Korrosionsmessungen an Chrom-Nickel-Schichten, abgeschieden aus einem Chrom(III)elektrolyten

Von Jonas Rehbein, Christoph Baumer; TU Ilmenau, Fachgebiet für Elektrochemie und Galvanotechnik

Zum online-Artikel

Für die Messung der Korrosionsbeständigkeit von Chrom-Nickel-Schichten mit Chrom aus einem trivalenten Chromelektrolyten eignen sich verschiedene Methodiken. Hierbei haben die Abscheidedauer sowie Elektrolytverunreinigung von Eisen und Nickel Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Schichten. Zur Messung der Korrosionsbeständigkeit wurden Dauerversuche im Salzsprühnebelschrank (SSN) durchgeführt und mit den Ergebnissen der elektrochemischen Korrosionsmessungen verglichen. Verwendet wurden lineare Voltammetrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie Chronopotentiometrie. Außerdem wurden Farbe, Glanz und Schichtdicke in Abhängigkeit von den verschiedenen Abscheideparametern charakterisiert. Die Untersuchungen zeigten, dass sich der Salzsprühnebelschrank am besten zur Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit eignet. Elektrochemische Korrosionsmessungen lieferten zwar mehr Informationen, wiesen aber in ihren Ergebnissen teilweise noch Unklarheiten auf. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass Eisenverunreinigungen im Elektrolyten die Korrosion am stärksten fördern.

1 Einleitung

Diverse Metalle, wie beispielsweise Nickel, Chrom oder Aluminium haben die Eigenschaft, bei Kontakt mit Sauerstoff eine selbstausheilende Oxidschicht zu bilden. Diese Eigenschaft ermöglicht diverse Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere im Korrosionsschutz. Da die Oxidschicht elektrochemisch edler als der metallische Grundwerkstoff ist, wirkt sie passivierend und hemmt somit die Oxidation des Grundwerkstoffes. Eine Chromoxidschicht löst sich im Vergleich zu metallischem Chrom erst bei einem höheren anodischen Potential auf und schützt somit das Substrat vor weiterer Auflösung. Neben der guten Korrosionsbeständigkeit haben Chromschichten eine hohe Härte, sind elektrisch leitfähig, thermisch beständig und metallisch glänzend. All diese Eigenschaften ermöglichen, neben der reinen Anwendung zum Korrosionsschutz, vielseitige Möglichkeiten zur Nutzung von Chromschichten, beispielweise in der Fahrzeugindustrie, Sanitärindustrie und im Maschinenbau. Chrombeschichtungen sowie Chrom-Nickelbeschichtungen sind somit von hoher technischer Relevanz in der modernen Welt [1].

Konventionell werden in vielen Prozessen hexavalente Chromverbindungen im Abscheidungselektrolyt verwendet; hier liegt das Chrom in sechsfach oxidierter Form vor. Diese Verbindungen sind problematisch, da sie im Menschen krebserregend, stark reproduktionstoxisch wirken und zusätzlich stark umweltschädlich sind. Aufgrund dessen wurde die Verwendung von hexavalenten Chromverbindungen, wie beispielsweise Chromtrioxid, Chromsäuren und deren Salze, im Zuge der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) stark eingeschränkt [2].

