

Zur Vermeidung von Wasserstoffschäden am höchstfesten Stahl 300M bei der galvanischen Abscheidung von Zink-Nickel-Überzügen

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von Master of Science

Tim Gommlich

aus Soest

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck
Priv.-Doz. Prof. Dr. rer. nat. habil. Günter Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 20. November 2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



**Berichte aus dem
Institut für Eisenhüttenkunde**

Tim Gommlich

**Zur Vermeidung von Wasserstoffschäden
am höchstfesten Stahl 300M bei der galvanischen
Abscheidung von Zink-Nickel-Überzügen**

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. W. Bleck
Prof. Dr.rer.nat. Dr.-Ing.e.h. W. Dahl
Prof. Dr.-Ing. H.W. Gudenau
Prof. Dr.-Ing. D. Senk

Band 1/2018

Shaker Verlag

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5717-1

ISSN 0943-4631

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Für Fini, Mia und Leo

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Instandhaltung und Korrosionsschutztechnik sowie an der Fachhochschule Südwestfalen in Iserlohn.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Günter Schmitt, der durch seine hervorragende Betreuung entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck bedanke ich mich für die Unterstützung in Form vieler Anregungen und Hilfestellungen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Instandhaltung und Korrosionsschutztechnik und des Labors für Korrosionsschutztechnik der Fachhochschule Südwestfalen in Iserlohn, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, vor allem aber Frau Karin Kinateder, sei herzlich gedankt.

Großer Dank gilt auch der Firma Liebherr-Aerospace Lindenberg GmbH, insbesondere Herrn Dr. Klaus Schöttler und Herrn Armin Volz. Ohne die hervorragende Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Diskussionen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens durch das Bundeswirtschaftsministerium (BMW) im Rahmen des Luftfahrtforschungsprogramms LuFo IV-3 sei ebenfalls gedankt.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Durch ihren Rückhalt haben sie maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	3
2.1	Galvanische Abscheidung von Metallüberzügen	3
2.1.1	Allgemeine Betrachtungen	3
2.1.2	Prinzip der galvanischen Metallabscheidung	4
2.1.3	Korrosionsschutz durch galvanisch abgeschiedene Metallüberzüge	5
2.1.4	Galvanisch abgeschiedene Zinküberzüge	8
2.1.5	Galvanisch abgeschiedene Zink-Nickel-Überzüge.....	10
2.1.6	Galvanisch abgeschiedene Cadmiumüberzüge	10
2.1.7	Galvanisch abgeschiedene Nickelüberzüge	11
2.2	Wasserstoffbildung bei der galvanischen Metallabscheidung	13
2.3	Wasserstoff in Metallen	20
2.3.1	Wasserstoffaufnahme in den Werkstoff	20
2.3.2	Aufenthaltsorte des Wasserstoffs im Metall	22
2.3.2.1	Wasserstofflöslichkeit.....	23
2.3.2.2	Hydridbildung	26
2.3.2.3	Wasserstofffallen.....	28
2.3.3	Werkstoffschädigung durch Wasserstoff.....	29
2.3.4	Vermeidung von Wasserstoffversprödung	32
2.3.5	Messung des Wasserstoffgehalts im Werkstoff	32
2.4	Galvanische Überzüge auf höchstfesten Vergütungsstählen	34

3	Experimentelles	35
3.1	Werkstoff	35
3.2	ZnNi-Elektrolyt und untersuchte Beschichtungsparameter	36
3.3	Zeitstandversuche	38
3.3.1	Prüfmethode	38
3.3.2	Proben	38
3.3.3	Prüfvorrichtung	39
3.3.4	Versuchsdurchführung und -auswertung	40
3.4	Wasserstoffpermeationsversuche	41
3.4.1	Messprinzip	41
3.4.2	Proben und Probenvorbehandlung	43
3.4.3	Permeationsmessanlage	45
3.4.4	Durchführung der Permeationsmessungen	48
3.4.5	Auswertung	49
3.5	Elektrochemische Rauschmessungen	51
3.5.1	Messprinzip der CoulCount-Rauschdiagnose	51
3.5.2	Proben und Korrosionsmedium	52
3.5.3	Versuchsapparatur	54
3.5.4	Versuchsdurchführung und -auswertung	56
3.6	Wasserstoffeffusionsmessungen	57
3.6.1	Proben	57
3.6.2	Durchführung der Effusionsmessungen	57
4	Ergebnisse	59
4.1	Vorversuche zur Wasserstoffpermeation	59
4.2	Parameteroptimierung	64
4.2.1	Erste Untersuchungen am Werkstoff 300M	64
4.2.2	Einführung der Wasserstoffbilanzierung	67
4.2.3	Grundlegende Parameteruntersuchungen	72
4.2.4	Stromdichteoptimierung und Passivierungseinfluss	83
4.2.5	Einfluss des Glanzbildners	93
4.2.6	Kontrolle der optimierten Prozessparameter	100
4.3	Überprüfung des Korrosionsschutzes des ZnNi-Überzugs	107

4.4	Wasserstoffeffusionsmessungen	113
4.4.1	Voruntersuchungen.....	113
4.4.2	Zweistufige Effusionsmessung mit Abtrag des Überzugs	120
4.4.3	Vergleichende Untersuchungen an ZnNi-, Cd-, Ni- und Zn-Überzügen.....	123
4.4.4	Effusionsmessungen an beschichteten Kupferstäben	131
4.4.5	Weiterführende Untersuchung von kadmierten Kerbzugproben	134
5	Diskussion	137
5.1	Entwicklung des ZnNi-Abscheideverfahrens.....	137
5.1.1	Morphologie des ZnNi-Überzugs	137
5.1.2	Beschichtungsparameter	138
5.2	Überprüfung des Korrosionsschutzes	141
5.3	Wasserstoffeffusionsmessungen	142
5.3.1	Kritische Wasserstoffkonzentration im Werkstoff 300M	142
5.3.2	Wasserstoffspeicherung in Metallüberzügen	144
5.3.3	Versprödungsverhalten von kadmiertem 300M-Stahl	147
6	Schlussfolgerungen	149
7	Zusammenfassung.....	153
8	Literaturverzeichnis	155

1 Einleitung

Konstrukteure stehen vor allem in der Automobil- und Luftfahrtindustrie stets vor der Aufgabe, das Gewicht von Bauteilen zu reduzieren, um den Treibstoffverbrauch zu minimieren. Dies erfordert immer häufiger den Einsatz höchstfester, niedriglegierter Stähle. Zum Korrosionsschutz werden diese für viele Anwendungsbereiche galvanisch mit speziellen Metallüberzügen beschichtet, die im Falle einer Beschädigung als Opferanode dienen und so die Lebensdauer der Bauteile um ein Vielfaches verlängern können. Zink, Zink-Nickel und Cadmium sind aufgrund ihrer guten Schutzwirkung die gängigsten Überzugsarten. Cadmium ist jedoch wegen seiner Toxizität in den meisten Bereichen verboten. Bei sicherheitsrelevanten Anwendungen wie z. B. im Militär- und Luftfahrtbereich wird es allerdings immer noch aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften eingesetzt. Obwohl in den letzten Jahren intensiv an der Entwicklung einer geeigneten Alternative gearbeitet wird, existiert in der industriellen Fertigung derzeit kein vollwertiger Ersatz.

Ein wichtiger Aspekt, der bei der galvanischen Metallabscheidung auf höchstfesten Stählen berücksichtigt werden muss, ist die Bildung von Wasserstoff auf der Bauteiloberfläche. Dieser kann im atomaren Zustand in den Stahl diffundieren und dort zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoffversprödung führen. Je höher die Festigkeit des Stahls ist, desto größer ist auch seine Anfälligkeit für diese Art der Werkstoffschädigung. Die besondere Gefahr besteht darin, dass sich die Versprödung im unbelasteten Zustand nicht bemerkbar macht. Wird das versprödete Bauteil dann Zugspannungen ausgesetzt, kann es bereits vor Erreichen der ursprünglichen Festigkeit des Stahls zum Bruch kommen. Aus diesem Grund muss sichergestellt sein, dass sich die Wasserstoffkonzentration im Material nach einem galvanischen Prozess auf einem werkstoffspezifischen unterkritischen Niveau befindet. Dies kann durch Minimierung der prozessabhängigen Wasserstoffabsorption und durch nachträgliches Verringern der Wasserstoffkonzentration durch eine effusionsfördernde Wärmebehandlung erreicht werden.

Wie im Fall von Zink und Zink-Nickel kann auch bei der Cadmium-Abscheidung die Nebenreaktion der Wasserstoffbildung nicht verhindert werden. Da die Abscheidung

eines konventionellen Glanz-Cadmiumüberzugs ein hohes Versprödungspotential aufweist, wurde für höchstfeste Stähle bereits vor Jahrzehnten ein LHE-Cadmium-Prozess (LHE: „low hydrogen embrittlement“) entwickelt, mit dem Wasserstoffschäden vermieden werden. Bei der bisherigen Suche nach einem vollwertigen Cadmium-Ersatz für den Schutz höchstfester Stähle stellten sich alkalisch abgeschiedene Zink-Nickel-Überzüge mit einem Nickel-Massenanteil von 10 – 14 % als die vielversprechendste Alternative heraus. Die industriell verfügbaren ZnNi-Abscheidungsverfahren sind jedoch auf niedrigfeste Stähle ausgelegt und eignen sich aufgrund eines erheblichen Wasserstoffgefährdungspotentials nicht unmittelbar für höchstfeste Stähle.

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines LHE-ZnNi-Prozesses für höchstfeste Stähle. Ausgangspunkt sollte ein vorhandenes kommerzielles alkalisches ZnNi-Abscheidungsverfahren sein, welches derart modifiziert werden sollte, dass bei der Applikation auf dem höchstfesten Stahl 300M keine Wasserstoffversprödung auftritt. Ziel aller Modifizierungs- und Optimierungsschritte bei der systematischen Variierung der Abscheidungsparameter sollte die Minimierung der Wasserstoffaufnahme während der galvanischen Überzugsabscheidung sein. Die Minimierung der Wasserstoffaufnahme verlangte nach einem Quantifizierungsverfahren für die Wasserstoffaufnahme. Hierfür boten sich In-situ-Wasserstoffpermeationsmessungen an Stahlmembranen während des galvanischen Abscheidungs Vorganges an. Eine Verifizierung der Minimierungsstrategie sollte durch die Korrelation der Ergebnisse der Wasserstoffpermeationsmessungen mit dem effektiven Versprödungsverhalten des Stahls 300M erfolgen. In diesem Zusammenhang war auch der Erfolg von Wasserstoffausgasungsmaßnahmen durch Wärmebehandlung galvanisierter Bauteile in die Betrachtungen einzubeziehen. Wärmebehandlungen nach der galvanischen Metallabscheidung zur Austreibung aufgenommenen Wasserstoffs sind vielfach in der technischen Praxis integraler Bestandteil von galvanischen Beschichtungsverfahren, insbesondere bei hoch- und höchstfesten Stählen.

Als Abrundung der Umweltfreundlichkeit des Korrosionsschutzes durch LHE-ZnNi-Überzüge sollte auch darauf hingearbeitet werden, dass eine Cr(VI)-freie Transparentpassivierung als Alternative zur bewährten, aber umweltschädlichen Cr(VI)-haltigen Gelbchromatierung appliziert werden kann.

2 Stand des Wissens

2.1 Galvanische Abscheidung von Metallüberzügen

2.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Bei der Planung von Bauteilen ist die Auswahl des Werkstoffs ein zentraler Aspekt. Hierbei steht zunächst im Vordergrund, dass die mechanischen Eigenschaften den Anforderungen des Einsatzgebietes entsprechen und dass die Kosten nicht der Wirtschaftlichkeit der Fertigung entgegenstehen. Darüber hinaus sind jedoch auch die Oberflächeneigenschaften des Bauteils von wesentlicher Bedeutung. Die Oberfläche ist den mechanischen, chemischen oder elektrochemischen Einflüssen der Umgebung ausgesetzt und ist somit auch dem Materialabtrag durch Korrosion, Erosion und Verschleiß ausgesetzt. Die Eigenschaften der Oberfläche sind also maßgeblich für die Gewährleistung der Bauteilfunktion verantwortlich und bestimmen die Lebensdauer. Neben den funktionellen Anforderungen müssen Werkstoffoberflächen in einigen Fällen auch dekorative Vorgaben erfüllen [1 – 4].

Es ist jedoch oft nicht möglich, einen Werkstoff auszuwählen, der gleichzeitig die Anforderungen an mechanische Eigenschaften, Oberflächeneigenschaften und Herstellungskosten erfüllt. Diese Problemstellung wird häufig gelöst, indem Werkstoffe beschichtet werden. Solche Beschichtungen können aus anorganischen, organischen oder metallischen Materialien oder einer beliebigen Kombination bestehen.

Das Bauteil vereint dann sowohl die positiven Eigenschaften des Grundmaterials als auch die der Beschichtung. Somit können Werkstoffe verwendet werden, die aufgrund der Oberflächenbeanspruchung ohne entsprechende Beschichtung ungeeignet wären. Erst durch Beschichten wird z. B. der Einsatz von höchstfesten Werkstoffen in vielen Bereichen überhaupt erst möglich. Fertigungskosten können zum Teil deutlich gesenkt werden, indem preiswerte, oberflächentechnisch ungeeignete Werkstoffe mit einer passenden Beschichtung versehen werden.

Beschichtungen tragen auch wesentlich dazu bei, dass Bauteile zum Zweck der Gewichts- und Kostenreduzierung immer geringer dimensioniert werden können. Für

die Verlängerung der Lebensdauer eines unbeschichteten Bauteils muss es größer dimensioniert werden, da der Materialverlust durch Korrosion und andere abtragende Prozesse berücksichtigt werden muss. Wird der Materialabtrag jedoch durch eine schützende Beschichtung stark verringert, kann die Wandstärke von Bauteilen deutlich reduziert werden.

Gängige Beschichtungsmethoden sind Galvanisieren, Schmelztauchmetallisieren, Plattieren, Auftragsschweißen, Thermisches Spritzen, Aufdampfen und Lackieren. Beim Galvanisieren wird zwischen chemisch und elektrochemisch abgeschiedenen Metallüberzügen unterschieden. Während die chemische Abscheidung außenstromlos abläuft, wird bei der elektrochemischen Methode eine äußere Stromquelle benötigt. Dies wird auch als galvanische Abscheidung bezeichnet [1].

Da für die vorliegende Arbeit im Wesentlichen die galvanische Metallabscheidung von Bedeutung ist, beschränken sich die folgenden Ausführungen auf diese Art der Oberflächenmodifizierung.

2.1.2 Prinzip der galvanischen Metallabscheidung

Bei der galvanischen Metallabscheidung wird das zu beschichtende Bauteil in ein meist wässriges Elektrolytbad getaucht, in dem das Überzugsmetall in Form von Ionen gelöst ist (Abb. 2.1). Mithilfe einer äußeren Stromquelle werden diese Ionen an der Bauteiloberfläche entladen, so dass sich Metallatome abscheiden und einen Überzug bilden. Für die Abscheidung wird im Elektrolytbad zudem eine Gegenelektrode benötigt, an der die elektrochemische Gegenreaktion für den Ladungsausgleich abläuft. Diese besteht meist aus dem Überzugsmetall, das bei seiner Auflösung die Ionenkonzentration im Bad aufrechterhalten kann. Damit galvanisch abgeschiedene Metallüberzüge dem Bauteil den gewünschten Schutz verleihen, reicht in der Regel eine Schichtdicke von weniger als 50 μm .

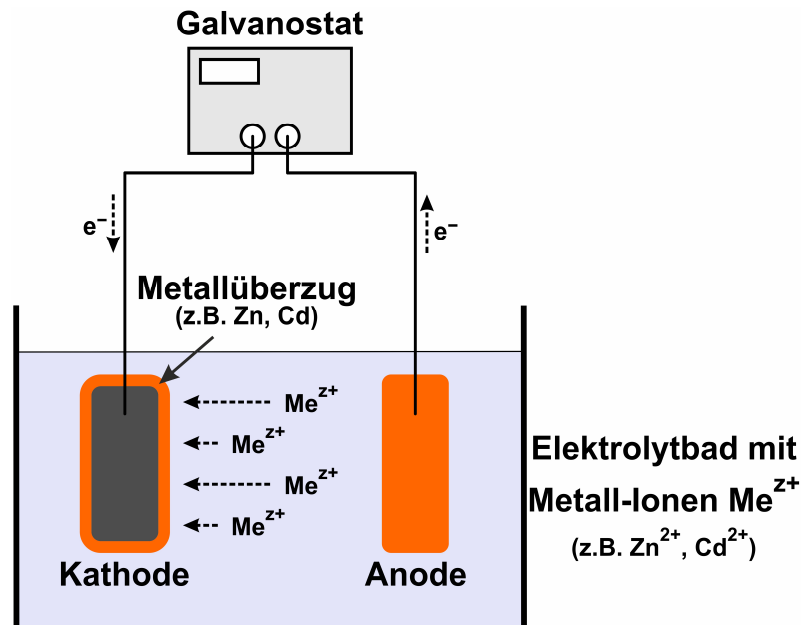


Abb. 2.1: Schema der galvanischen Abscheidung von Metallüberzügen

2.1.3 Korrosionsschutz durch galvanisch abgeschiedene Metallüberzüge

Die galvanische Abscheidung von Metallüberzügen dient in den meisten Fällen dem Korrosionsschutz der beschichteten Bauteile. Hierzu werden Überzugsmetalle verwendet, die unter den jeweiligen Umgebungsbedingungen eine gute Korrosionsbeständigkeit zeigen. In der Praxis werden Bauteile vorwiegend mit Zink, Nickel, Cadmium, Chrom und Kupfer beschichtet. Teilweise wird hierbei ein wirksamer Schutz erst durch die Kombinationen von Überzügen erreicht [2].

Der Korrosionsschutz durch Metallüberzüge kann durch unterschiedliche Mechanismen erfolgen. Zunächst wird durch Aufbringen eines Überzugs eine Barrierewirkung erzielt, so dass das umgebende Medium nicht in Kontakt mit dem Grundwerkstoff kommt. Das Überzugsmetall zeigt dabei entweder eine ausreichende Stabilität in seiner Umgebung oder seine Korrosionsprodukte bilden eine stabile Schutzschicht aus.

