weiterentwicklungen ist es möglich, dass die dekorative Verchromung an neue Bedingungen angepasst werden kann, um die Eleganz und Haptik auch an zukünftigen Fahrzeugen trotz verschärfter Gesetzeslage und Umweltbedingungen zu erhalten.

## 14. Literaturverzeichnis

- [1] Schramm, A; Engelking, M.:  
Korrosion am Chrompaket im Markt Russland  
Feldreise Moskau 13.01. - 18.01.2008, Präsentation Wolfsburg (03/ 2008)
- [2] Göllner, J.:  
Elektrochemisches Rauschen unter Korrosionsbedingungen  
Habilitationsschrift, Magdeburg (2002)
- [3] Automobilnorm:  
Kunststoffteile verchromt - Werkstoffanforderungen  
Technische Lieferbedingungen
- [4] Kiefer, R.; Stilke, R.; Boese, E.; Heyn, A.; Engelking, M.; Hillert, R.  
Klärung des Schadensmechanismus dekorativ verchromter Kunststoffanbauteile  
unter verschärfter Streusalzbelastung durch Calcium- und Magnesiumchlorid  
Eugen G. Leuze Verlag KG Bad Saulgau (2012),  
Galvanotechnik 9/ 2012 (1960-1968)
- [5] Zentralverband Oberflächentechnik.:  
Kalziumchlorid-Korrosion - ein Statusbericht, 29.10.2009
- [6] Leuze H.: „Praktische Galvanotechnik: Lehr und Handbuch“,  
Eugen G. Leuze Verlag KG Bad Salgau (1970), 2. Auflage
- [7] Shreir L. L., Jarman R. A., Burstein G.T.: „Corrosion“,  
Butterworth Heinemann Ltd Oxford OX2 8DP (1995), Band 1 und 2, 3. Auflage
- [8] Kunze, E.:  
Korrosion und Korrosionsschutz (Band 1)  
Wiley - VCH Verlag GmbH Weinheim (2001), 1. Auflage
- [9] DECHEMA, Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik  
und Biotechnologie: „DECHEMA-Werkstoff-Tabelle“,  
Dechema, 60311 Frankfurt, 1994
- [10] Kiefer R.: „Korrosion verchromter Kunststoffanbauteile unter verschärfter  
Streusalzbelastung mit Calciumchlorid“, Otto-von-Guericke Universität  
Magdeburg, Fakultät Maschinenbau, Diplomarbeit, 17. Januar 2011
- [11] Wallinder D., Hultquist G., Tveten B., Hörnlund E.: “Hydrogen in chromium:  
influence on corrosion potential and anodic dissolution in neutral NaCl solution”,  
Elsevier Science Ltd., Corrosion Science 43 (2001), S. 1267
- [12] Hollemann, A. F.; Wiberg, E.:  
Lehrbuch der anorganischen Chemie  
Walter de Gruyter & Co., Berlin (1958)

- [13] Distelrath-Lübeck, A.:  
Untersuchungen zum Mechanismus der Abscheidung strukturierter Schichten  
aus sechswertigen Chrom-Elektrolyten,"  
Dissertation 2011 Ilmenau
- [14] Lawrence J. D.: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry –  
Electrochemical and Chemical Deposition",  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 69469 Weinheim (2012)
- [15] Jehn H. A.: „Galvanische Schichten“,  
Expert Verlag 7044 Ehningen bei Böblingen (1993)
- [16] Heubner U.: „Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sonderedelstähle“,  
Expert Verlag 7044 Ehningen bei Böblingen (1993), 2. Auflage
- [17] Stilke R.: „Korrosionsverhalten galvanischer Nickelüberzüge in verschiedenen  
Chloridlösungen“, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg,  
Fakultät für Maschinenbau, 2. Studienarbeit, März 2012
- [18] D'Ans Lax: „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, Springer Verlag Berlin,  
Heidelberg (1967)
- [19] Brenner A: "Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice",  
Academic Press New York (1963)
- [20] Lassner E., Schubert W.-D., Lüderitz E., Wolf H. U:  
"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Tungsten, Tungsten Alloys,  
and Tungsten Compounds",  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 69469 Weinheim (2012)
- [21] Korb J. L., Olson L. D.: "Metal Handbook - Volume 13 - Corrosion",  
ASM International, Ohio 044073 (1987), 9. Ed., S. 770 ff
- [22] Plieth W., Bund A.: "Encyclopedia of Electrochemistry - Corrosion Protection  
by Metallic Coatings",  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 69469 Weinheim (2007)
- [23] Meckelburg E.: „Korrosionsverhalten von Werkstoffen –  
Eine Tabellarische Übersicht“, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1990)
- [24] Britton S. C., Michael D. G.: "THE CORROSION OF TIN AND TINNED COPPER  
IN DILUTE NEUTRAL SOLUTIONS",  
Journal of Applied Chemistry, Volume 7, S. 349 – 356,  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 69469 Weinheim (1957)
- [25] Stilke R.: „Elektrochemische Charakterisierung legierter galvanischer Überzüge  
in verschiedenen Chloridlösungen“, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg,  
Fakultät für Maschinenbau, Diplomarbeit, November 2012
- [26] Jordan M.: "Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen",  
Eugen G. Leuze Verlag KG Bad Saulgau (1993), 1. Auflage