Hier können trivalente Chromverbindungen eine nicht toxische Alternative darstellen, also Elektrolyte, in denen das Chrom in entsprechender Verbindung dreifach oxidiert vorliegt. Jedoch bringt der Umstieg von hexavalenten auf trivalente Chromverbindungen viele Schwierigkeiten mit sich. So weisen mit trivalenten Chromverbindungen hergestellte Schichten eine geringere Korrosionsbeständigkeit und eine abweichende Farbe auf. Des Weiteren lassen sich mit hexavalenten Elektrolyten sehr viel höhere Stromausbeuten und Abscheideraten erzielen. Während bei chrom(VI)basierten Prozessen Stromausbeuten von 15 % üblich sind, liegen diese Werte bei Elektrolyten auf Basis von Chrom(III)verbindungen bei etwa 5 %. Dementsprechend ergibt sich auch eine 3- bis 4-fach geringere Abscheiderate [2, 3] bei Verwendung von trivalenten Chromelektrolyten. Zusätzlich enthalten Chrom(III)elektrolyte eine höhere Anzahl an Komponenten und reagieren deutlich empfindlicher auf Verunreinigungen [4]. Hinzu kommt, dass die Methodiken zur Korrosionsmessung speziell an Schichtsystemen aus Elektrolyten auf Basis von Chrom(III) noch nicht so ausführlich untersucht worden sind, wie an chrom(VI)basierten Schichten [1].

Konventionell gibt es zwei Ansätze für die Messung der Korrosionsbeständigkeit: beschleunigte Korrosionstests in einer aggressiven Atmosphäre oder elektrochemische Korrosionstests. Bei den beschleunigten Korrosionstests wird das zu untersuchende Bauteil korrosiven Bedingungen ausgesetzt und die Korrosionsprodukte werden in bestimmten Zeitabständen dokumentiert. Bei elektrochemischen Messungen wird das Bauteil in der Regel als Anode geschaltet und resultierende Potentiale oder Wechselstromwider-

SERFILCO®
Pumpen & Filter
chemiebeständig · robust · langlebig
Der starke Partner für Industrie & Anlagenbau!
- Vertikale Pumpen (dichtungslos u. trockenlaufsicher) Leistungen: von 4 m³/h bis zu 75m³/h
- Horizontale Pumpen Leistungen: von 0,5m³/h bis zu 120m³/h
- Filtersysteme (Intank- / Außentankmontage)
- Badbewegung ohne Luft
- Badheizer (elektr.)/Wärmetauscher
www.serfilco.de • info@serfilco.de • Tel.: 02472-802 60 15

stände werden ausgewertet. Elektrochemische Methodiken haben den Vorteil, dass verschiedene Parameter wie Stromdichte, Potential und Widerstand, direkt gemessen werden können, während sich bei den beschleunigten Tests nur Korrosionsprodukte auswerten lassen.

Vor dem Hintergrund des Umstiegs von hexavalenten zu trivalenten Chromverbindungen sollen die Ergebnisse von verschiedenen Methodiken der elektrochemische Korrosionsmessung, mit den Ergebnissen aus dem Salzsprühnebelschrank verglichen werden; Ziel ist es, die Korrosionsmessung an mittels Chrom(III)elektrolyten hergestellten Schichten besser zu verstehen.

2 Stand der Technik

Der Begriff Korrosion beschreibt die Zerstörung eines Bauteils durch eine chemische Reaktion mit seiner Umgebung, beispielsweise durch Feuchtigkeit oder Salze.

Elektrochemisch gesehen ist ein Korrosionsangriff eine Oxidation durch ein in der Elektrolytlösung vorhandenes Oxidationsmittel. In der Praxis handelt es sich bei dem Oxidationsmittel meist um Sauerstoff aus der Atmosphäre, der in Wasser gelöst ist [5]. Andere häufig vorkommende Oxidationsmittel sind Schwefeldioxid in Industrieatmosphäre oder Peroxoverbindungen in Waschmitteln [5]. Das oxidierende Medium wird reduziert, während das Metall oxidiert wird. Diese Abläufe sind in *Gleichung <1>* und *<2>* am Beispiel einer sehr gängigen Korrosionserscheinung, der Bildung von Rost an Eisen, dargestellt:

Oxidation: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ <1>

Reduktion: $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ <2>

In Wasser befindet sich neben diversen anderen Ionen auch meist Chlor, das als Katalysator für die Sauerstoffkorrosion wirken kann, indem es die Passivschicht destabilisiert und in deren Folge häufig lokale, lochartige Korrosion auftritt. Somit sind Bauteile, die ständiger Feuchtigkeit ausgesetzt sind, beispielsweise Wasserhähne oder Rohre, prädestiniert für Korrosion und benötigen deshalb einen ausreichenden Korrosionsschutz [1].