Ein zusätzlicher Schutz wird durch Überzugsmetalle gewährleistet, die gegenüber dem Grundwerkstoff als Opferanode dienen. Dies ist ein wichtiger Mechanismus, sollte es durch Beschädigung des Überzugs oder sonstige Fehlstellen zur Freilegung des Grundwerkstoffs kommen. In diesem Fall reicht oft die Luftfeuchtigkeit aus, um ein

galvanisches Element auszubilden. Hierbei bestimmt dann die Lage der freien Korrosionspotentiale von Grundwerkstoff und Überzugsmetall den weiteren Verlauf der Korrosion (Abb. 2.2). Weist der Grundwerkstoff das negativere Korrosionspotential auf, so wirkt die freigelegte Oberfläche als Lokalanode. Das Material löst sich an dieser Stelle aufgrund des Lokalelementes mit höherer Geschwindigkeit auf als im unbeschichteten Zustand. Dieser Vorgang der Kontaktkorrosion wird in Abb. 2.2 anhand von Strom-Potential-Kurven erklärt. Durch den Kurzschluss der beiden Metalle wird der anodische Teilstrom der Lokalanode erhöht, während der anodische Teilstrom der Lokalkathode verringert wird (rote Pfeile). Die Verschiebung der Potentiale wird dabei durch den Elementstrom bestimmt, der sich gemäß dem ohmschen Gesetz ergibt:

$$I_E = \frac{\Delta U_R}{\Sigma R} \quad (2.1)$$

mit

I_E	: Elementstrom	[A]
ΔU_R	: Differenz der Ruhepotentiale	[V]
ΣR	: Summe aller Systemwiderstände	[Ω]

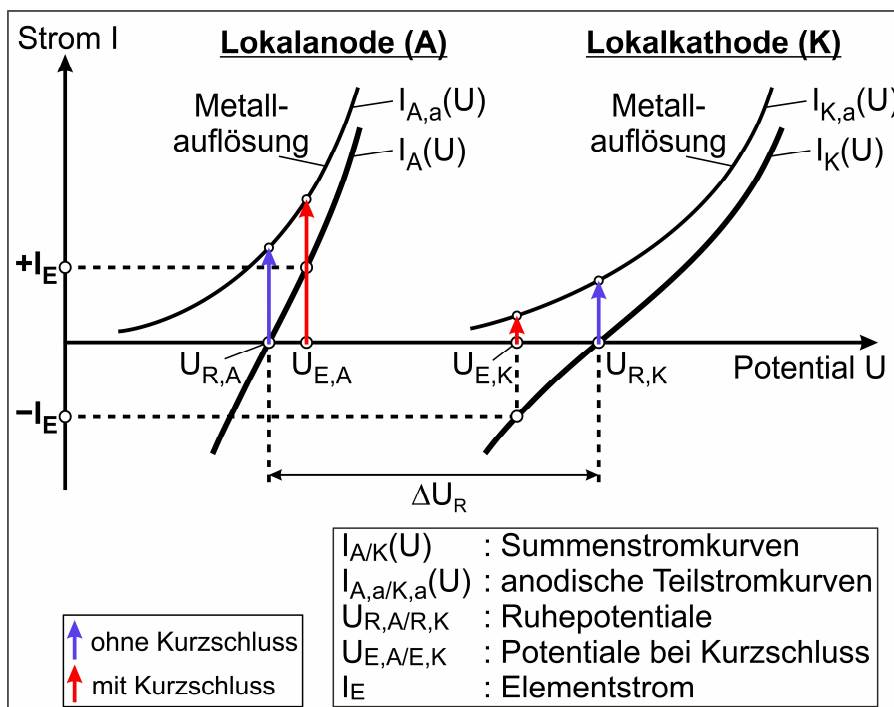


Abb. 2.2: Mechanismus der Kontaktkorrosion

Das meist ungünstige Flächenverhältnis zwischen Lokalanode (Grundwerkstoff) und Lokalkathode (Überzug) führt zur weiteren Verstärkung der Lokalkorrosion, die im ungünstigsten Fall bis zum Schadenseintritt unbemerkt bleibt. Diese Gefahr besteht z. B. bei vernickeltem Stahl. Abb. 2.3 zeigt exemplarisch die Bildung von Lochkorrosion unter einem verletzten Metallüberzug, der als Lokalkathode wirkt [4].

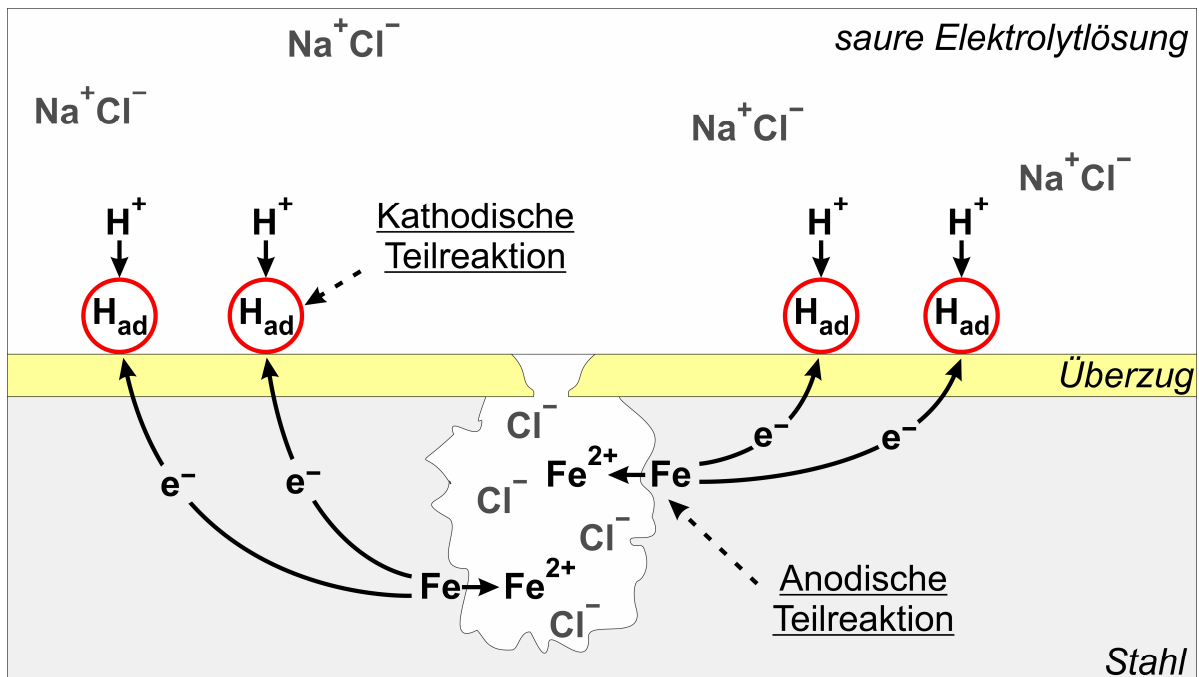


Abb. 2.3: Elektrochemische Vorgänge bei Bildung von Lochkorrosion unter einem beschädigten Überzug, wenn dieser die Lokalkathode bildet (*hier Säurekorrosion*)

Liegt das negativere Korrosionspotential dagegen beim Überzugsmetall, so bildet der Überzug die Lokalanode und der freigelegte Grundwerkstoff die Lokalkathode. Durch die Elementbildung wirkt der Überzug entsprechend als sogenannte Opferanode und der Grundwerkstoff wird im Gegenzug kathodisch geschützt. Aufgrund des hier meist günstigen Flächenverhältnisses zwischen großer Anode und kleiner Kathode ist die Steigerung der Korrosionsgeschwindigkeit des Überzugs durch Elementbildung bei kleineren Fehlstellen vernachlässigbar. Dieser zusätzliche Schutzmechanismus liegt z. B. in vielen Umgebungen bei verzinktem oder kadmiertem Stahl vor [2, 4].

Zusätzlich kann der Korrosionsschutz von Metallüberzügen durch die künstliche Erzeugung von anorganischen Passivierungsschichten erhöht werden. Von enormer technischer Bedeutung ist hier das Verfahren der Chromatierung, das häufig bei Zink- und Cadmiumüberzügen zur Anwendung kommt. Die altbewährten Chrom(VI)-haltigen

Schichten werden jedoch aufgrund der Toxizität für immer mehr Anwendungsgebiete verboten und z. B. durch alternative Cr(VI)-freie Chromatierungen ersetzt, die Cr(III) enthalten. Die Korrosionsschutzwirkung dieser ungiftigen Varianten ist jedoch meist geringer [5].

Ein wesentlicher Vorteil der galvanischen Abscheidung besteht in der Möglichkeit, Legierungen abzuscheiden. Hierdurch können die Eigenschaften des einzelnen Überzugmetalls durch Beimengung anderer Metalle für das jeweilige Anwendungsgebiet optimiert werden.

Eine weitere Maßnahme, den Korrosionsschutz für Bauteile noch weiter zu erhöhen, ist die abschließende Versiegelung der applizierten Metallüberzüge mit organischen Beschichtungen („Top Coat“). Diese dienen dann als zusätzliche Barriere zwischen Bauteil und Umgebung und bieten durch Elastizität einen Schutz gegen mechanische Schlageinwirkung.

2.1.4 Galvanisch abgeschiedene Zinküberzüge

Zink gehört zu den bedeutendsten Überzugsmetallen. Bauteile aus Stahl werden seit vielen Jahrzehnten galvanisch mit Zink überzogen. Der größte Vorteil gegenüber dem Schmelztauchverfahren (Feuerverzinkung) ist die wesentlich geringere Schichtdicke, die teilweise nur wenige Mikrometer beträgt. Auch wird bei der galvanischen Abscheidung eine metallurgisch veränderte Randzone im Grundmaterial vermieden, wie sie beim Feuerverzinken entsteht. Möchte man eine bestimmte mechanische Stabilität des Bauteils gewährleisten, muss das Grundmaterial beim Feuerverzinken größer dimensioniert werden. Besonders in der Automobil- und Luftfahrtindustrie ist jedoch die Einsparung von Gewicht von hoher wirtschaftlicher Bedeutung. In diesen Bereichen finden sich auch die Hauptkunden für die galvanische Verzinkung [6].

Auf Zinküberzügen entstehen an feuchter Luft unterschiedliche Zinkverbindungen, die unter idealen Bedingungen eine schützende Passivschicht ausbilden, die ein Fortschreiten der Korrosion hemmt [6, 7]. Dieser Mechanismus kann bei Anwesenheit von Stickoxiden (NO_x) oder Schwefeldioxid (SO₂) aus Industrieluft gestört werden,

da ein saurer Kondensatfilm auf der Oberfläche entsteht und sich lösliche Zinksalze bilden. Hierdurch kann sich die Korrosionsbeständigkeit von Zinküberzügen verringern [6, 8].

Unbehandelte Zinküberzüge zeigen unter atmosphärischer Korrosion Korrosionsraten von etwa 0,1 – 10 $\mu\text{m/a}$ in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen [8 – 10]. Durch zusätzliche Schutzmaßnahmen wie Chromatierung [11 – 14] und organische Versiegelung [15 – 17] kann die Beständigkeit noch weiter verbessert werden.

Bei fortgeschrittenem Korrosionsangriff auf den Zinküberzug wird der sogenannte Weißrost sichtbar, der sich zum Großteil aus Zinkhydroxiden, aber auch aus geringen Mengen an Zinkoxiden und Zinkcarbonaten zusammensetzt [7]. Zur Bildung von Rotrost (Korrosionsprodukte des Stahls) kommt es erst, wenn freigelegte Stahloberflächen nicht mehr kathodisch durch Zink geschützt werden.

Die sehr voluminösen Korrosionsprodukte bei der Weißrostbildung haben neben der veränderten Optik auch den Nachteil, bei darüber liegenden Beschichtungen zu Haftproblemen zu führen. Zudem muss die Bildung des voluminösen Weißrostes bei verzinkten Bauteilen mit Gewindeverbindungen oder anderen Passungsbereichen vermieden werden, wenn ein erneutes Lösen der Teile möglich sein soll.

Neben dem Effekt der Schutzbarriere wirkt Zink gegenüber Stahl bei Raumtemperatur in den meisten Umgebungen als Opferanode, so dass freiliegende Stellen bis zu einem Abstand von etwa 1,5 mm kathodisch geschützt werden. Erst bei größeren Fehlstellen versagt dieser Schutzmechanismus und es kommt zum ungehemmten Angriff des Stahls (Rotrostbildung). Je nach Umgebungsbedingungen werden galvanische Zinküberzüge meist mit 5 – 25 μm Schichtdicke abgeschieden [8].

Zinküberzüge werden aus sauren, alkalisch-cyanidhaltigen oder alkalisch-cyanidfreien Elektrolytbädern abgeschieden. Die Eigenschaften des Zinküberzugs hängen zum Teil vom jeweiligen Badtyp ab [6].

Überzüge aus Zink werden seit einiger Zeit mit Legierungszusätzen versehen, um die Eigenschaften zu optimieren. Von technischer Bedeutung sind vor allem Zink-Nickel-,

Zink-Cobalt- und Zink-Eisen-Überzüge [18]. Durch die Legierungszusätze kann die Korrosionsbeständigkeit um den Faktor 3–8 erhöht werden [8]. Aufgrund der Relevanz für die vorliegende Arbeit werden im Folgenden ausschließlich Zink-Nickel-Überzüge behandelt.

2.1.5 Galvanisch abgeschiedene Zink-Nickel-Überzüge

Durch den Zusatz des korrosionsbeständigeren Nickels zeigen Zink-Nickel-Überzüge in der Regel geringere Abtragsraten als Rein-Zink-Überzüge [19, 20]. Die Korrosionsschutzwirkung zeigt ihr Maximum bei etwa 14 % Nickeleinbaurate [19]. Der Abfall oberhalb von 14 % ist auf den Verlust der kathodischen Schutzwirkung zurückzuführen [18, 21]. Durch höhere Konzentrationen wird zwar die Barrierewirkung verbessert, jedoch besteht an Überzugsfehlstellen wie bei Rein-Nickel-Überzügen die Gefahr der Lokalkorrosion.

Ein besonderes Merkmal der Zink-Nickel-Legierungsüberzüge sind die weniger voluminösen Korrosionsprodukte, die nach Literaturangaben zwischen 10 und 50 % des Weißrostvolumens einnehmen [2, 22]. Somit kann ein wesentlicher Nachteil von Rein-Zink-Überzügen zumindest verringert werden.

Zink-Nickel-Überzüge werden sowohl aus sauren als auch alkalischen Elektrolyten abgeschieden. Die Verfahren zeigen jeweils Vor- und Nachteile, so dass die Wahl vom spezifischen Anwendungsbereich abhängt [21, 23 – 25].

2.1.6 Galvanisch abgeschiedene Cadmiumüberzüge

Cadmium hat sich im 20. Jahrhundert neben Zink erfolgreich für galvanisch abgeschiedene Korrosionsschutzüberzüge etabliert. Der Korrosionsschutz von Cadmiumüberzügen basiert wie bei Zinküberzügen auf zwei Mechanismen. Der Stahl wird durch Barrierewirkung geschützt und der Überzug wirkt darüber hinaus in vielen Umgebungen als Opferanode.

Die Effektivität des Korrosionsschutzes ist ähnlich wie bei Zinküberzügen, wobei in den meisten Umgebungen Cadmium aufgrund einer stabileren Passivschicht die besseren

Ergebnisse liefert. Es gibt aber auch Einsatzbereiche wie z. B. in Industrielatmosphäre, in denen Zink eine höhere Beständigkeit zeigt. Auch die Fernwirkung, also die Schutzwirkung der Cadmiumüberzüge als Opferanode, fällt in der Regel geringer aus, da hier in den meisten Umgebungen ein positiveres Ruhepotential als bei Zink vorliegt. Folglich ist die Potentialdifferenz zum Stahl und somit der kathodische Schutz geringer [2, 4, 22, 26, 27].

Cadmium hat gegenüber Zink den enormen Vorteil, keine voluminösen Korrosionsprodukte zu bilden. Daher können kadmierte Oberflächen problemlos mit weiteren Beschichtungen versiegelt werden. Auch passgenaue Bauteile können beschichtet werden, ohne die langfristige Lösbarkeit zu gefährden.

Der ausschlaggebende Nachteil des Cadmiums ist die hohe Toxizität [28, 29]. Daher ist das Kadmiere für die meisten Anwendungen verboten. Ausnahmen sind bislang der militärische Bereich sowie die Luft- und Raumfahrttechnik [30]. Gewünscht sind hier alternative Beschichtungssysteme, die möglichst der Korrosionsschutzwirkung von Cadmiumüberzügen entsprechen. Insbesondere Zink-Nickel-Überzüge zeigen hier vielversprechende Ergebnisse und werden in vielen Bereichen bereits als Cadmiumersatz eingesetzt [31, 32].

Cadmiumüberzüge werden in der Regel aus alkalisch-cyanidhaltigen, schwefelsauren oder Fluorborat-Elektrolyten abgeschieden [2, 33].

2.1.7 Galvanisch abgeschiedene Nickelüberzüge

Neben Zink- gehören ebenfalls Nickelüberzüge zu den häufigsten galvanisch abgeschiedenen Metallüberzügen. Ein wirksamer Korrosionsschutz des Grundmaterials wird hier jedoch erst durch die Kombination verschiedener Überzugsarten erreicht. Eine Nickel-Einfachbeschichtung auf Stahl bietet trotz der Ausbildung einer stabilen Passivschicht keinen ausreichenden Schutz, da bei Matt-, Halbglanz- und Glanznickel-Schichten auch noch bei Überzugsdicken von mehr als 25 µm Poren auftreten können [34]. Innerhalb dieser Poren entsteht bei Flüssigkeitszutritt ein galvanisches Element, das in den meisten Umgebungen zur verstärkten Stahl-

auflösung führt. Die Stahloberfläche wird hierbei aufgrund eines negativeren Korrosionspotentials zur Lokalanode und die Nickeloberfläche zur Lokalkathode. Im Gegensatz zu Zink- und Cadmiumüberzügen bieten Nickelüberzüge also keinen kathodischen Schutz [4].

Sie können jedoch als sehr wirksame Schutzbarriere dienen, wenn die Porenfreiheit durch geeignete Maßnahmen gewährleistet ist. Dies wird z. B. durch die Doppelvernicklung erreicht, bei der zunächst eine Schicht Halbglanznickel und dann eine Schicht Glanznickel abgeschieden wird. Von technischer Bedeutung sind auch die Überzugskombinationen Kupfer/Nickel/Chrom und Nickel/Chrom [35 – 40]. Die für den Verschleißschutz eingesetzte Dickvernicklung [41] (meist 200 – 3000 µm) bildet aufgrund der hohen Überzugsdicke geschlossene porenfreie Überzüge, die eine kompakte Barriere gegen Korrosionsangriffe darstellen. Für reine Korrosionsschutzzwecke ist es jedoch meist nicht wirtschaftlich, eine Nickel-Einfachbeschichtung durch Schichtdickenerhöhung bis zur sicheren Porenfreiheit zu bringen. Stattdessen werden Mehrfachbeschichtungen eingesetzt [34].