- [27] Langbein - Pfanhauser - Werke GmbH:  
Taschenbuch für Galvanotechnik, (Band 1 Verfahrenstechnik)  
Selbstverlag, Neuss (1988), 13. Auflage
- [28] Nohse, W.:  
Gelenkte Korrosion zum Schutz von verchromten Teilen  
Eugen G. Leuze Verlag KG Bad Saulgau (1962),  
Galvanotechnik 1/ 1962 (2-13)
- [29] Buss, G.:  
Über mikrorissige und mikroporige Chromüberzüge  
Metall-Verlag GmbH (1966)  
Jahrbuch Oberflächentechnik 1966, 22. Band, S. 132 – 147
- [30] Fischer, G.:  
Der Weg zur schützenden Dekorativ-Verchromung  
Eugen G. Leuze Verlag KG Bad Saulgau (1962),  
Galvanotechnik 4/ 1962 (175-177)
- [31] Schütte, A.; Viencenz, H.:  
Aktuelle und neue korrosive Belastungen an galvanisierten Bauteilen  
Präsentation Herbert Schmidt GmbH & Co. KG, Solingen
- [32] Walter Wittenberger: „Chemische Laboratoriumstechnik“, Springer-Verlag,  
Wien, New York, 7. Auflage, 1973, S. 135
- [33] DIN EN ISO 2177: (2003)  
Metallische Überzüge – Schichtdickenmessung  
Coulometrisches Verfahren durch anodisches Ablösen
- [34] Automobilnorm:  
Verchromte Oberflächen, Bestimmung von Potentialdifferenzen und Schicht  
dicken von Nickelüberzügen
- [35] Automobilnorm:  
Verchromte Oberflächen, Bestimmung der Mikroporendichte
- [36] Automobilnorm:  
Verchromte Oberflächen, Bestimmung des Chromrissnetzes
- [37] DIN EN ISO 9227: (10/2006)  
Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen
- [38] Automobilnorm:  
Modifizierter Klimawechseltest (Verchromte Oberflächen, Beständigkeit gegen  
calciumchloridhaltiges Streusalz und Fremdpartikel
- [39] Engelking, M.:  
Prüfbericht 11-Z-08-06714, Schichtaufbau mikrorissig

- [40] Pofalla, R.; Dahlhaus, M.:  
Microdiscontinuous nickel chrome systems, micro porous versus micro cracked  
Präsentation Enthone (10/ 2008)
- [41] Pearson, T.; Handy, S.; Lakner, R.:  
Electrochemical Investigation of the Corrosion Mechanism of Chromium Plated  
Panels in Aerated Solutions of Acidic Calcium Chloride  
Elektrochemische Untersuchungen zum Korrosionsmechanismus dekorativer  
Chromoberflächen durch Calciumchlorid  
Eugen G. Leuze Verlag KG Bad Saulgau (2009),  
Galvanotechnik 8/ 2009 (1730-1739)
- [42] Bauer, G.; Donner, C.; Hartmann, P.; Wachter, P.:  
Calciumchloridkorrosion an dekorativ verchromten Automobilaußenteilen  
Eugen G. Leuze Verlag KG Bad Saulgau (2010),  
Galvanotechnik 09/ 2010 (1960-1968)
- [43] Elbick, D.; Königshofen, A.; Dahlhaus, M.:  
CaCl<sub>2</sub> - Corrosion Enthone  
Präsentation Enthone (09/ 2008)
- [44] Wendler-Kalsch, E., H.:  
Korrosionsschadenkunde, Klassiker der Technik, Zentralverband  
DOI 10.1007/978-3-642-30431-6\_2, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998
- [45] Kirschstein, S.:  
Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Salz- und Fremdpartikel-  
beständigkeit dekorativ verchromter Oberflächen  
Bachelorarbeit 31.01.2014, Wolfsburg