Beim passiven Korrosionsschutz existiert eine physikalische oder chemische Barriere zwischen dem Werkstoff und seiner Umgebung. So verhindern beispielsweise Oxidschichten oder Lackierungen, dass Elektrolyt, Sauerstoff oder andere Ionen mit der Metalloberfläche in Kontakt treten. Beim aktiven Korrosionsschutz wird das zu schützende Metall so beeinflusst, dass es nicht mehr als Anode fungieren kann; die Korrosion wird gezielt auf ein anderes unedleres Material verlagert, eine sogenannte Opferanode. Beispiele für aktiven Korrosionsschutz sind das Feuerverzinken und das galvanische Verzinken auf Eisenwerkstoffen, bei dem die Zinkschicht als Opferanode fungiert und dadurch der Eisenwerkstoff zur Kathode (kathodischer Korrosionsschutz) wird.

Erste Grundlagen für moderne Korrosionsforschung setzt U. R. Evans gegen 1930; er führt Potentialmessungen zur Charakterisierung der Korrosionserscheinungen ein und beschreibt Korrosion als einen lokal gekoppelten elektrochemischen Prozess [6, 7].

Die Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit beschreibt die zugrundeliegende Oxidationsreaktion. Bei der Anwendung von elektrochemischen Methoden können Oxidationsreaktionen zu jedem Zeitpunkt betrachtet werden; zudem lassen sich Korrosionsgeschwindigkeit und Korrosionsrate ermitteln. Eine gängige Methodik ist die Voltammetrie. Bei der Voltammetrie handelt es sich um die Aufnahme einer Strom-Spannungskurve. Ein Potential wird mit bestimmter Scangeschwindigkeit über einen definierten Potentialbereich durch das Bauteil geleitet. Parallel dazu wird in Bezug zu einer Referenzelektrode die resultierende Stromdichte aufgezeichnet. So kann charakterisiert werden, bei welchen Potentialen elektrochemische Reaktionen auf der Bauteiloberfläche stattfinden. Über Voltammetriekurven können die Korrosionsstromdichte, das Korrosionspotential und der Symmetriefaktor einer Reaktion ermittelt werden. Ein hohes Korrosionspotential weist auf eine geringere thermodynamische Korrosionsneigung hin und eine hohe Korrosionsstromdichte steht für eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit.

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird ein sinusförmiges Potential durch das Bauteil geleitet und der resultierende Strom gemessen. Die Frequenz des Potentials variiert dabei logarithmisch im Bereich von typischerweise 10^2 Hz bis zu 10^6 Hz [8]. Alternativ kann auch ein Strom angelegt und die resultierende Spannung gemessen werden (galvanostatische Arbeitsweise). Für jede Frequenz werden nun Potentiale und Ströme über Zeit gemessen, mittels Fourier-Transformation werden Amplituden von Strom und Potential sowie die Phasenverschiebung des Stroms bei jeder Frequenz ermittelt. Im Nyquistplot wird der komplexe Wechselstromwiderstand dargestellt. Über den Durchmesser der resultierenden Halbkreise (*Abb. 1*) lassen sich die Widerstände ermitteln. Der ohmsche Widerstand der Elektrolytlösung wird durch R_s beschrieben, und ist im Ersatzschaltbild (*Abb. 1*) in Reihe geschaltet, da der Strom durch den Elektrolyt geleitet wird. An der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt bildet sich eine frequenzabhängige Doppelschichtkapazität (C_{dl}) aus. Der anliegende Strom wird anteilig zur Aufladung dieser Kapazität oder für den Ladungstransfer genutzt. Der Widerstand für den Ladungstransfer der elektrochemischen Reaktion wird mit R_{ct} beschrieben. Je größer der Ladungstransferwiderstand ist, desto höher ist die Korrosionsbeständigkeit des untersuchten Bauteils.