Nickelüberzüge werden je nach Anwendungsbereich aus Sulfat-, Chlorid- und Sulfamatelektrolyten abgeschieden [42].

2.2 Wasserstoffbildung bei der galvanischen Metallabscheidung

Bei galvanischen Beschichtungsprozessen werden Metall-Ionen aus dem Beschichtungsbad reduziert, um einen metallenen Niederschlag auf dem Werkstück zu produzieren. Der hierzu eingebrachte Strom kann jedoch auch zur Wasserstoffbildung führen, welche als Konkurrenzreaktion zur Metallabscheidung den Beschichtungsvorgang stören oder gänzlich verhindern kann. Bei Stahl als Grundmaterial besteht die Gefahr, dass der Wasserstoff in das Grundmaterial eindringt und dort insbesondere bei höchstfesten Stählen zur Versprödung und verzögertem Bruch führt. Die Neigung eines galvanischen Prozesses zur Wasserstoffbildung hängt von den jeweiligen thermodynamischen und kinetischen Systemeigenschaften ab.

In einfachen wässrigen Metallsalzlösungen sind im Wesentlichen die Metall- (Gl. 2.2) und die Wasserstoffabscheidung (Gl. 2.3) als mögliche Kathodenreaktionen zu betrachten. Darüber hinaus sei erwähnt, dass bei einigen Metallen neben der vollständigen Entladung der Ionen auch eine partielle Entladung möglich ist (Gl. 2.4). Diese kann jedoch nur bei Metallen auftreten, bei denen unterschiedliche Oxidationsstufen existieren (z. B. Cu mit Cu^+ und Cu^{2+}). Diese Möglichkeit soll jedoch hier nicht weiter betrachtet werden. Auch die mögliche Reduktion von Sauerstoff (Gl. 2.5) kann vernachlässigt werden, da die hierbei auftretenden Diffusionsgrenzstromdichten im Vergleich zu den üblichen galvanischen Abscheidestromdichten sehr gering sind.



Sind unterschiedliche Metall-Ionen im Bad vorhanden, so konkurrieren diese bei der Abscheidung miteinander. Dies ist der Fall bei der Abscheidung von Legierungsüberzügen wie z. B. Zink-Nickel.

Ob bei einem galvanischen Prozess nur eine einzige Reaktion abläuft oder ob mehrere Reaktionen parallel stattfinden, ist zunächst anhand der jeweiligen Gleichgewichtspotentiale U_{Gl} abschätzbar. Diese können mittels Nernst-Gleichung (Gl. 2.6) berechnet werden. Abb. 2.4 zeigt die Werte für ausgewählte Reaktionen unter Standardbedingungen (elektrochemische Spannungsreihe).

$$U_{\text{Gl}} = U_{\text{Gl}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (2.6)$$

mit

U_{Gl}	: Gleichgewichtspotential	[V]
U_{Gl}^0	: Gleichgewichtspotential unter Standardbedingungen	[V]
R	: Universelle Gaskonstante	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	: Temperatur	[K]
z	: Zahl der umgesetzten Ladungen	
F	: Faraday-Konstante	[C mol ⁻¹]
a_{ox}	: Aktivität der oxidierten Spezies	[mol l ⁻¹]
a_{red}	: Aktivität der reduzierten Spezies	[mol l ⁻¹]

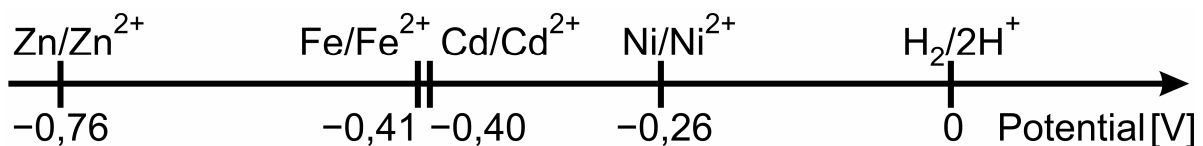


Abb. 2.4: Elektrochemische Spannungsreihe

Liegen die Gleichgewichtspotentiale mehrerer möglicher Kathodenreaktionen sehr weit auseinander, kann die Reaktion mit dem positiveren Gleichgewichtspotential in der Regel ablaufen, ohne dass die Reaktion mit dem negativeren Gleichgewichtspotential gleichzeitig stattfindet.

Für eine genauere Beurteilung sind jedoch Stromdichte-Potential-Kurven heranzuziehen, da diese das Verhalten des Redoxsystems bei Entfernung vom Gleichgewichtspotential beschreiben (Abb. 2.5). Die Potentialdifferenz zum Gleichgewichtspotential wird dabei als Überspannung η bezeichnet. Die Höhe der Überspannung bei einer definierten Zielstromdichte wird durch die Phasengrenzkinetik

an der Elektrode bestimmt, die wiederum von der Art der Elektrode und den Mediumbesonderheiten abhängt. Je geringer hierbei die Hemmung der Metallabscheidung ist, desto geringer ist auch die Überspannung und desto steiler verläuft die Stromdichte-Potential-Kurve. In Abb. 2.5 unterliegt die Kathodenreaktion 1 einer geringeren Hemmung als die Kathodenreaktion 2. Um eine Zielstromdichte i_A zu erreichen, ist daher bei Reaktion 2 eine größere Überspannung nötig als bei Reaktion 1.

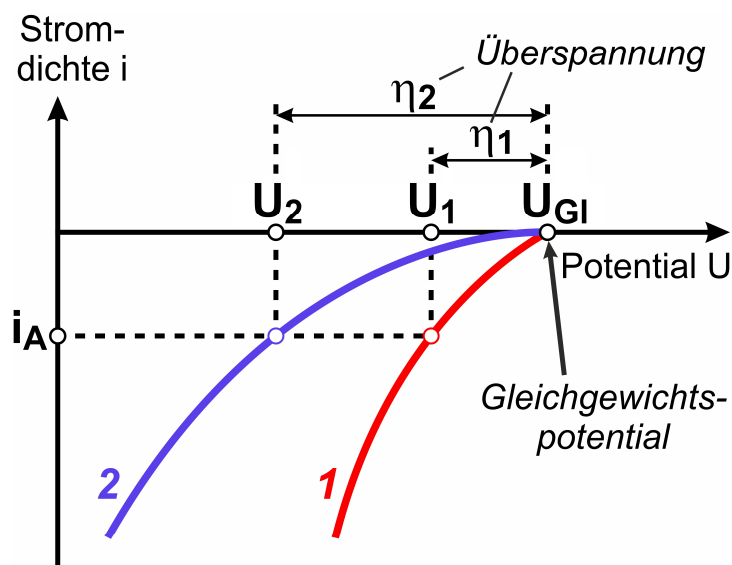


Abb. 2.5: Stromdichte-Potential-Kurven unterschiedlich gehemmter Kathodenreaktionen

Die Überspannung der verschiedenen möglichen Redoxreaktionen kann sich im Verlauf der Metallabscheidung ändern. So wird die Abscheidung z. B. zu Beginn durch die schwerfällige Kristallisation und Keimbildung gehemmt. Bereits nach kurzer Zeit entfällt jedoch dieser Effekt aufgrund der dann vorhandenen Keime. In der Galvanotechnik wird diesem Effekt mit einer höheren Anfangsspannung („Deckspannung“) begegnet, um die erste Abscheidung zu erleichtern. Cadmium zeigt bei einer Abscheidestromdichte von 1 A/dm^2 fast keine Überspannung. Bei der Zink-Abscheidung liegt sie hier im Bereich von 10 mV und bei der Nickel-Abscheidung sogar bis zu 400 mV [43].

Liegen sowohl die Gleichgewichtspotentiale zweier Kathodenreaktionen als auch die für den Abscheidungsprozess relevanten Bereiche der beiden Stromdichte-Potential-

Kurven weit genug auseinander, kann ausgeschlossen werden, dass diejenige Reaktion mit dem negativeren Gleichgewichtspotential stattfindet (Abb. 2.6a). Wird das Kathodenpotential von U_{G1} ausgehend in negative Richtung verschoben, erhöht sich die Abscheidungsrate von Spezies 1 bis beim Potential U_A die Grenzstromdichte i_{lim} erreicht ist. In der galvanotechnischen Praxis finden die gängigen Abscheideprozesse jedoch unterhalb solcher Grenzstromdichten statt. Daher ist die beginnende Reduktion von Spezies 2 bei Kathodenpotentialen $< U_{G12}$ hier nicht von Bedeutung.

Ein Beispiel für weit auseinanderliegende Stromdichte-Potential-Kurven ist die Silberabscheidung im Vergleich mit der Wasserstoffbildung. Silberüberzüge können galvanisch ohne Begleitung von Wasserstoffabscheidung abgeschieden werden. Demgegenüber ist es nicht möglich, Metalle mit einem deutlich negativeren Gleichgewichtspotential (z. B. Aluminium) aus wässrigen Elektrolyten abzuscheiden. Hierbei läuft die Bildung von Wasserstoff stark bevorzugt ab.

Liegen die Stromdichte-Potential-Kurven dagegen nah beieinander, so können die Reaktionen parallel ablaufen (Abb. 2.6b). Im Bereich zwischen U_{G13} und U_{G14} wird nur Spezies 3 reduziert. Bei Potentialen, die negativer als beide Gleichgewichtspotentiale liegen, werden beide Spezies reduziert. Bei einem Kathodenpotential U_B ergeben sich für die Einzelreaktionen die Teilstromdichten i_3 und i_4 .

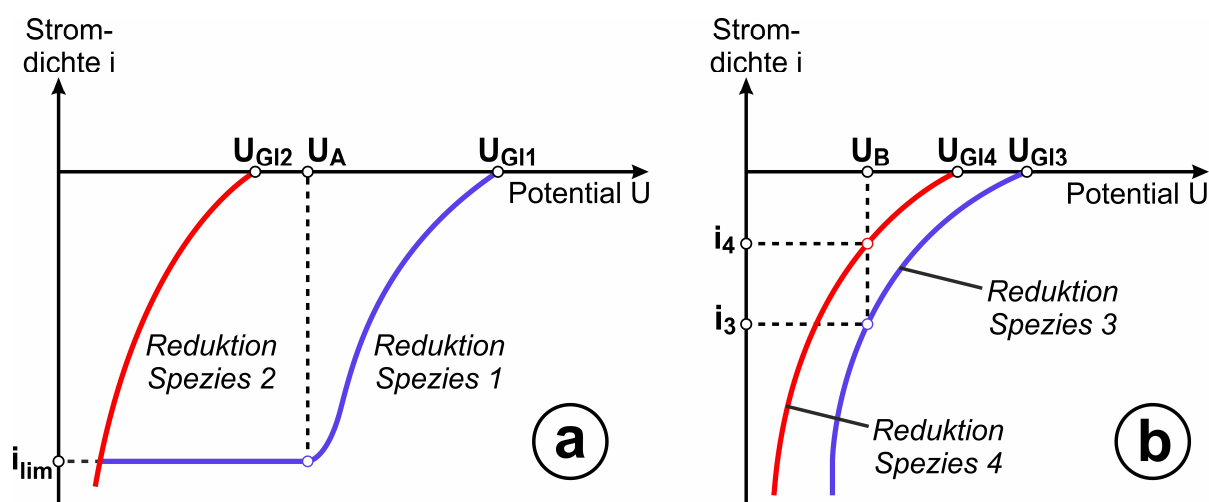


Abb. 2.6: Stromdichte-Potential-Kurven von zwei Kathodenreaktionen mit weit auseinander (a) und nah beieinander liegenden Gleichgewichtspotentialen (b)

Bei galvanischen Prozessen kann das Ausmaß der Wasserstoffproduktion, also letztlich der Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve, innerhalb gewisser Grenzen beeinflusst werden. Gemäß der Nernst-Gleichung ist das Gleichgewichtspotential für die Wasserstoffelektrode unter anderem abhängig vom pH-Wert des Mediums. Ein Wert von 0 V liegt nur in einer Lösung mit pH 0 vor. Bei der Erhöhung des pH-Wertes um 1 verschiebt sich U_{Gl} bei Raumtemperatur stets um 59 mV in negative Richtung (Gl. 2.7). Auf diese Weise kann die Wasserstoffabscheidung durch Änderung des pH-Wertes im Rahmen der Thermodynamik im begrenzten Maße reduziert werden. Darüber hinaus kann die Steilheit der Kurve verändert werden, indem die heterogene Phasengrenzreaktion der Wasserstoffabscheidung kinetisch beeinflusst wird. Abb. 2.7 zeigt schematisch eine mögliche Beeinflussung der Stromdichte-Potential-Kurve der Wasserstoffabscheidung. Entscheidend ist, dass die Wasserstoffbildung bei der Abscheidung von Cd, Zn und Ni zwar in gewissen Grenzen durch Überspannungseffekte und kinetische Faktoren verringert, aber nicht komplett vermieden werden kann.

$$U_{\text{Gl}}(\text{H}_2/2\text{H}^+) = -59\text{mV} \cdot \text{pH} \quad (2.7)$$

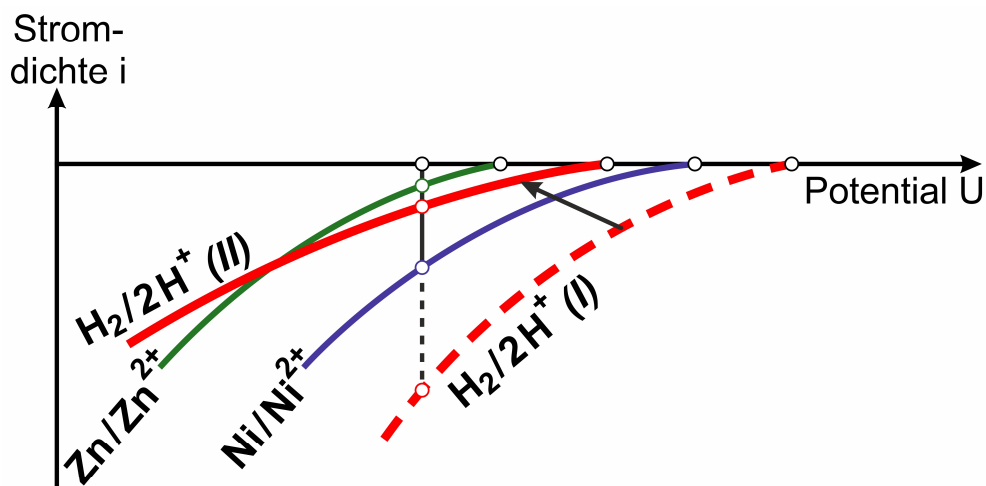


Abb. 2.7: Einflussnahme auf die Wasserstoffabscheidung
(Verschiebung Kurve I zu Kurve II)

Für galvanische Abscheidungsprozesse spielt die Überspannung der Wasserstoffbildung eine entscheidende Rolle. Die Wasserstoffüberspannung nimmt oft höhere Werte an als Metallüberspannungen und kann bei einer Stromdichte von $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ bis

zu 1,3 V betragen. Den größten Einfluss hat hierbei die Art und Beschaffenheit der zu beschichtenden Werkstoffoberfläche. Durch eine hohe Wasserstoffüberspannung wird die galvanische Abscheidung vieler Metalle überhaupt erst möglich, da es ohne diese Reaktionshemmung aufgrund des ansonsten positiveren Potentials ausschließlich zur Wasserstoffabscheidung kommen würde. So profitiert auch die Abscheidung der für diese Arbeit relevanten Überzugsmetalle Zink, Nickel und Cadmium von dem Effekt der Wasserstoffüberspannung, ohne die diese Verfahren nicht oder nur schwer möglich wären. Tab. 2.1 zeigt Literaturwerte für die Wasserstoffüberspannung dieser Werkstoffe. Innerhalb der Literatur variieren die Werte, was sich dadurch erklärt, dass schon geringe Unterschiede der Versuchsbedingungen Auswirkungen auf die Messergebnisse haben.

Die Werkstoffoberflächen mit der geringsten Hemmung der Wasserstoffabscheidung ist schwammiges Platin. Bei einer Stromdichte von 1 A/dm² liegt die Wasserstoffüberspannung hier unterhalb 1 mV [44]. Die Stromdichte-Potential-Kurve zeigt in diesem Fall also fast einen senkrechten Verlauf.

Tab. 2.1: Wasserstoffüberspannungen an ausgewählten Metallen bei 1 A/dm² [43, 45]

Metall	Wasserstoffüberspannung [V]
Fe	0,20 – 0,53
Ni	0,40 – 0,50
Zn	0,60 – 0,75
Cd	0,60 – 1,20

Auf Legierungsoberflächen entspricht die Wasserstoffüberspannung dem Wert des Legierungspartners mit der geringsten Überspannung. Dies ist unabhängig von dem Legierungsverhältnis, so dass bereits geringe Gehalte eines Legierungselements die Wasserstoffüberspannung in einem System deutlich herabsetzen können [46].

Kommt es bei der galvanischen Abscheidung zur Überlagerung unterschiedlicher Reaktionen, so entfällt auf jede Reaktion ein bestimmter Anteil der gesamten eingebrachten Stromdichte. Z. B. wird bei der ZnNi-Legierungsabscheidung ein gewisser Teil des Abscheidestromes zur Zink-Abscheidung genutzt, während ein

anderer Teil zur Nickel-Abscheidung führt. Addiert ergibt dies in Bezug auf den Gesamtstrom die Stromausbeute der Legierungsabscheidung. Der restliche Strom ist im Wesentlichen der Wasserstoffabscheidung zuzuordnen. Wie groß die einzelnen Teilströme sind, hängt vom Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven der Einzelreaktionen ab.