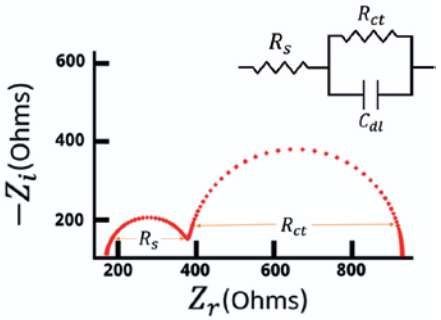


Abb. 1: Nyquistplot schematisch (inks) und Ersatzschaltbild (rechts oben) [8] mit den Größen Elektrolytwiderstand (R_s), Ladungstransferwiderstand (R_{ct}) und Doppelschichtkapazität (C_{dl})

Eine weitere Methode ist die sogenannte Chronopotentiometrie (oder auch STEP-Test, STEP = Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential). Hier wird die zu untersuchende Schicht als Anode geschaltet, sodass ein konstanter Strom durch das Bauteil fließt, während das resultierende Potential über die Zeit in Bezug zu einer Referenzelektrode gemessen wird. Da sich verschiedene Schichten bei verschiedenen Potentialen auflösen, beschreibt ein Potentialplateau den Prozess der Auflösung einer Schicht. Über die Zeit, die der Auflösevorgang gedauert hat, lässt sich über das Faradaysche Gesetz die Schichtdicke berechnen [9].

Der Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 stellt eine empirische Messmethode dar. In einer geschlossenen Kammer werden die Bauteile einem gleichmäßig fein verteilten Nebel aus einer Salzlösung ausgesetzt. Die Norm schlägt je nach untersuchtem Material drei verschiedene Prüflösungen vor (*Tab. 1*).

Für reproduzierbare Ergebnisse ist es wichtig, dass die Korrosion ausschließlich von der Salzatmosphäre ausgeht. Deshalb dürfen

Tab. 1: Prüfmethoden des Salzsprühnebeltests nach DIN EN ISO 9227 [10]

Prüfmethode	*Abkürzung*	*Prüflösung*
Neutrale Salzsprühnebelprüfung	NSS-Test	5%ige wässrige Kochsalzlösung
Essigsäure-Salzsprühnebelprüfung	AASS-Test	Kochsalzlösung mit Zusatz von Essigsäure
Kupferbeschleunigte Essigsäure-Salzsprühnebelprüfung	CASS-Test	Kochsalzlösung mit Essigsäure und Kupfer(II)chlorid-Dihydrat

Tab. 2: Versuchsmatrix (grünes Feld = Abscheidung)

Schichtdicke Chrom	*Elektrolytverunreinigung*								
	Nickel						*Eisen*		
	0 mg/l	*20 mg/l*	*40 mg/l*	*60 mg/l*	*80 mg/l*	*100 mg/l*	*30 mg/l*	*60 mg/l*	*90 mg/l*
0,1 µm	■			■			■		
0,4 µm	■	■	■		■			■	
1,0 µm	■					■			■

Tab. 3: Elektrolytzusammensetzung Chromelektrolyt

Ansatz Reihenfolge	*Produkt*	*Sollmenge pro 1 L*
1	TriMac BLUE Chrome	150
2	TriMac BLUE Initial	50 ml
3	TriMac BLUE Buffer	90 g
4	TriMac BLUE CS	175 g
5	TriMac BLUE Complexor N	10 ml
6	Natriumhydroxid 33%-ige Lösung	15 ml

Tab. 4: Elektrolytzusammensetzung Orion 3000+

Bestandteil	*Konzentration*
Nickel (Ni)	75 g/l
Chlorid (Cl^-)	18 g/l
Borsäure	40 g/l
Nickel Additiv 520	15 ml/l
Nickel Additiv TRA	3 ml/l
Orion 3000+	0,5 ml/l
Nickel Additiv 333	2 mg/l

die Bauteile keinen Kontakt zueinander oder zu anderen Metallen oder dem Gestell haben. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass die Bauteile so aufgehängt werden, dass das Kondensat gleichmäßig ablaufen kann und nicht auf andere Bauteile tropft [11].