Abb. 2.8 zeigt das Verhalten eines Systems mit zwei konkurrierenden Reaktionen. Dargestellt sind die Summenstromdichte-Potential-Kurve (G) und die beiden Teilstromdichte-Potential-Kurven (1/2). Die Reaktionen 1 und 2 können sowohl die Konkurrenzsituation zwischen Metall- und Wasserstoffabscheidung als auch zwischen zwei Legierungspartnern aufzeigen. Wird eine negative Stromdichte von bis zu i_A aufgeprägt, so startet zunächst ausschließlich die Reaktion mit dem positiveren Gleichgewichtspotential (Kurve 2). Die Summenstromdichte-Potential-Kurve G entspricht im Bereich U_{G1} bis U_{G2} der Kurve 2. Bei der weiteren Erhöhung der Abscheidestromdichte über i_A hinaus kommt das System in den Potentialbereich der Kathodenreaktion 1, welche fortan zusätzlich zur ersten Reaktion stattfindet. Die Gesamtstromdichte i_B beim Potential U_B ergibt sich dann aus der Summe $i_1 + i_2$. Die Stromausbeute der einzelnen Reaktionen ist gegeben durch $\frac{i_1}{i_1 + i_2}$ bzw. $\frac{i_2}{i_1 + i_2}$.

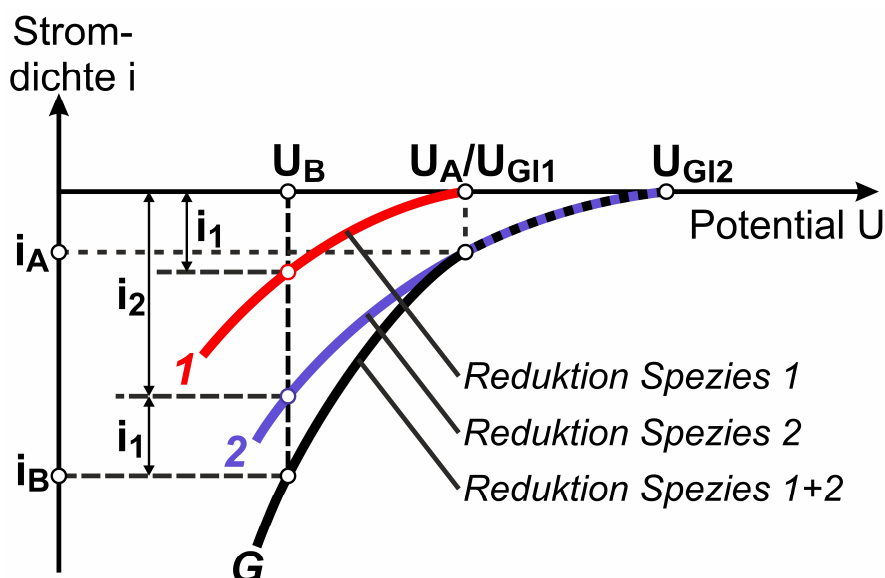


Abb. 2.8: Stromdichte-Potential-Kurven von zwei Kathodenreaktionen
(G: Gesamtstromdichte-Potential-Kurve; 1/2: Teilstromdichte-Potential-Kurven)

2.3 Wasserstoff in Metallen

2.3.1 Wasserstoffaufnahme in den Werkstoff

Wasserstoff kann durch verschiedene äußere Einflüsse in den Werkstoff gelangen [47]. Die Absorption kann jedoch nur in atomarer Form ablaufen, da dies dem Wasserstoffmolekül H_2 aufgrund seiner Größe nicht möglich ist. Die Bildung der Wasserstoffatome auf der Werkstoffoberfläche kann hierbei auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Grundsätzlich können alle wasserstoffenthaltenden Moleküle atomaren Wasserstoff durch thermische Zersetzung abspalten (z. B. H_2 , H_2O , H_2S , NH_3 und Kohlenwasserstoffe). Auch bei Druckwasserstoffgas kann es aufgrund plastischer Verformung des Werkstoffs zum Entstehen von Wasserstoffatomen kommen. Ansonsten kann die Dissoziation von Wasserstoffgas auch durch katalytisch wirkende Edelmetalle wie Platin oder Palladium erreicht werden. In den meisten Fällen wird der atomare Wasserstoff jedoch elektrochemisch durch kathodische Reduktion von Substanzen gebildet, die Protonen abgeben können (z. B. H_2O , H_2 , H_3O^+ , H_2S).

Im Folgenden wird ausschließlich die Wasserstoffbildung durch elektrochemische Prozesse behandelt, da nur dies für die vorliegende Arbeit von Bedeutung ist. Kommt es bei einer galvanischen Abscheidung zur Wasserstoffbildung, werden zusätzlich zu den Metall-Ionen Me^{z+} auch Wasserstoff-Ionen H^+ an der Werkstoffoberfläche reduziert. Abb. 2.9 stellt die Vorgänge an der Phasengrenze schematisch dar. Positiv geladene Metall- und Wasserstoff-Ionen (als H_3O^+) wandern entlang des elektrischen Feldes im Elektrolyten zur negativ geladenen Werkstoffoberfläche. Dort bilden die Metall-Ionen nach dem Elektronenübergang den erwünschten metallenen Niederschlag (Gl. 2.2) und die Wasserstoff-Ionen werden nach der Volmer-Reaktion zu atomarem Wasserstoff reduziert (Gl. 2.8 – 2.9) [48].



Die an der Werkstoffoberfläche adsorbierten Wasserstoffatome H_{ad} können anschließend zu molekularem H_2 rekombinieren. Dieses kann sowohl nach dem

chemischen Mechanismus der Tafel- (Gl. 2.10) als auch nach dem elektrochemischen Mechanismus der Heyrovsky-Reaktion (Gl. 2.11 – 2.12) ablaufen [48].

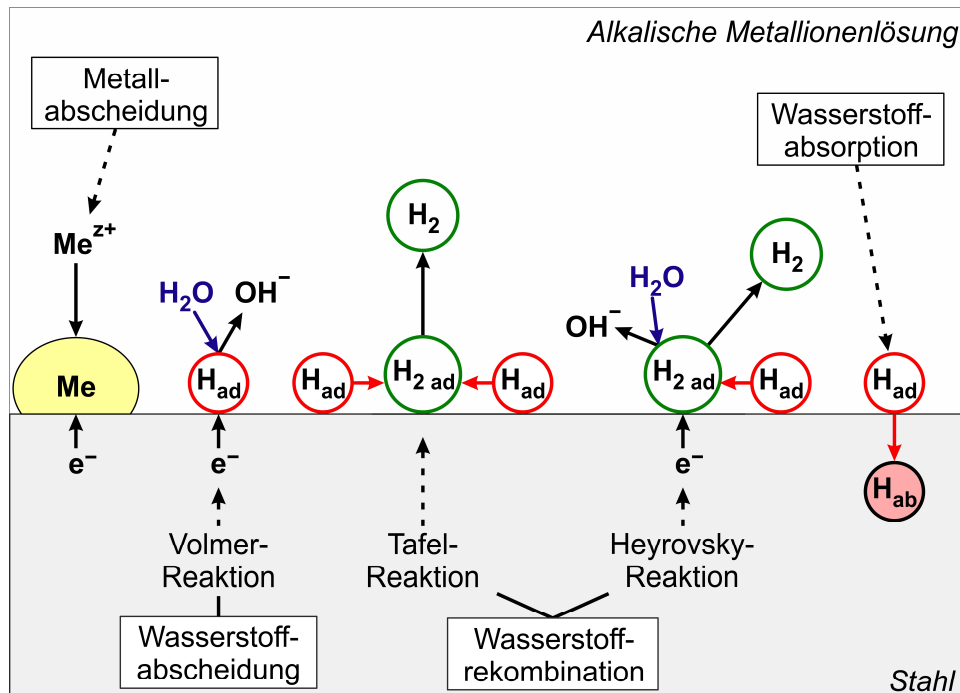


Abb. 2.9: Elektrochemische Reaktionen an der Werkstoffoberfläche beim galvanischen Abscheidungsprozess (hier: alkalisches Bad)

Das gebildete Wasserstoffgas kann daraufhin in Lösung gehen oder aber als Gasblasen entweichen. Die Absorption in den Werkstoff ist jedoch nur dem wesentlich kleineren atomaren Wasserstoff möglich (Gl. 2.13).



Die Wasserstoffatome haben aus energetischen Gründen grundsätzlich das größere Bestreben zu H_2 zu rekombinieren, anstatt in den Werkstoff zu diffundieren. Bestimmte Adsorbate können dies jedoch beeinflussen, indem sie die Bildungsrate von H_{ad} erhöhen oder die Rekombination hemmen. Folglich wird die Wasserstoffaktivität auf der Oberfläche und damit auch die Wasserstoffaufnahme in den Werkstoff erhöht.

Solche Adsorbate werden als Promotoren der Wasserstoffabsorption bezeichnet. Bekannte Beispiele hierfür sind Schwefelverbindungen mit Schwefel in der Oxidationsstufe -2 (z. B. H_2S , HSCN , R-SH), Kohlenmonoxid und Wasserstoffverbindungen von Se und Te [48].

2.3.2 Aufenthaltsorte des Wasserstoffs im Metall

Nach dem Eindringen ins Metallgitter können die Wasserstoffatome Zwischengitterplätze im Metallgitter besetzen, sich an Gitterstörstellen anlagern oder unter bestimmten Voraussetzungen hydridische Verbindungen ausbilden. Bei der Besetzung von Störstellen gilt der Wasserstoff als gefangen bzw. „getrappt“, da die Energieniveaus dort grundsätzlich niedriger sind als an Zwischengitterplätzen. Um den Wasserstoff wieder für die Diffusion zu mobilisieren, muss eine entsprechende Aktivierungsenergie zugeführt werden [48].

Die wesentlichen Aufenthaltsorte, die der Wasserstoff im Werkstoff einnehmen kann sind in Abb. 2.10 dargestellt. Werden die an der Oberfläche adsorbierten Atome (a) auf Zwischengitterplätzen gelöst, so sind sie im leicht aufgeweiteten Gitter in oberflächennahen Bereichen (b) etwas stärker gebunden als im ungestörten Gitter (c). Hierzu zeigt Abb. 2.11 schematisch die Lage der Energieniveaus. Gitterstörstellen, an denen der Wasserstoff getrappt werden kann, sind vor allem die in Abb. 2.10 dargestellten Versetzungen (e), Korngrenzen (d) und Gitterleerstellen (f).

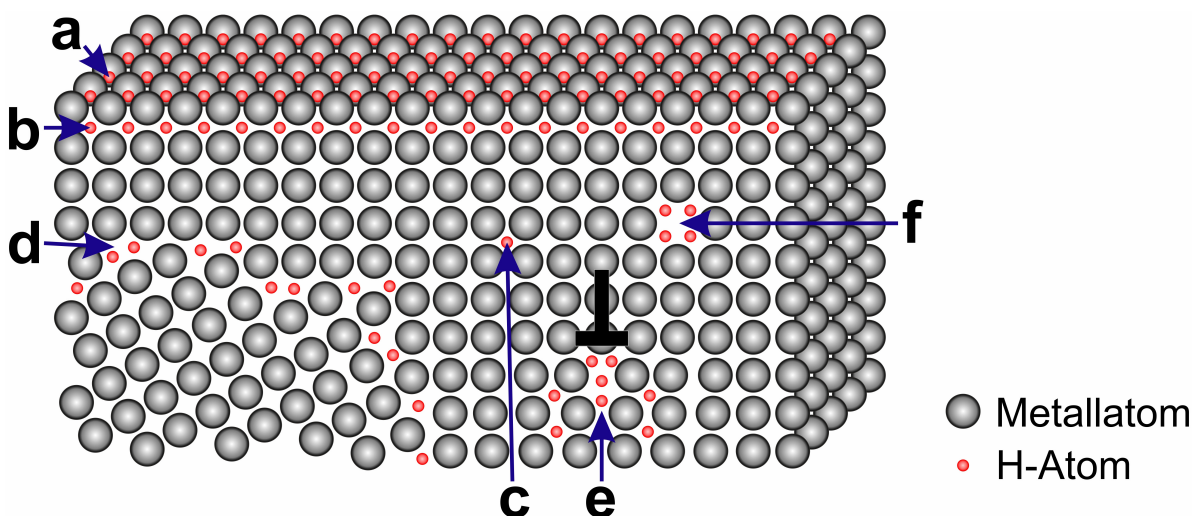


Abb. 2.10: Aufenthaltsorte des Wasserstoffs in Metallen [49]

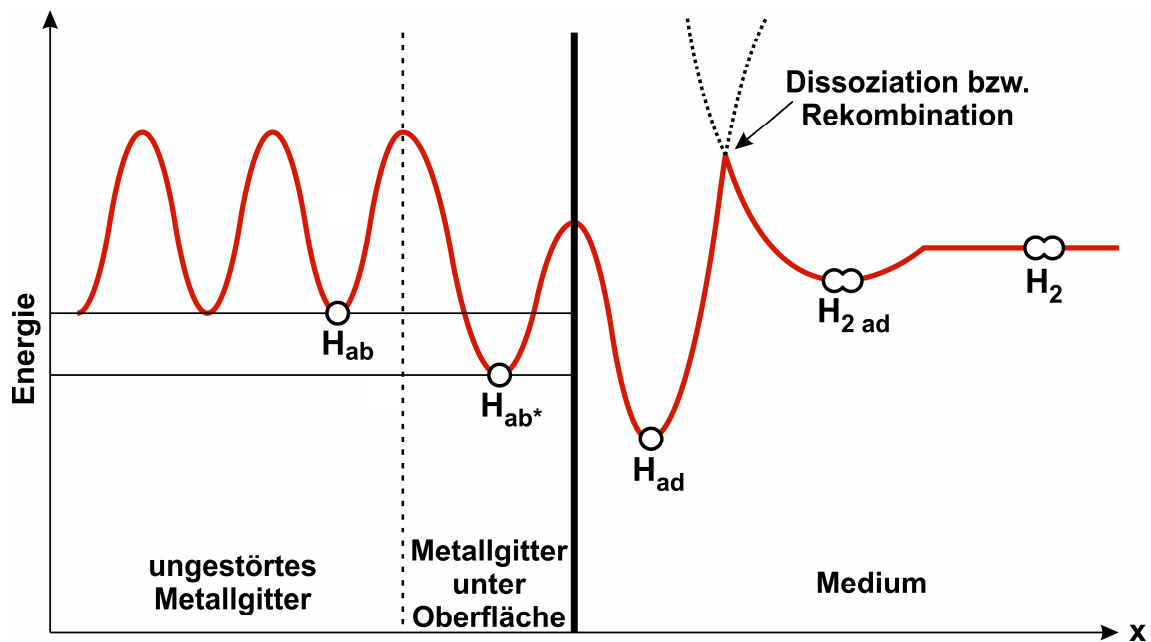


Abb. 2.11: Energieniveaus des Wasserstoffs an Metalloberflächen [49]

H_{ab} : interstitiell gelöst im ungestörten Metallgitter; H_{ab^*} : interstitiell gelöst im aufgeweiteten, oberflächennahen Metallgitter; H_{ad} / $H_{2 ad}$: an Oberfläche adsorbiert; H_2 : im Medium gelöst

2.3.2.1 Wasserstofflöslichkeit

Die Wasserstoffaufnahme-fähigkeit von Metallen kann enorme Ausmaße annehmen, so dass hierbei zum Teil mehr Wasserstoffatome gespeichert werden können, als das gleiche Volumen an flüssigem Wasserstoff beinhaltet [50]. Diese Eigenschaft ist von großem Interesse bei der Brennstoffzellentechnologie, da hier die Entwicklung effizienter Wasserstoffspeicher von zentraler Bedeutung ist. Es gibt jedoch auch Metalle wie z. B. Kupfer, bei denen Wasserstoff im Gitter praktisch unlöslich ist [51].

Die Wasserstoffkonzentration im Werkstoff ist dabei thermodynamisch abhängig von der Wasserstoffaktivität an der Oberfläche bzw. dem Wasserstoffpartialdruck in der Umgebung. Allgemein lässt sich der Zusammenhang zwischen der Konzentration im Werkstoff c_H und dem Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} nach dem Quadratwurzelgesetz von Sieverts [52] ausdrücken als

$$c_H = S \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (2.14)$$

wobei die Sieverts'sche Löslichkeitskonstante S definiert ist als

$$S = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (2.15)$$

mit

ΔG^0 : Aktivierungsenergie des Wasserstoffs [V]

Abb. 2.12 zeigt die Sieverts'sche Löslichkeitskonstante für austenitische und ferritische Stähle. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts kann jedoch durch die Gegebenheiten an der Phasengrenze kinetisch gehemmt sein. Abweichungen von der Sieverts'schen Gleichung können durch Hydridbildung oder Wasserstofffallen begründet sein.

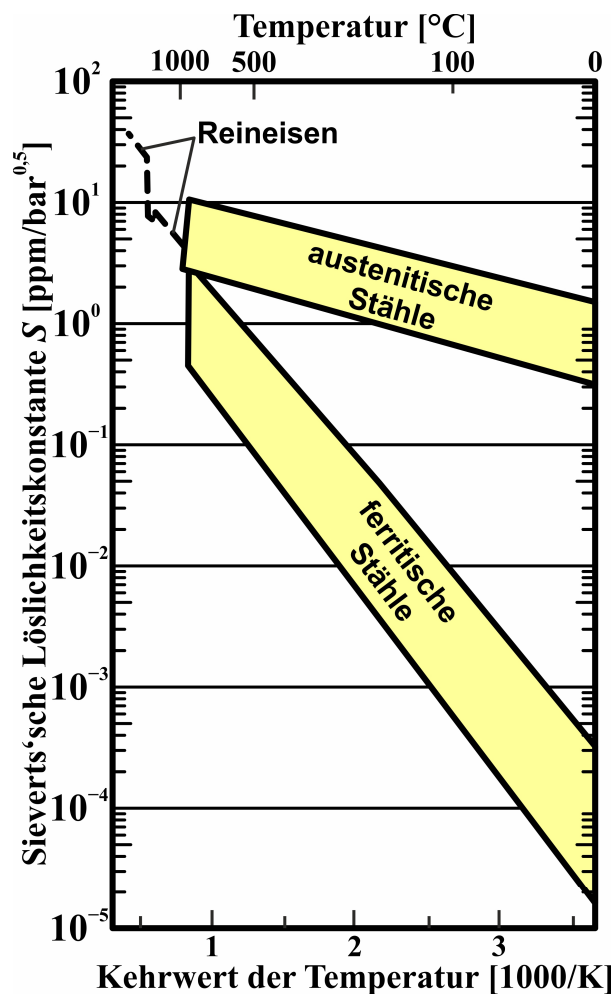


Abb. 2.12: Sieverts'sche Löslichkeitskonstante für austenitische und ferritische Stähle [53]

Eine weitere wichtige Eigenschaft des in Metall gelösten Wasserstoffs ist seine hohe Diffusionsgeschwindigkeit, die um ein Vielfaches höher ist als bei anderen Elementen wie z. B. Kohlenstoff (Abb. 2.13) [54]. Der Diffusionskoeffizient D_H für α -Eisen liegt bei Raumtemperatur im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [55] und damit im Bereich der Ionendiffusion in flüssigem Wasser. Diese hohe Mobilität ist vor allem darauf zurückzuführen, dass der Wasserstoff sein Elektron an das Elektronengas des Metalls abgibt [56]. Auf den Zwischengitterplätzen befindet sich demnach nur das vergleichsweise kleine, sehr bewegliche Proton mit einer äußerst geringen Aktivierungsenergie [57]. Darüber hinaus zeigen Untersuchungen zum Diffusionsverhalten, dass Quanteneffekte in Form von Tunnelprozessen zur hohen Diffusionsgeschwindigkeit beitragen [57, 58].

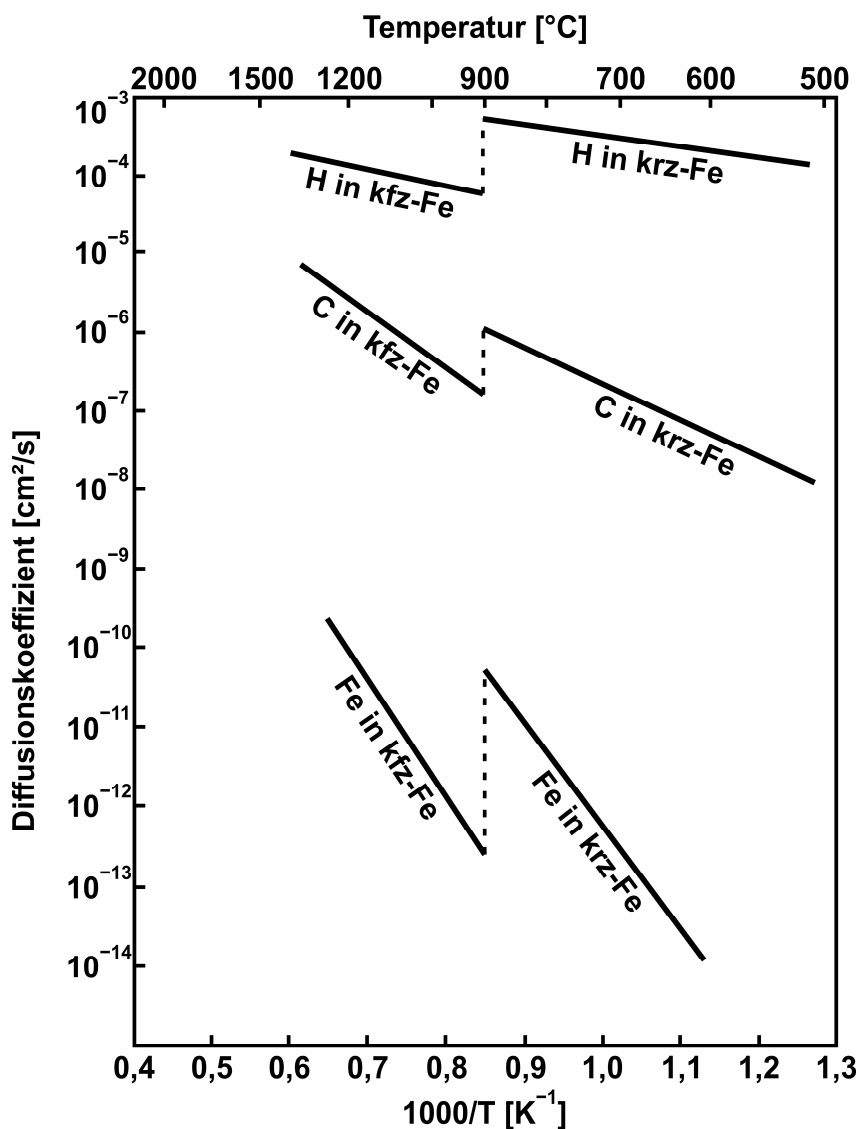


Abb. 2.13: Diffusionskoeffizient von atomarem Wasserstoff im Vergleich zu Kohlenstoff- und Eisenatomen in kfz- und krz-Eisen [54]

2.3.2.2 Hydridbildung

Ob Metalle Hydridverbindungen eingehen können, hängt im Wesentlichen von ihrer Elektronegativität ab. Unter Normalbedingungen gilt bis auf wenige Ausnahmen, dass Elemente mit einer Elektronegativität zwischen 1,35 und 1,83 keine stabilen Hydride formen können. Metalle wie z. B. Eisen, Kobalt und Silber können somit grundsätzlich keine Hydride bilden (Abb. 2.14, weiß hinterlegt). Dieser Bereich im Periodensystem wird daher auch als Hydridlücke bezeichnet. Metalle wie Zink und Cadmium bilden kovalente Hydride aus. Diese sind nur bei tiefen Temperaturen stabil und zersetzen sich meist bereits bei Raumtemperatur [59]. Metallhydride werden z. B. von Nickel und Palladium gebildet. Sie zeichnen sich durch das Beibehalten des metallischen Charakters aus [60]. Tab.2.2 gibt Informationen zur Stabilität von Hydriden des Zinks, Cadmiums und Nickels.

H 2,20																	He
LiH 0,97	BeH ₂ 1,47											BH ₃ 2,01	CH ₄ 2,50	NH ₃ 3,07	H ₂ O 3,50	HF 4,10	Ne
NaH 1,01	MgH ₂ 1,23											AlH ₃ 1,47	SiH ₄ 1,74	PH ₃ 2,06	H ₂ S 2,44	HCl 2,83	Ar
KH 0,91	CaH ₂ 1,04	ScH ₂ 1,20	TiH ₂ 1,32	VH 1,45	CrH (CrH ₂) 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	NiH _{<1} 1,75	CuH 1,75	ZnH ₂ 1,66	(GaH ₃) 1,82	GeH ₄ 2,02	AsH ₃ 2,20	H ₂ Se 2,48	HBr 2,74	Kr
RbH 0,89	SrH ₂ 0,99	YH ₂ 1,11	ZrH ₂ 1,22	(NbH ₂) 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	PdH _{<1} 1,35	Ag 1,42	(CdH ₂) 1,46	(InH ₃) 1,49	SnH ₄ 1,72	SbH ₃ 1,82	H ₂ Tc 2,01	HI 2,21	Xe
CsH 0,86	BaH ₂ 0,97	LaH ₂ 1,08	HfH ₂ 1,23	TaH 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	(AuH ₃) 1,42	(HgH ₂) 1,44	(TlH ₃) 1,44	PbH ₄ 1,55	BiH ₃ 1,67	H ₂ Po 1,76	HAt 1,90	Rn
Fr	Ra	AcH ₂ 1,00															

Abb. 2.14: Periodensystem mit Hydridverbindungen der einzelnen Elemente und Angabe der Elektronegativität [61]

Tab. 2.2: Stabilität ausgewählter Metallhydride

Hydrid	Stabilität an Luft
ZnH ₂	Zersetzt sich bei Temperaturen zwischen 25 °C [62] und 90 °C [63]
CdH ₂	Zersetzt sich bei Temperaturen ≥ -20 °C [64]
NiH	Zersetzt sich bei 20 °C innerhalb weniger Stunden [65]

Metallhydride bilden sich, wenn die Wasserstoffkonzentration im Metallgitter eine werkstoff- und temperaturabhängige kritische Grenze übersteigt. Unterhalb dieser Grenze liegt der auf Zwischengitterplätzen eingelagerte Wasserstoff in gelöster Form vor (α -Phase). Wird die Wasserstoffkonzentration über die kritische Grenze hinaus erhöht, kommt es zur Ausbildung einer Hydridphase (β -Phase). Dieser Phasenübergang wird durch Konzentrations-Druck-Isothermen beschrieben (Abb. 2.15). Diese Diagramme sind dadurch charakterisiert, dass Wasserstoff bei geringen Konzentrationen $c_H \ll 1$ H/M (Wasserstoffatome/Metallatome) zunächst innerhalb der α -Phase interstitiell gelöst wird. In dieser festen Lösung liegt eine ungeordnete Verteilung des Wasserstoffs im Gitter vor, ohne Änderung der Gitterstruktur. Der Wasserstoffgehalt steigt dann mit dem Wasserstoffpartialdruck bis zu einem kritischen Punkt A, ab dem es zu einer verstärkten Wechselwirkung zwischen den gelösten Wasserstoffatomen kommt und sich eine neue Phase aus Metallhydriden (β -Phase) bildet. Diese zeichnet sich durch eine geordnete Wasserstoffverteilung im Metallgitter aus. In dem dann vorliegenden Zweiphasenbereich können weitere Wasserstoffatome eingelagert werden ohne dass sich der umgebende Gleichgewichts-Wasserstoffpartialdruck erhöht. Dadurch entsteht im Phasendiagramm im Idealfall ein Plateau, dessen kennzeichnender Plateaudruck mit der Temperatur ansteigt. Punkt B beschreibt die vollständige Umwandlung in die hydridische β -Phase. Um nachfolgend eine weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Werkstoff zu erreichen, muss der umgebende Wasserstoffpartialdruck wieder deutlich ansteigen [61].

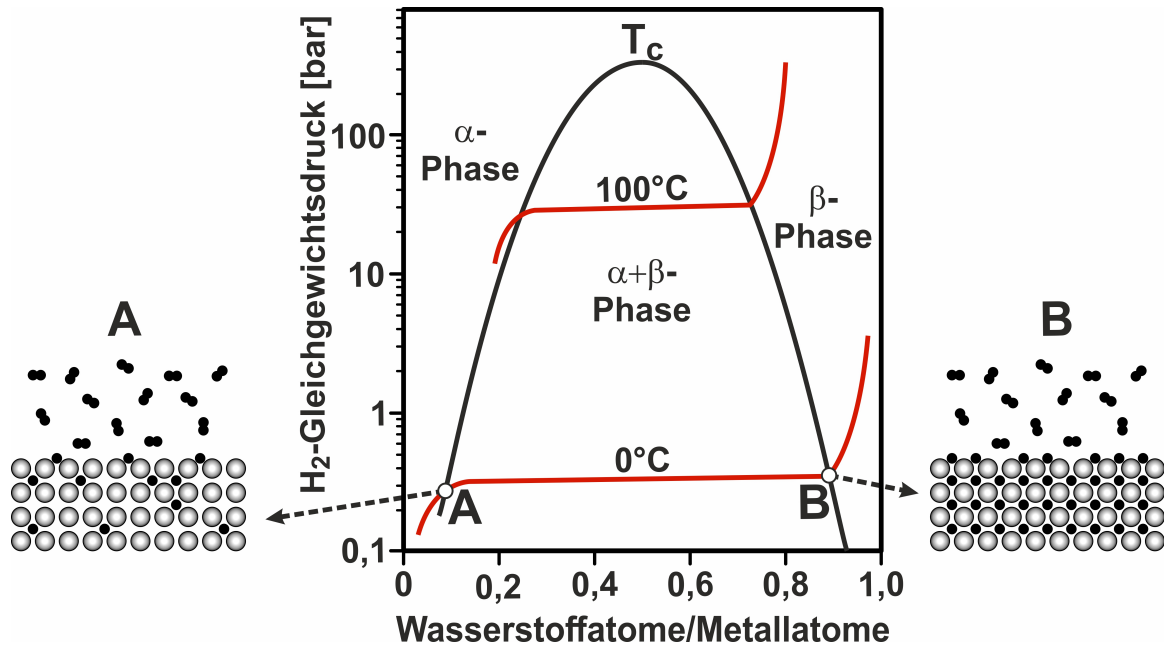


Abb. 2.15: Ideale Konzentrations-Druck-Isotherme (KDI) zum Phasenübergang α -Phase/ β -Phase bei der Hydridbildung in Metall [61]

2.3.2.3 Wasserstofffallen

Im gelösten Zustand oder bei der Hydridbildung werden Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätzen eingelagert. Energetisch bevorzugt ist jedoch meist die Belegung von Gitterstörstellen im Werkstoffgefüge, die somit Wasserstofffallen darstellen. Diese auch als Wasserstoffsinken oder -haftstellen bezeichneten Traps sind vor allem an Gitterfehlern, Korngrenzen oder inneren Phasengrenzflächen zu finden [48]. Die relative Lage der Energieniveaus von Gitterzwischenplätzen und Traps sind in Abb. 2.16 schematisch dargestellt. Um durch das ungestörte Metallgitter zu diffundieren, muss für einen Platzwechsel die Aktivierungsenergie ΔH_{diff} überwunden werden. Diese liegt für Stahl bei etwa $-4,2 \text{ kJ/mol H}$ [66], welches bereits bei Raumtemperatur erreicht wird. Befindet sich der Wasserstoff in direkter Nachbarschaft eines Traps, ist mit der Sattelpunktenergie ΔH_s eine geringere Energiebarriere als ΔH_{diff} zu überwinden, um von der Störstelle gebunden („getrappt“) zu werden. Um den getrappten Wasserstoff wieder zu aktivieren und in das ungestörte Metallgitter zu überführen, ist die Bindungsenergie ΔH_T aufzubringen.

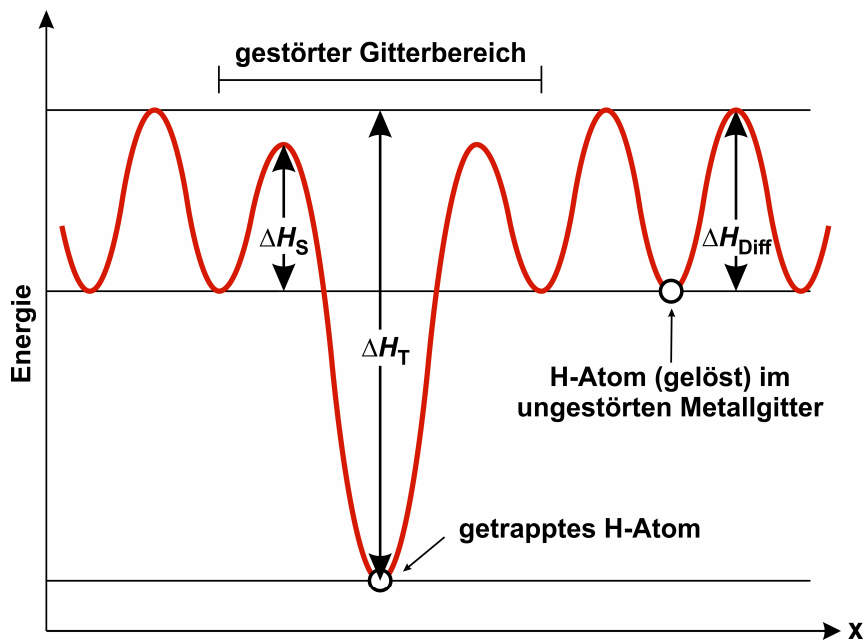


Abb. 2.16: Energieschema von Wasserstofftraps in Metallen [67]

ΔH_S : Sattelpunktenergie, ΔH_{Diff} : Aktivierungsenergie zur Diffusion,
 ΔH_T : Bindungsenergie des Traps

Je nach Bindungsenergie wird in flache und tiefe Traps unterschieden. Als flache Traps werden alle Gitterstörstellen mit der Bindungsenergie $|\Delta H_T| < 30 \text{ kJ/mol H}$ bezeichnet. Diese werden proportional zur Menge an interstitiell gelöstem Wasserstoff besetzt. Ihr Besetzungsgrad ist in der Regel gering. Hier ist der Wasserstoff reversibel gebunden und kann mit geringem Energieaufwand wieder mobilisiert werden. Der im Werkstoff als diffusibel anzusehende Wasserstoff setzt sich also aus dem gelösten und dem flach getrappten Wasserstoff zusammen. Als flache Traps dienen vor allem elastisch aufgeweitete Metallgitterbereiche in Spannungsfeldern, die z. B. in der Nähe von Versetzungen und Fremdatomen vorliegen. Tiefe Traps mit $|\Delta H_T| > 50 \text{ kJ/mol H}$ binden den Wasserstoff irreversibel und werden daher bei ausreichendem Wasserstoffangebot vollständig besetzt. Versetzungskerne, substituierte Hydridbildner, Korn- und Phasengrenzen wirken oft als tiefe Traps [48, 68].

2.3.3 Werkstoffschädigung durch Wasserstoff

Die Werkstoffschädigung durch wasserstoff-induzierte Korrosion kann durch unterschiedliche Mechanismen erfolgen. Auf der einen Seite können chemische Reaktionen ursächlich sein, wie die Hydridbildung bei z. B. Titan oder die Entkohlung

bei Temperaturen oberhalb 200 °C. Auf der anderen Seite können metallphysikalische Vorgänge zur Werkstoffschädigung führen. Hierbei werden vier grundsätzliche Modelle diskutiert, deren Mechanismen in Abb. 2.17 schematisch dargestellt sind:

1. Drucktheorie
2. Adsorptionstheorie
3. Versetzungstheorie (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity – „HELP“)
4. Dekohäsionstheorie (Hydrogen Enhanced Decohesion Embrittlement – „HEDE“)

Die Drucktheorie beschreibt die Rekombination von Wasserstoffatomen an inneren Oberflächen im Werkstoff wie z. B. Einschlüssen. Die Bildung von Wasserstoffgas führt aufgrund der entstehenden hohen Drücke zur Bildung von Rissen. Dieser Mechanismus führt zu Blasenbildung und zu „HIC“ (hydrogen induced cracking / Wasserstoffinduzierte Risskorrosion) [69].

Die Adsorptionstheorie versucht den Sprödbruch anhand der Oberflächenenergie oder der Bindungsenergie [70] der Gitteratome an der Rissspitze zu erklären, die durch Adsorption spezifischer Spezies herabgesetzt werden [71, 72]. Da wasserstoffinduzierte Bruchkeime allerdings nicht an der Oberfläche der Rissspitze, sondern in benachbarten spannungserhöhten Regionen entstehen, ist die Adsorptionstheorie in dieser Form nicht anwendbar.

Dieses Problem wird bei der Dekohäsionstheorie berücksichtigt, bei der neben der Herabsetzung der Bindungskräfte der Metallatome auch die hohen mechanischen Spannungen mit einbezogen werden, die aufgrund des mehrachsigen Spannungszustandes im Bereich vor der Rissspitze auftreten. Die Verringerung der Kohäsionskraft wird nach dieser Theorie darauf zurückgeführt, dass das vom Wasserstoff abgegebene Elektron an die nicht vollständig besetzten 3d-Schalen der Metallatome abgegeben wird und so ein höherer Energiezustand eingenommen wird, der letztlich zur Dekohäsion führt [73, 74].