3 Experimentelles

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden Chrom-Nickel-Schichten einseitig auf Winkelblechen aus Kupfer abgeschieden. Bei der Abscheidung der Chromschicht wurden Abscheidedauer und somit Schichtdicke, sowie die Elektrolytverunreinigungen von Eisen und Nickel variiert (*Tab. 2*).

Jede Abscheidung wurde doppelt durchgeführt; eine Probe wurde im Salzsprühnebelschrank verwendet, eine für elektrochemische Messungen. Als Vorbehandlung wurde das Substrat vor jeder Abscheidung mit HSO Uni Entfetter bei 50 °C stromlos für 5 min entfettet und für 30 s bei Raumtemperatur in 10% -iger Schwefelsäure dekapiert. Um die Beschichtung einseitig aufzubringen, wurde eine Seite der Bleche mit galvanogeeignetem grünem Abdecklack abgedeckt.

Für die Nickelabscheidungen wurde der Elektrolyt Glanznickel Orion 3000+ der Kiesow Oberflächenchemie GmbH & Co KG verwendet. Es wurde eine Schichtdicke von 14 µm bei einer Stromdichte von 4,5 A/dm², einer Temperatur von 57 °C und einem pH-Wert von pH 3,7 mit einer S-Nickel Gegenanode abgeschieden. Für die Chromabscheidungen wurde der TriMac Blue Elektrolyt der Mac-Dermid Enthone Industrial Solutions bei 7 A/dm², 55 °C und einem pH-Wert von pH 3,4 unter Verwendung einer Metallmischoxid-Anode eingesetzt. Beide Abscheidungen fanden unter Elektrolytbewegung statt; in den *Tabellen 3* und *4* sind die Zusammensetzungen der Elektrolyte aufgelistet.

Die Versuche im Salzsprühnebelschrank wurden bei einer Konzentration von 50 g/L NaCl, einer Temperatur von 35 °C und einem pH-Wert von pH 6,5 bis pH 7,2 durchgeführt. Die Proben wurden mittels einer Angelschnur am Gestell der Salzsprühkammer befestigt und nach 24 h, 48 h, 72 h, 96 h und 192 h entnommen und fotografiert. Verwendet wurde ein Salzsprühnebelschrank des Unternehmens Adwest Köhler, Typ:HK 400. *Abbildung 2* zeigt den verwendete Salzsprühnebelschrank mit aufgehängten Proben.

Für die Korrosionsmessungen wurde ein Potentiostat Modell SP-150 mit Booster von Bio-Logic SAS verwendet. Die Versuchsparameter wurden mit der Software EC-Lab (Version 11.52) eingestellt und gemessen. Für alle Messungen wurde ein konditionierter Silber/Silberchloridring als Referenz mit einem Potential von +0,2 V vs. NHE verwendet. Als Elektrolytlösung diente eine 0,5 mol/L Schwefelsäurelösung mit 1 mol/L NaCl.