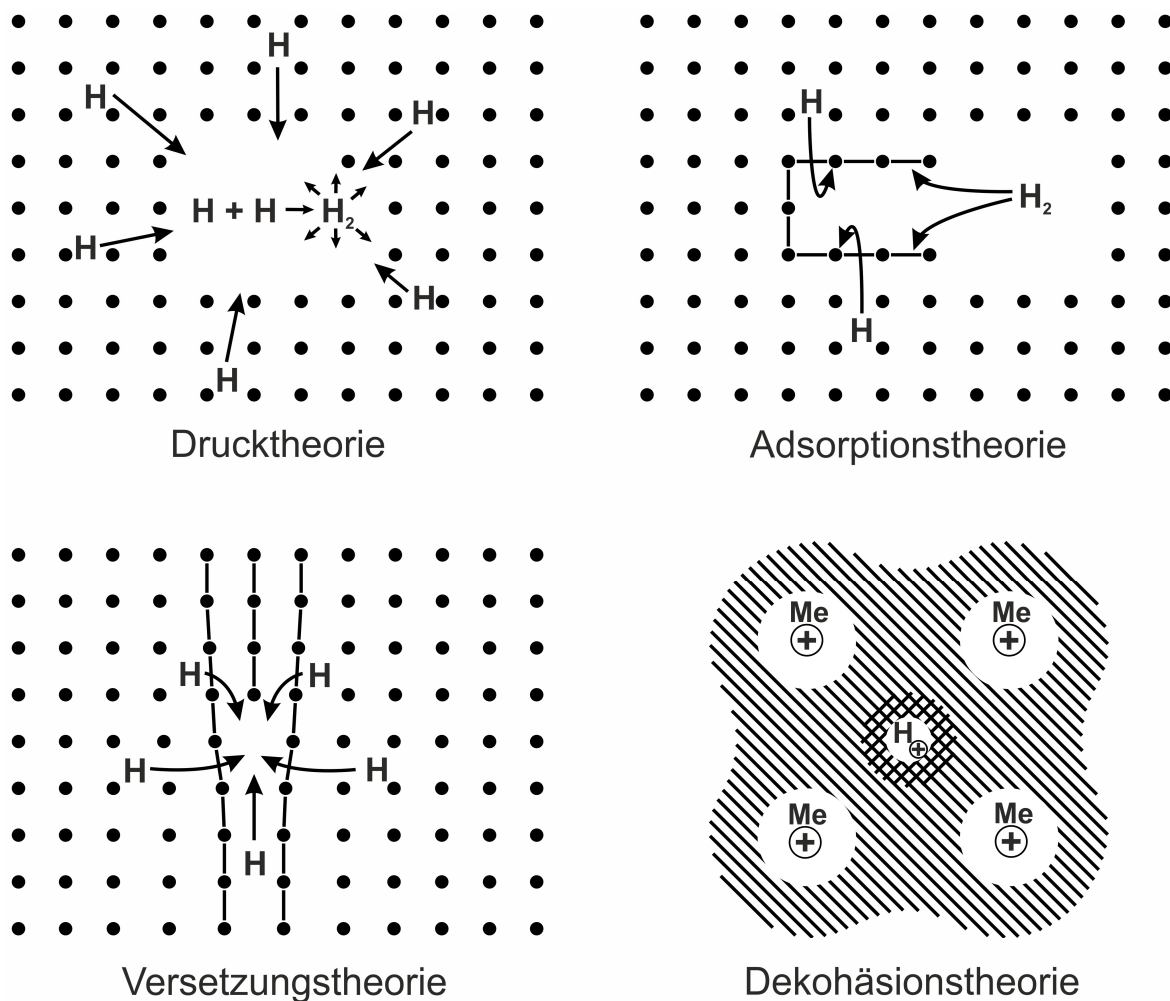


Abb. 2.17: Modelle für metallphysikalische Werkstoffschädigungen durch Wasserstoff [48]

Die Versetzungstheorie sieht die Wechselwirkung von absorbierten Wasserstoff mit Versetzungen im Metallgitter als Ursache der Wasserstoffversprödung. Die hiermit einhergehende Beeinflussung der Versetzungsbeweglichkeit und des Verformungsverhaltens des Werkstoffs führt demnach zur Begünstigung der Rissbildung. In der Literatur wird berichtet, dass die Versetzungsbeweglichkeit durch den Wasserstoff behindert [75, 76], aber auch erhöht werden kann [77]. Beides kann eine Versprödung des Werkstoffs verursachen.

Zur Erklärung der Wasserstoffversprödung werden nach dem derzeitigen Stand sowohl die Versetzungs- als auch die Dekohäsionstheorie herangezogen. Die Diffusibilität der Wasserstoffatome ist dabei stets Voraussetzung für die Wasserstoffinduzierte Rissbildung. Deswegen kann nur der mobile, also der gelöste und flach getrappte Wasserstoff zu dieser Art der Werkstoffschädigung führen. Tief getrappter

Wasserstoff kann dagegen nur bei sehr hohen Temperaturen aktiviert werden und hat daher auf die Rissbildung keinen relevanten Einfluss [78, 79].

Generell lässt sich sagen, dass die Anfälligkeit von Werkstoffen für Wasserstoffversprödung mit der Festigkeit ansteigt. Werkstoffschäden durch Rekombination von Wasserstoffatomen zu H_2 im Inneren des Werkstoffs treten dagegen vorzugsweise an weichen Werkstoffen auf. Beispiele hierfür sind z. B. die Blasenbildung in Oberflächennähe und SOHIC („stress-oriented hydrogen induced cracking“).

2.3.4 Vermeidung von Wasserstoffversprödung

Um Wasserstoffversprödung zu vermeiden, muss gewährleistet sein, dass die Konzentration an diffusiblem Wasserstoff eine werkstoffspezifische kritische Grenzkonzentration nicht überschreitet. Ist der Einsatz wasserstoffempfindlicher Werkstoffe wie z. B. höchstfestem Stahl geplant, so muss das durch die Herstellung oder den Einsatz bedingte Wasserstoffgefährdungspotential untersucht werden und einer kontinuierlichen Prozesskontrolle unterliegen.

Bei der galvanischen Beschichtung von wasserstoffempfindlichen Werkstoffen kann die Wasserstoffbelastung minimiert werden, indem der Abscheideprozess hinsichtlich des Wasserstoffeintrags optimiert wird und der Werkstoff im Anschluss an die Beschichtung einer Ausgaswärmebehandlung (in der industriellen Praxis oft $\sim 200^\circ\text{C}$) unterzogen wird, um den eingedrungenen Wasserstoff soweit wie möglich wieder auszutreiben. Die Art und Struktur des Metallüberzugs haben hierbei entscheidenden Einfluss auf die Wasserstoffeffusibilität [80].

2.3.5 Messung des Wasserstoffgehalts im Werkstoff

Bei der Messung des Wasserstoffgehalts wird unterschieden zwischen Gesamtwasserstoff und diffusiblem Wasserstoff. Für die Gefährdung durch Wasserstoffversprödung ist der Gesamtwasserstoffgehalt, der z. B. mittels Schmelzextraktion gemessen wird, unerheblich. Hierbei wird auch tief getrappter und chemisch gebundener Wasserstoff erfasst, der unter den Einsatzbedingungen höchstfester

Stähle nicht mobilisierbar ist und daher nicht zur Versprödung des Werkstoffs beitragen kann.

Für die Ermittlung des diffusiblen Wasserstoffs wird zumeist Heißextraktion, Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) oder Hydrogen Collecting Analysis (HCA) eingesetzt. Bei der Heißextraktion und der TDS wird die Probe wärmebehandelt und der effundierende Wasserstoff über ein Trägergas einem Wasserstoffanalysator zugeführt. Im Gegensatz zur Heißextraktion wird die Ausgastemperatur bei der TDS nicht konstant gehalten, sondern langsam erhöht. Hierbei ergeben sich Signalpeaks im Messverlauf, die sich durch die unterschiedlichen Bindungsenergien der verschiedenen Arten von Wasserstofftraps ergeben.

Für die vorliegende Arbeit wurde jedoch das HCA-Verfahren verwendet, bei dem die Wasserstoffausgasung und die Messung entkoppelt sind. Zunächst wird der während der Wärmebehandlung effundierende Wasserstoff gesammelt und die gesamte Menge anschließend in einem zweiten Schritt analysiert. Diese Methodik ermöglicht eine genauere Ermittlung der Wasserstoffkonzentration. Das Verfahren wird in Kapitel 3.6 (S. 57 ff.) näher beschrieben.

2.4 Galvanische Überzüge auf höchstfesten Vergütungsstählen

Im Automobil- und Luftfahrtsektor werden zur Gewichtsreduzierung Werkstoffe mit immer höheren Festigkeiten eingesetzt. So werden z. B. Bauteile für Flugzeugfahrwerke oft aus höchstfesten Vergütungsstählen gefertigt. Als höchstfest werden Stähle mit einer Streckgrenze oberhalb von 1200 MPa bezeichnet. Da diese Vergütungsstähle im Allgemeinen anfällig für Korrosion sind, werden sie häufig mit Schichtsystemen versehen, die den Kontakt zum Korrosionsmedium weitestgehend verhindern und im Fall einer Überzugsverletzung als Opferanode wirken. Hierzu wird üblicherweise ein galvanischer Metallüberzug abgeschieden, der anschließend mit einer organischen Beschichtung versiegelt wird.

In der Vergangenheit hat sich Cadmium aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften als oft eingesetztes Überzugsmetall etabliert. Bei der Abscheidung von herkömmlichen Glanz-Cadmium-Überzügen neigen höchstfeste Werkstoffe jedoch stark zu Wasserstoffversprödung. Daher wurde für dieses Anwendungsgebiet mit dem sogenannten LHE-Cadmium (LHE: „low hydrogen embrittlement“) ein spezielles als wasserstoffarm beschriebenes Verfahren [81] entwickelt, das seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt wird.

Aufgrund der bereits erwähnten Toxizität sollen Cadmiumüberzüge nach Möglichkeit durch geeignete Alternativen ersetzt werden. Die vielversprechendste Alternative stellt dabei galvanisch abgeschiedenes ZnNi dar. Da jedoch auch dieser galvanische Prozess von Wasserstoffbildung begleitet wird, besteht hier ebenfalls die Gefahr der Wasserstoffversprödung höchstfester Stähle, so dass hier geeignete Verfahren entwickelt werden müssen.

3 Experimentelles

3.1 Werkstoff

Die Untersuchungen zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung wurden am Stahl 300M (UNS K44220) durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einen niedriglegierten, höchstfesten Vergütungsstahl, der aufgrund seiner Eigenschaften vorwiegend im Luftfahrtbereich eingesetzt wird. Die chemische Zusammensetzung ist in Tab. 3.1 aufgeführt. Die Zugfestigkeit R_m lag im vergüteten Zustand zwischen 1930 und 2070 MPa. Die REM-Aufnahme in Abb. 3.1 zeigt das homogene Gefüge des Werkstoffs.

Tab. 3.1: Chemische Zusammensetzung des Werkstoffs 300M

%	C	Mn	Si	P	S	P+S
Min	0,40	0,60	1,45	0,000	0,000	0,000
Max	0,43	0,90	1,80	0,010	0,005	0,012
%	Al	Cr	Ni	Mo	V	Cu
Min	0,00	0,70	1,65	0,30	0,05	0,00
Max	0,05	0,95	2,00	0,50	0,10	0,20

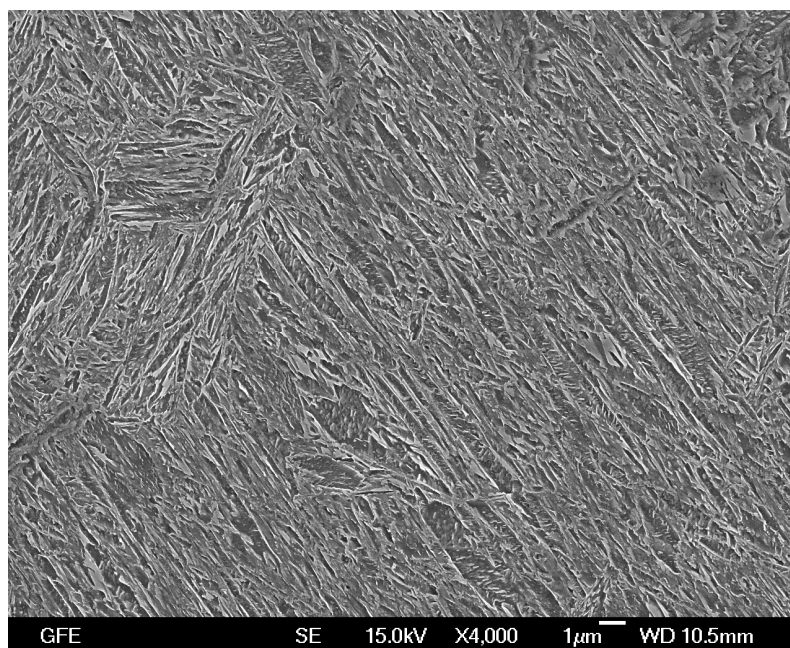


Abb. 3.1: Gefüge des Werkstoffs 300M (REM)

3.2 ZnNi-Elektrolyt und untersuchte Beschichtungsparameter

Für die Optimierung des ZnNi-Abscheideprozesses wurde ein kommerzieller alkalischer ZnNi-Elektrolyt des Projektpartners Hillebrand Chemicals GmbH, Wickede/Ruhr, verwendet, der bei den Verfahren GC CORE 350 (Nickel-Anoden) und GC CORE 300 (Membrananoden [82]) eingesetzt wird. Diese Bäder wurden standardmäßig so eingestellt, dass eine Nickeleinbaurrate von 12 – 15 % im Überzug erreicht wurde. Die Abscheidungstemperatur lag bei 30 ± 2 °C. Der für Optimierungsuntersuchungen verwendete Elektrolyt wurde nicht aus Produktionsbädern entnommen, sondern eigens für das Forschungsprojekt als Versuchsbad angesetzt.

Für die Prozessoptimierung wurde der Einfluss von

- Baddurchsatz,
- Glanzbildner,
- Trennung des Anoden- und Kathodenraumes (Membranverfahren),
- Abscheidestromdichte und
- Strahlvorbehandlung

auf das Versprödungsverhalten des Werkstoffs untersucht.

Die Sollüberzugsdicke betrug 10 – 15 μm . Die hierzu notwendige Beschichtungszeit war von den Abscheideparametern abhängig und wurde jeweils vor der Prüfkörperbeschichtung an Dummy-Proben ermittelt.

Baddurchsatz

Es wurden Probenbeschichtungen mit frisch eingefahrenen Badneuansatz (Durchsatz 2 Ah/l) und mit steigendem Baddurchsätzen bis zu einigen 100 Ah/l durchgeführt. Die Alterung der Versuchsbäder wurde künstlich durch Beschichtung von Dummy-Blechen bei 2 A/dm² herbeigeführt.

Glanzbildner

Die dem Forschungsprojekt zugrundeliegenden ZnNi-Abscheideverfahren GC CORE 300 und GC CORE 350 beinhalten die Verwendung eines Glanzbildners

(GC CORE 352). Für die Prozessoptimierung wurde untersucht, welchen Einfluss die Abwesenheit des Glanzbildners auf den Wasserstoffeintrag in den Stahl hat.

Trennung des Anoden- und Kathodenraums

Die ZnNi-Abscheidung wurde zum einen ohne Trennung, zum anderen mit Trennung von Anoden- und Kathodenraum durchgeführt, um einen möglichen Einfluss von im Anodenraum entstehenden Zersetzungsprodukten organischer Badbestandteile auf die Wasserstoffaufnahme des Werkstoffs festzustellen. Beim Verfahren mit ungetrenntem Elektrodenräumen (GC CORE 350) wurden Nickel-Anoden eingesetzt. Die Abtrennung des Anodenraumes beim Verfahren GC CORE 300 erfolgte mit einer Kationenaustauschmembran aus einem perfluorierten Polymer [82]. Als Anolyt wird hier in der Regel Schwefel- oder Phosphorsäure verwendet. Da die Anode hierdurch nicht mehr in Kontakt mit dem alkalischen ZnNi-Elektrolyten steht, kann als Anodenmaterial z. B. platinisiertes Titan eingesetzt werden.

Abscheidestromdichte

Die Abscheidestromdichte wurde im Bereich 1 – 10 A/dm² untersucht.

Strahlvorbehandlung

Es wurde untersucht, ob eine Strahlvorbehandlung der Werkstoffoberfläche zu einer veränderten Wasserstoffgefährdung im Vergleich zu einer ungestrahlten Probenoberfläche führt. Als Strahlmittel wurde Edelkorund mit Körnungsgrad F 180 verwendet.

3.3 Zeitstandversuche

3.3.1 Prüfmethode

Zum Nachweis von Wasserstoffversprödung wurden in der vorliegenden Arbeit Zeitstandversuche an Kerbzugproben nach der Norm ASTM F519 [83] durchgeführt. Die Kerbzugfestigkeit R_{mk} der Proben lag bei etwa 2800 MPa. Entsprechend der Norm wurden vier gleichartige Kerbzugproben galvanisch beschichtet und somit auch mit Wasserstoff beladen. Die normgerechten Probenabmessungen sind in Abb. 3.2 dargestellt. Um eine eventuelle Versprödung des Werkstoffs nachzuweisen, wurden alle Proben mit einer Zugspannung beaufschlagt, die 75 % der Kerbzugfestigkeit entspricht. Abweichend von der Norm galt der Test in dieser Arbeit nur dann als bestanden, wenn alle Proben 200 Stunden gehalten hatten.