Durchgeführt wurden die Versuche mit dem Couloscope V18 der Helmut Fischer GmbH

BRW CHEMIE
SEIT 2020 MIT EINEM NEUEN TEAM UND EINER STARKEN GRUPPE DAHINTER.
WIR LEBEN OBERFLÄCHENTECHNIK
+ **Metarox** – Entfettung
+ **Avant / Amex Elcid** – saure Zinksysteme
+ **Royal** – cyanidische Zinksysteme
+ **Nickofan** – Nickelsysteme
+ **Cobre/Cuprofan** – cyanidische und alkalisch cyanfreie Kupfersysteme
+ **Colorchrom** – Passivierungen
+ **Metastrip** – Beizentfetter und Entmetallisierungen
+ **Cynex** – alkalische Zinksysteme
+ **Quimi** – chemische Nickelsysteme
+ **Cuprocid** – saure Kupfersysteme
+ **RSI-Produktreihe** – Produktlösungen für Eloxalbetriebe
+ **Avant Guard** – Top Coats
+ **Metallfärbungen**
+ **Zink-Nickel Verfahren**
+ **Weißbronze**
+ **Mechanische Verzinkung** – Produktlösungen und Anlagenbau
BRW Elektrochemie GmbH & Co. KG
Glärbach 2 | 58802 Balve | info@brw-gmbh.de | 02375-925 217
Ein Unternehmen der WOCKLUM GRUPPE



Abb. 2: Salzsprühnebelschrank mit Winkelblechen

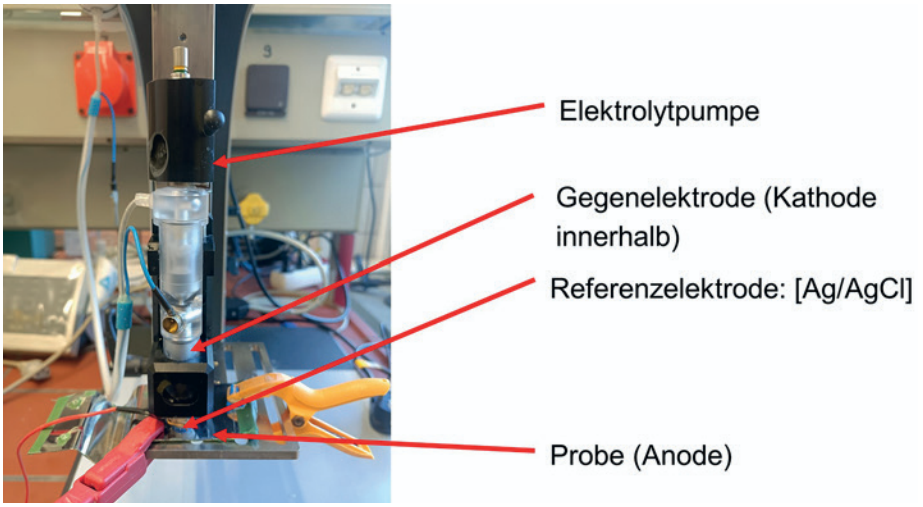


Abb. 3: Versuchsaufbau Korrosionsmessungen

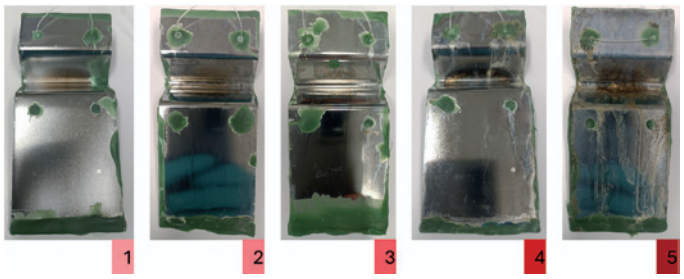


Abb. 4: Bewertung des Korrosionsangriffs von 1 bis 5 (5 = stärkster Korrosionsangriff)