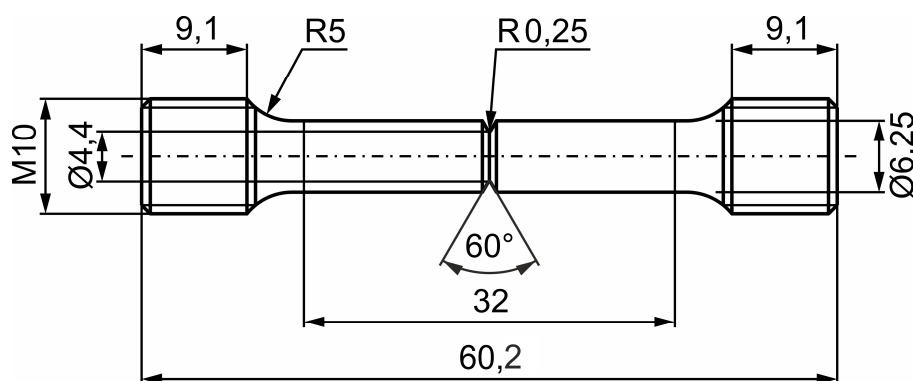


Abb. 3.2: Abmessungen der Kerbzugproben für den Versprödungstest

3.3.2 Proben

Die Zeitstandversuche wurden an gekerbten Rundzugproben aus dem Werkstoff 300M durchgeführt (Abb. 3.3), deren Abmessungen im Wesentlichen den Vorgaben der Norm ASTM F519 entsprechen. Die galvanischen Überzüge wurden in den kooperierenden Galvanikbetrieben (Liebherr-Aerospace Lindenberg GmbH, Lindenberg, Allgäu; Hillebrand Chemicals GmbH, Wickede/Ruhr) appliziert und direkt im Anschluss einer Wärmebehandlung zur Wasserstoffausgasung unterzogen. Die beschichteten Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung im Anlieferungszustand auf Wasserstoffversprödung getestet.

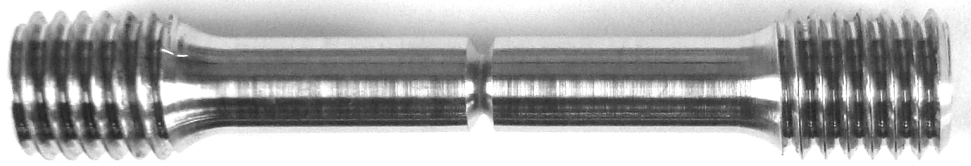


Abb. 3.3: Kerbzugprobe (hier unbeschichtet)

3.3.3 Prüfvorrichtung

Abb. 3.4 zeigt die Prüfstände für die Zeitstandversuche. Die integrierten Stahlfedern übertragen im gestauchten Zustand die Prüfkraft auf die Proben. Die Probenhalterung ist am unteren Ende in einer Kraftmessdose verankert, die die anliegende Zugspannung als elektrisches Spannungssignal ausgibt. Zur digitalen Erfassung und Aufzeichnung wurde ein PC mit Datenlogger (Pico Technology Ltd., UK, Typ ADC-20) verwendet.

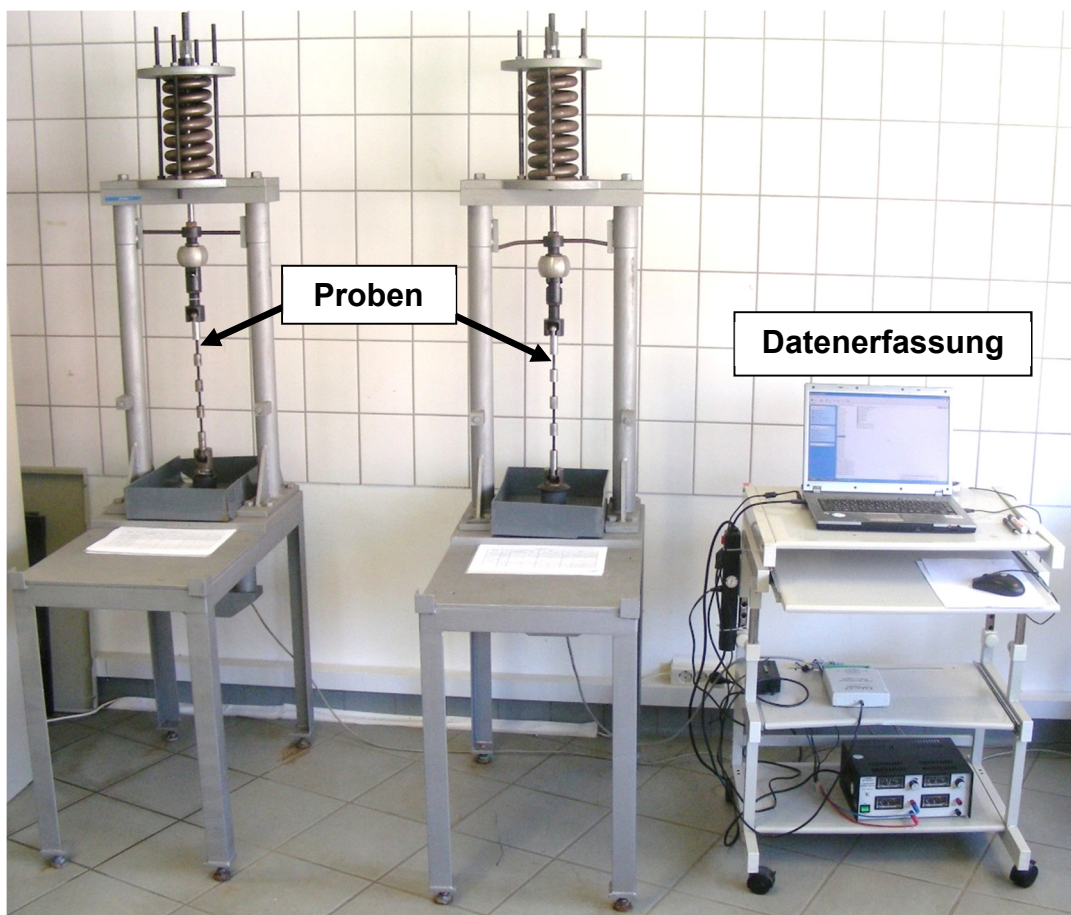


Abb. 3.4: Prüfstand für die Zeitstandversuche mit Datenaufzeichnung

3.3.4 Versuchsdurchführung und -auswertung

Vor jedem Zeitstandversuch wurden die Prüfstände mit einem Präzisions-Kraftsensor (A.S.T. GmbH, Typ KAP-S/50kN) kalibriert. Zur kontinuierlichen Überwachung und Dokumentation wurde die Zugkraft mit dem Datenlogger digitalisiert und mittels Computer aufgezeichnet.

Bei den Zeitstandversuchen wurde je Prüfstand ein Probensatz aus vier gleichartigen Kerbzugproben getestet. Diese wurden im Anlieferungszustand übereinander in die Halterungen eingeschraubt und nach Kalibrierung der Messeinheit für eine Haltedauer von mindestens 200 Stunden in der Zugmaschine eingespannt (Abb. 3.5). Der gesamte Verlauf der Zugkraft sowie die Umgebungstemperatur und die relative Luftfeuchtigkeit wurden aufgezeichnet. Nach dem Reißen einer Probe wurden die restlichen Proben erneut eingespannt und der Versuch fortgesetzt. Die Proben wurden vor und nach der Prüfung fotografiert.

Abweichend von der Norm ASTM F519 galt der Versprödungstest bereits nach Bruch der ersten Kerbzugprobe vor Ablauf der 200 Stunden als nicht bestanden. Für die statistische Auswertung wurde das Testen der übrigen Proben jedoch fortgesetzt.

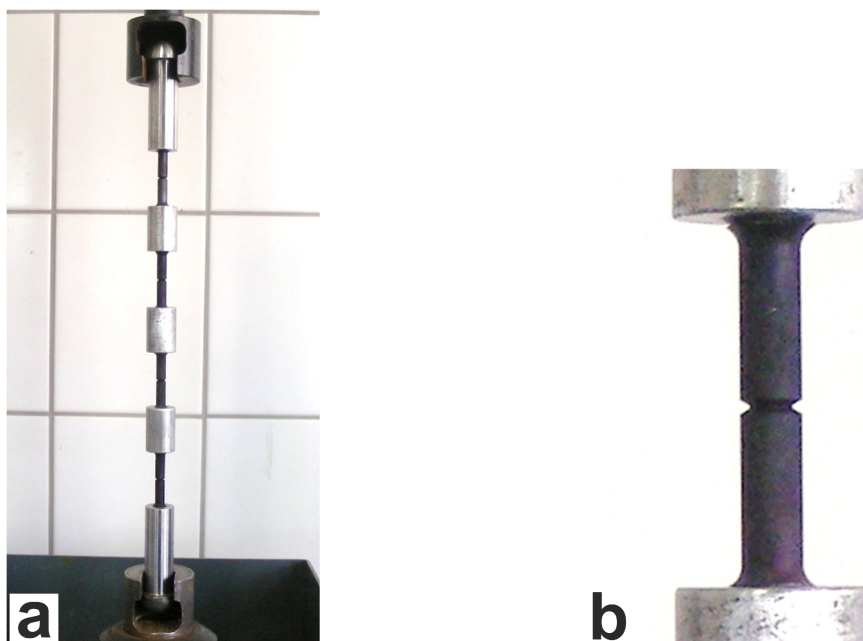


Abb. 3.5: Kerbzugproben im Prüfstand

a: Probensatz in Reihe eingespannt; **b:** Einzelprobe

3.4 Wasserstoffpermeationsversuche

Die elektrochemisch kontrollierte Wasserstoffpermeation nach dem Devanathan-Stachurski-Prinzip [84, 85] ist ein viel angewandtes Untersuchungsverfahren zur Ermittlung der Neigung eines Werkstoffs, unter gegebenen Umgebungsbedingungen Wasserstoff aufzunehmen. Alternativ können auch gasvolumetrische, massenspektroskopische und gaschromatographische Methoden oder die Messung des Wasserstoffdrucks in einer gasdicht verschlossenen Effusionskammer zur Ermittlung der Permeationsrate eingesetzt werden [86].

3.4.1 Messprinzip

Die für die elektrochemische Messmethode übliche Doppelzelle wurde ersetzt durch eine speziell entwickelte Tauchzelle, die für die galvanische Abscheidung in den Beschichtungselektrolyten eingetaucht wird (Abb. 3.6).

Die Tauchzelle enthält 0,1M NaOH. Am unteren Ende der Zelle wird eine dünne Metallmembran aus dem zu untersuchenden Werkstoff verschraubt, die mit dem inneren und äußeren Medium in Kontakt steht. Nach Beginn der galvanischen Abscheidung bildet sich Wasserstoff auf der außenliegenden Membranseite. Kommt es zur Rekombination und zur Gasblasenentwicklung, wird das entstehende Gasvolumen durch Auffangen der Blasen in einer Bürette ermittelt. Der Teil des Wasserstoffs, der in den Werkstoff eindringt, permeiert durch die Membran und wird auf der anderen Seite durch anodische Polarisation (+250 mV_H) oxidiert. Der hierbei resultierende Oxidationsstrom wird registriert und ist ein direktes Maß für die ablaufende Wasserstoffpermeation. Im Folgenden wird daher der Begriff Permeationsstrom verwendet. Eine typische Permeationsstromkurve einer In-situ-Messung während der galvanischen Überzugsabscheidung ist in Abb. 3.7 dargestellt.

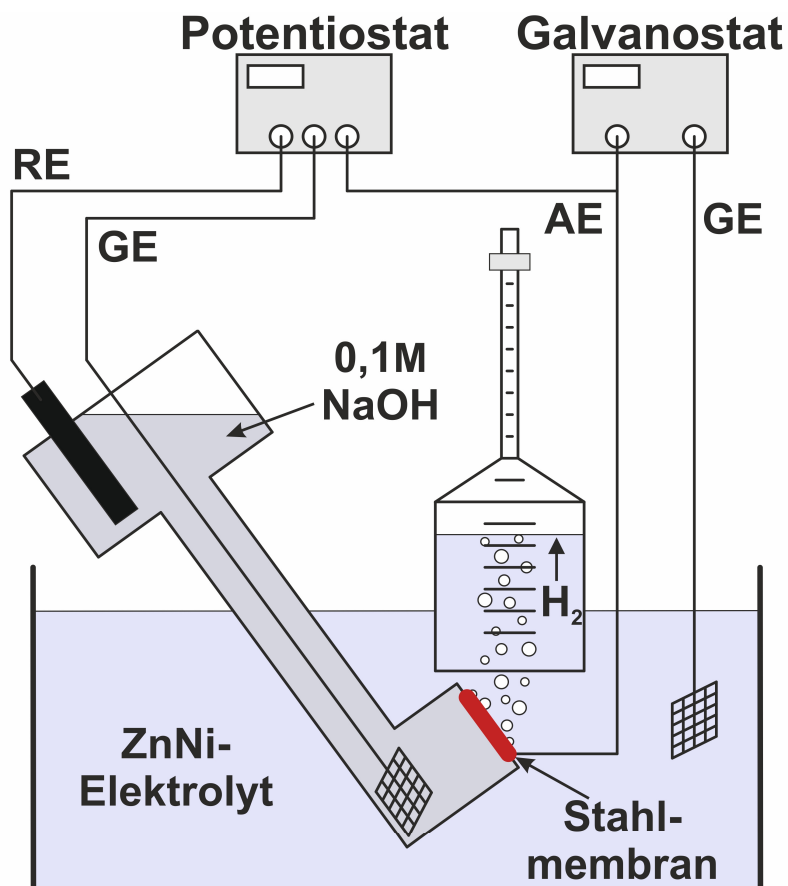


Abb. 3.6: Messanordnung mit Tauchzelle zur elektrochemischen Bestimmung der Wasserstoffpermeationsrate nach dem Devanathan-Stachurski-Prinzip
 AE: Arbeitselektrode; GE: Gegenelektrode; RE: Referenzelektrode

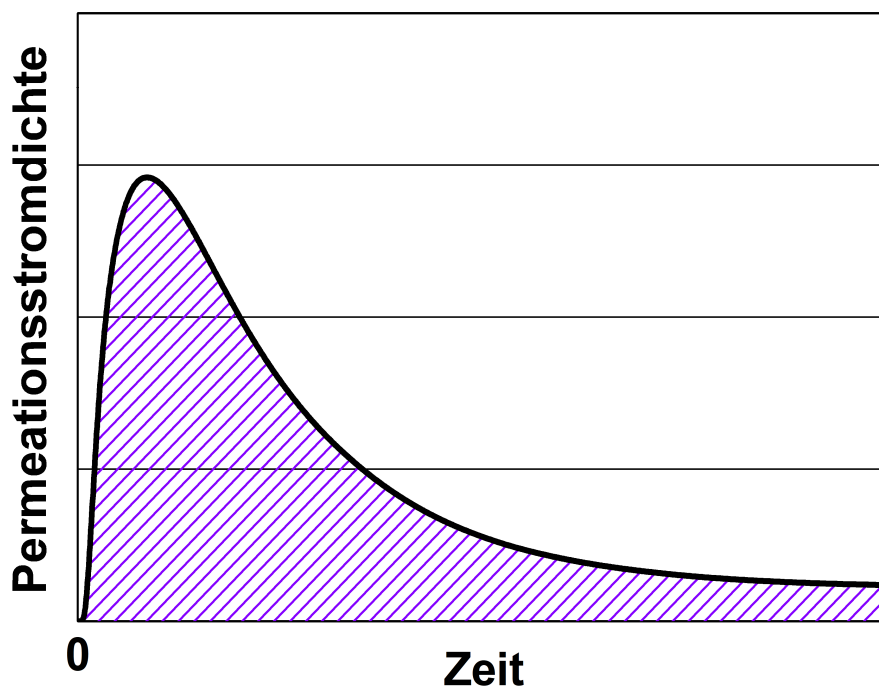


Abb. 3.7: Exemplarische Wasserstoffpermeationsstromkurve

3.4.2 Proben und Probenvorbehandlung

Für die Wasserstoffpermeationsversuche wurden dünne 300M-Membranen mit einer Dicke von 100 μm verwendet. Als Ausgangsmaterial dienten Rundstäbe mit einem Durchmesser von 28 mm (Abb. 3.8). Zur Herstellung der Membranen wurden Ronden mittels Drahterosion abgetrennt. Um die Solldicke zu erreichen und gleichzeitig die wärmebeeinflusste Randzone zu entfernen, wurden die Ronden nach dem Erodieren mittels Nassschleifen nachbearbeitet. Abb. 3.9 zeigt eine Membran im Anlieferungszustand.

Ein Teil der Membranen wurde einer Strahlvorbehandlung unterzogen, um den Einfluss dieser an sich technisch üblichen Oberflächenvorbehandlung auf das Wasserstoffgefährdungspotential zu ermitteln. Das Strahlen erfolgte mit Edelkorund mit der Körnung F 180 (53 – 90 μm).

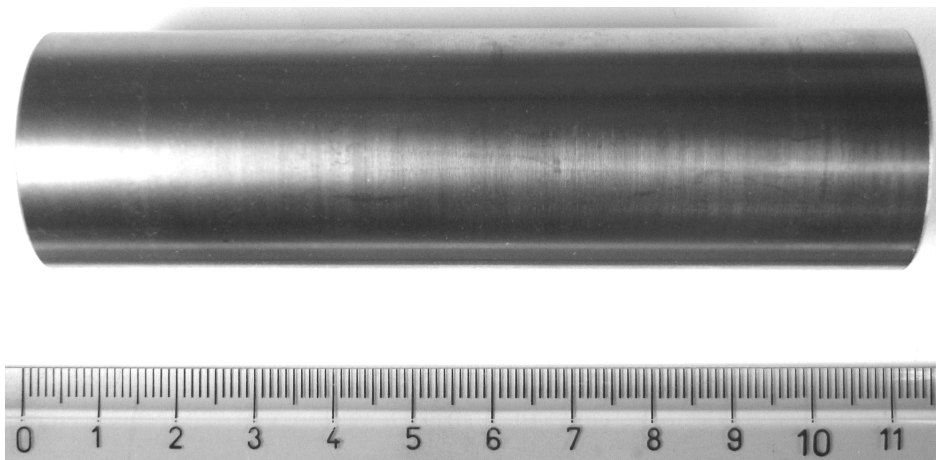


Abb. 3.8: 300M-Rundstab

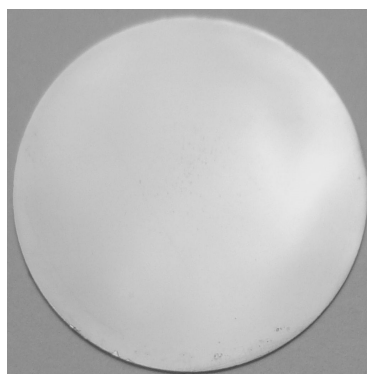


Abb. 3.9: 300M-Stahlmembran im Anlieferungszustand (\varnothing 28 mm, 100 μm Dicke)

Nach Herstellung der Membranen wurden diese zunächst einer fünfminütigen alkalischen Entfettung bei 60 °C unterzogen (Reinigungsbad: 30 g/l Henkel Ridoline 1250 + 6 g/l Henkel Ridosol 1561). Zusätzlich wurde eine Lösemittelreinigung durchgeführt, um jegliche Oberflächenverunreinigung auszuschließen. Hierbei wurden die Proben im Ultraschallbad nacheinander in Petrolether, Aceton und Methanol gereinigt (jeweils 5 Minuten) und mit ölfreier Druckluft getrocknet.