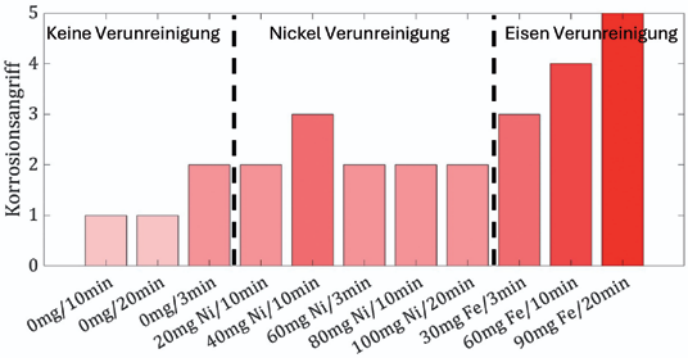


Abb. 5: Korrosionsangriff bei Prüfung im Salzsprühnebelschrank nach 192 h Prüfdauer

und einer extern angeschlossenen Pumpe, die den Elektrolyt während aller Versuche in Bewegung gehalten hat. Die Voltammetrieversuche wurden in einem Potentialbereich von -0,3 V bis 0,5 V und mit einer Scangeschwindigkeit von 1 mV/s durchgeführt. Der Frequenzbereich für die Impedanzspektroskopie betrug 0,08 Hz – 100 000 Hz. Für die Steptestversuche wurden für die Auflösedauer eine Zeit von 4 min bei einem Strom von 10 mA gewählt. Jede Messung wurde zweimal durchgeführt. Eine Übersicht des verwendeten Versuchsaufbaus für die elektrochemischen Korrosionsmessungen ist in *Abbildung 3* zu sehen.

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Für die Beurteilung der Versuche im Salzsprühnebelschrank wurde der Korrosionsangriff optisch bewertet. Eine Probe für den Umfang des Korrosionsangriffes nach 192 h im Salzsprühnebelschrank zeigt *Abbildung 4*. Die Ergebnisse der entsprechenden Korrosionsangriffe pro Abscheideparameter sind in *Abbildung 5* zusammengestellt.

Es ist zu erkennen, dass mit Eisenverunreinigungen hergestellt Proben den stärksten Korrosionsangriff aufweisen, wobei die Menge an Korrosionsprodukten mit steigender Eisenverunreinigungskonzentration ansteigt. Proben die in einem Elektrolyten mit Nickelverunreinigungen abgeschieden wurden, weisen einen moderaten Korrosionsangriff auf, während Proben, die ohne Verunreinigungen abgeschieden worden sind, am wenigsten korrodieren. Zwischen der Schichtdicke und dem Korrosionsangriff ist kein deutlicher Zusammenhang zu erkennen.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen gezeigt, beginnend mit der linearen Voltammetrie. Die Messungen zeigten unabhängig von den Abscheideparametern Oxidationspeaks zwischen 0,4 V und 06 V vs. RHE bei Stromdichten von 10 A/dm² bis 20 A/dm² (*Abb. 6*).

Für die weitere Auswertung wird die logarithmierte Stromdichte über die Überspannung dargestellt, anschließend wird der lineare Bereich dieser Kurve über die Bildung der ersten Ableitung bestimmt und extrapoliert. Über den y-Achsenabschnitt der extrapolierten Geraden kann die Korrosionsstromdichte und über ihre Steigung der Symmetriefaktor der Korrosion ermittelt werden. Der Schnittpunkt mit der x-Achse der logarithmierten Kurven ergibt den Wert für das Korrosionspotential. Der Ablauf ist in *Abbildung 7* und *8* dargestellt. Die ermittelten Korrosionstromdichten und Potentiale zeigt die *Abbildung 9*. Der Symmetriefaktor lag unabhängig von den Abscheideparametern nahe 0,5.

Lesen Sie weiter unter womag-online.de

Auf WOMag-online.de steht der gesamte Beitrag zur Ansicht zur Verfügung. Im Weiteren werden der Einfluss von Eisen und Nickel im Elektrolyten detailliert dargestellt sowie die Unterschiede bei den Korrosionsmesstechniken aufgezeigt.
Der Gesamtumfang des Beitrags beträgt etwa 7 Seiten mit 16 Abbildungen, 4 Tabellen und 12 Literaturhinweisen.