Die Wasserstoffaustrittsseite der Probe wurde für die Permeationsmessungen mit Palladium beschichtet. Hierzu wurden die Membranen zunächst einseitig mit Abdecklack (Turco Form Mask 522) versehen und nach einer mindestens 24-stündigen Trocknungszeit palladiniert [87]. Die 20-minütige Palladiumabscheidung erfolgte bei einer Abscheidestromdichte von 0,25 A/dm² und einer Badtemperatur von 60 °C. Die Badzusammensetzung ist in Tab. 3.2 aufgeführt. Der resultierende Palladiumüberzug hatte eine Dicke von etwa 1,5 µm. Um eine hierdurch entstehende Vorbelastung mit diffusiblem Wasserstoff zu vermeiden, wurde nach der Entfernung des Abdecklacks eine 24-stündige Ausgaswärmebehandlung bei 190 °C durchgeführt.

Tab. 3.2: Zusammensetzung Palladinierungsbad [87]

Substanz	Konzentration [g/l]
Na ₃ PO ₄ · 12 H ₂ O	240
PdCl ₂	5
(NH ₄) ₃ PO ₄ · 3 H ₂ O	55
Benzoessäure	3,5

Da bei den ersten Messungen des Öfteren Haftungsprobleme des ZnNi-Überzugs auftraten, wurde die Oberfläche vor der Abscheidung geringfügig mit Schleifpapier angeraut, um die mechanische Haftung zu erhöhen. Bei Proben ohne Strahlvorbehandlung wurde hierzu eine Körnung von 2500 und bei gestrahlten Probenoberflächen eine Körnung von 4000 verwendet.

3.4.3 Permeationsmessanlage

Der Messaufbau gliederte sich in Beschichtungsanlage, Permeationsmessvorrichtung und Datenerfassung. Abb. 3.10 zeigt den gesamten Messaufbau.

Sämtliche Metallabscheidungen wurden galvanostatisch durchgeführt. Ein mittels zwischengeschaltetem Widerstand galvanostatisch operierender Potentiostat (Wenking LT-78) sorgte dabei für einen konstanten Abscheidestrom. Als Gegenelektrode diente ein Palladiumstab (Oberfläche ca. 20 cm²). Um während der Abscheidung eine konstante Badtemperatur zu gewährleisten, wurde die Elektrolytwanne in ein temperiertes Wasserbad gestellt.

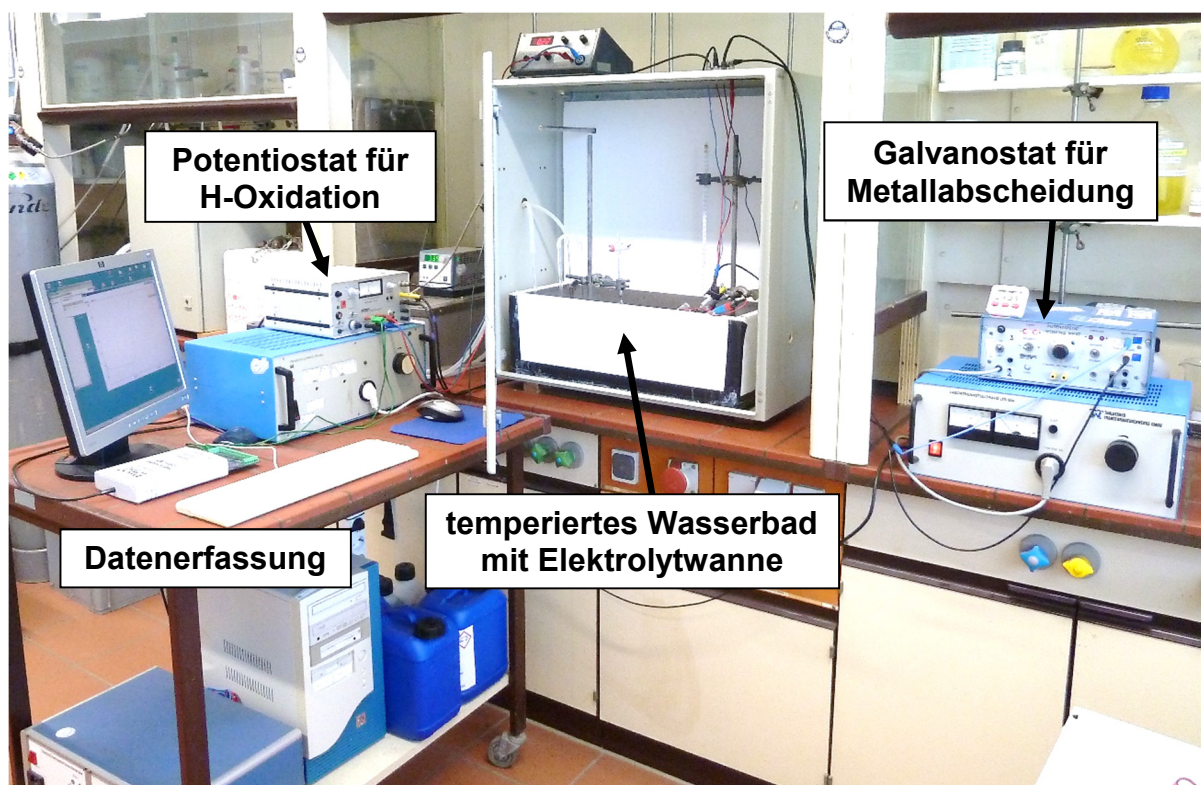


Abb. 3.10: Versuchsanlage zur Messung der Wasserstoffpermeation

Zur Oxidation der durch die Stahlmembran permeierenden Wasserstoffatome wurde die palladierte Membranseite potentiostatisch auf +250 mV_H polarisiert. Hierzu wurde ein zweiter Potentiostat (Wenking TG 97) eingesetzt. Für den Drei-Elektroden-Aufbau innerhalb der Tauchzelle wurde eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode und eine Gegenelektrode aus Platinfolie verwendet (Oberfläche ca. 2 cm²).

Die Tauchzelle ist eine längliche Glasapparatur, an deren unteren Ende die Stahlmembran mithilfe einer offenen Schraubkappe (GL 32) dichtend eingespannt wird (Abb. 3.11, 3.12). Die galvanische Beschichtung findet auf der nach außen gerichteten Oberfläche der Stahlmembran statt. An der nach innen gerichteten palladinierten Oberfläche erfolgt die elektrochemische Oxidation der permeierten Wasserstoffatome. Die Platin-Gegenelektrode (Abb. 3.13) befindet sich bei der zusammengebauten Zelle in unmittelbarer Nähe der Stahlmembran. Die elektrische Ableitung erfolgt über einen Draht, der durch ein schmales Glasrohr durch die Tauchzelle nach oben geführt wird. Die Bezugselektrode ist im oberen Teil der Zelle positioniert (Abb. 3.14). Für die Messung wird die Tauchzelle mit 0,1M NaOH befüllt.

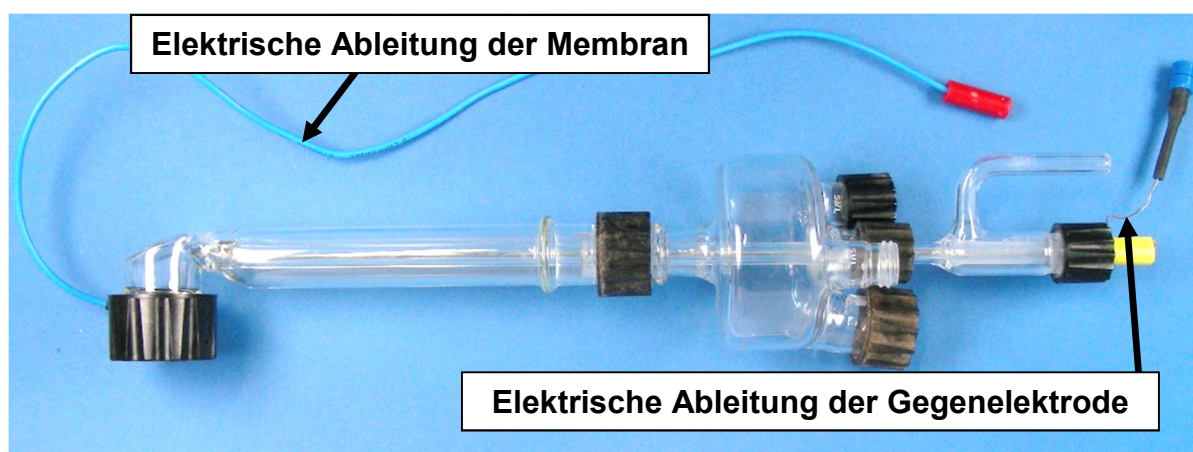


Abb. 3.11: Wasserstoffpermeationstauchzelle



Abb. 3.12: In Tauchzelle eingespannte
Stahlmembran

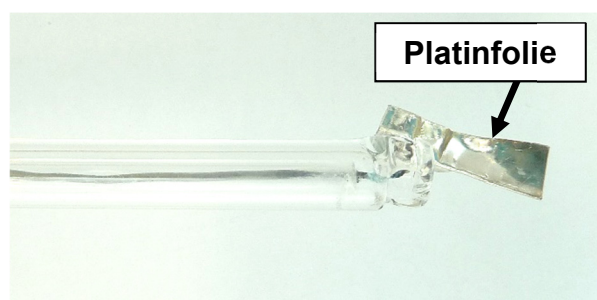


Abb. 3.13: Platinfolie als Gegenelektrode
innerhalb der Tauchzelle

Die aus der Wasserstoffoxidation resultierenden Oxidationsströme wurden durch Anbindung eines Datenloggers (Pico Technology Ltd., UK, Typ ADC-20) an den Potentiostaten digital erfasst und mit einem PC während der Abscheidung aufgezeichnet. Um jegliche elektrische Störung bei der Polarisation zu vermeiden, wurden beide Potentiostaten über jeweils einen Regel-Trennstelltransformator (Thalheimer Transformatorenwerke GmbH, Typ LTS 605) mit Strom versorgt. Die Metallabscheidung erfolgte in einem Faraday'schen Käfig.

Um den bei der Metallabscheidung gebildeten gasförmigen Wasserstoff zu quantifizieren, wurde eine Bürette mit Auffangtrichter direkt über der Membran angebracht (Abb. 3.14, 3.15) und vor Versuchsbeginn mit Elektrolytlösung befüllt.

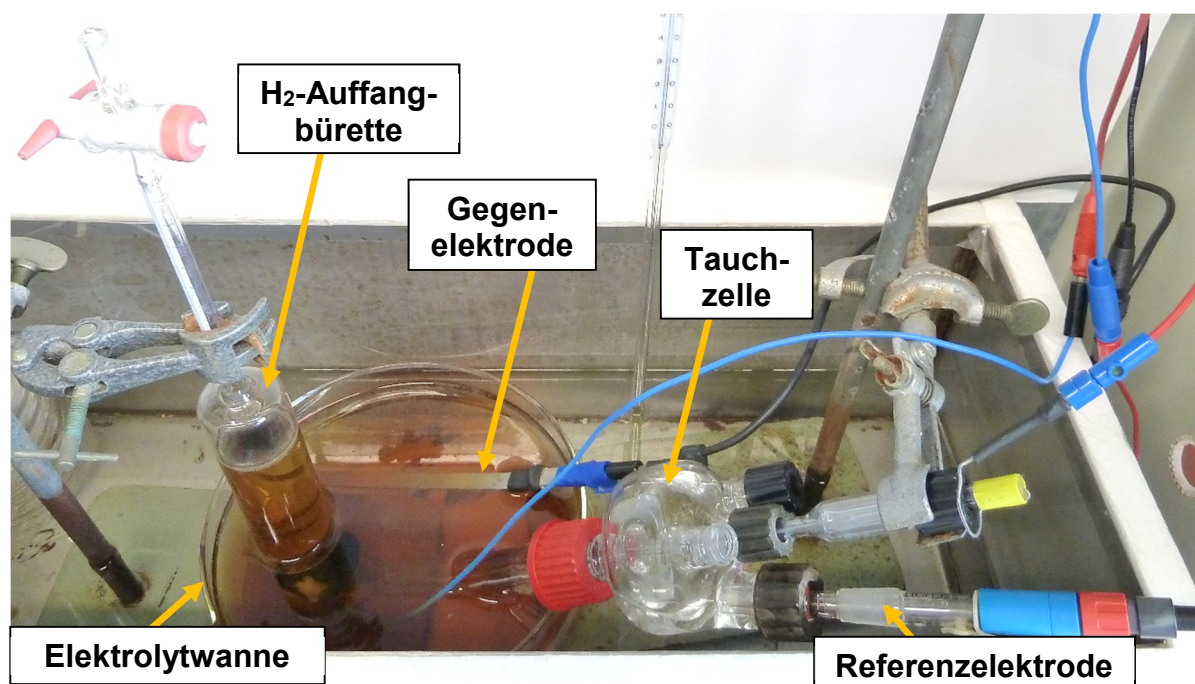


Abb. 3.14: Temperiertes Wasserbad mit Elektrolytwanne

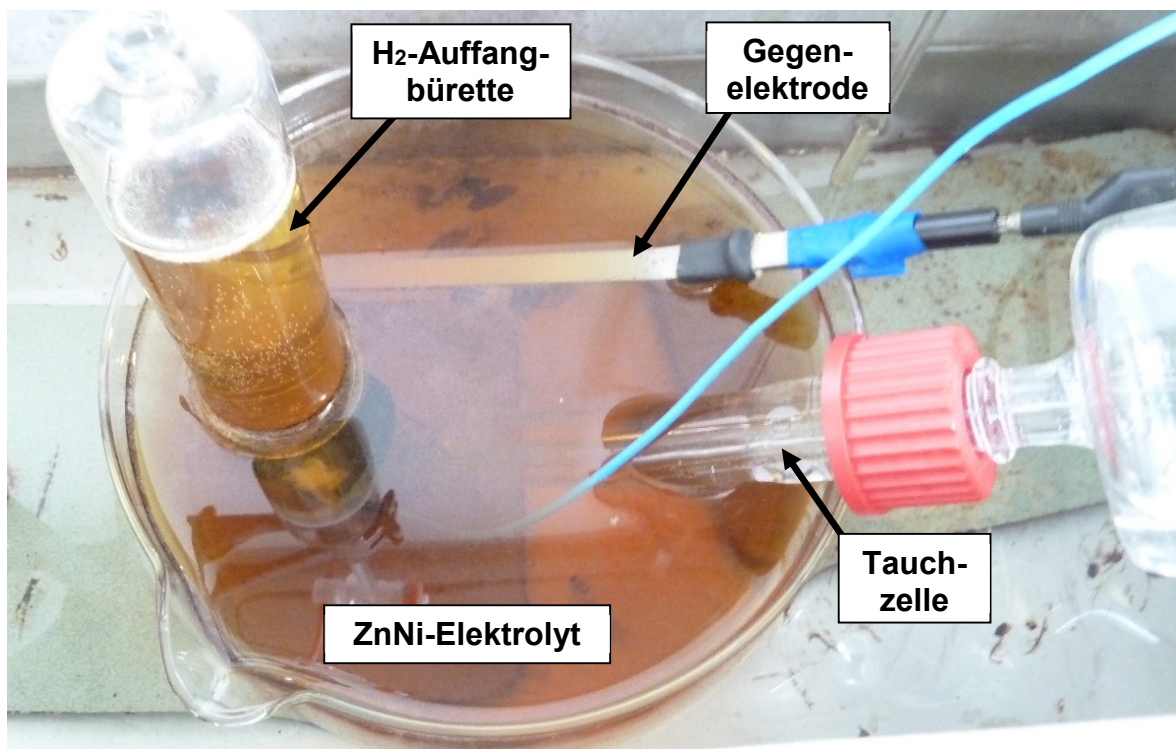


Abb. 3.15: Versuchsanordnung im temperierten Wasserbad

3.4.4 Durchführung der Permeationsmessungen

Bei jeder Zugprobenbeschichtung bei den kooperierenden Galvanikbetrieben wurde eine Probe des ZnNi-Bades abgefüllt und für die zeitnah durchgeführten Permeationsmessungen bereitgestellt. Das für die Messungen benötigte Elektrolytvolumen (ca. 2l) wurde der jeweiligen Badprobe entnommen und auf Prozesstemperatur gebracht. Für Wiederholungsmessungen wurde stets ein Elektrolytaustausch durchgeführt.

Die zu beschichtende Stahlmembran wurde in die Tauchzelle eingespannt und diese mit 0,1M Natronlauge befüllt. Die Referenzelektrode wurde in die Zelle eingeführt und alle elektrischen Anschlüsse mit den beiden Potentiostaten verbunden. Anschließend wurde die Polarisation der Stahlmembran auf +250 mV_H und die Aufzeichnung des Strommesssignals gestartet. Dann wurde bis zur Einstellung eines möglichst konstanten Ruhestroms unterhalb 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ gewartet.

Unmittelbar vor dem Start einer Permeationsmessung wurde die Außenseite der in der Tauchzelle eingebauten Membran in 4%iger Schwefelsäure dekapiert, bis erste

Gasblasen auf der Oberfläche zu erkennen waren (ca. 10 s). Anschließend wurde 10–15 s mit deionisiertem Wasser gespült, bevor die Tauchzelle in das ZnNi-Elektrolytbad eingetaucht und mit der Membran direkt unterhalb der Bürette befestigt wurde.

Die Beschichtung wurde durch Anschalten der galvanostatischen Polarisation gestartet. Nach Ende der jeweiligen Abscheidungszeit wurde die Polarisation beendet und die Messdaten abgespeichert.

Die beschichtete Membran wurde ausgebaut und gründlich mit deionisiertem Wasser gespült. Damit die Proben exakt die gleiche Behandlung erfahren wie die Kerbzugproben, folgte anschließend folgte eine 24-stündige Wärmebehandlung bei 190 °C. Die hierdurch erreichte Wasserstoffausgasung dient jedoch bei den Stahlmembranen im Gegensatz zu den Kerbzugproben nur der vollständigen Trocknung des Überzugs. Abb. 3.16 zeigt exemplarisch eine ZnNi-beschichtete Membran nach der Permeationsmessung.

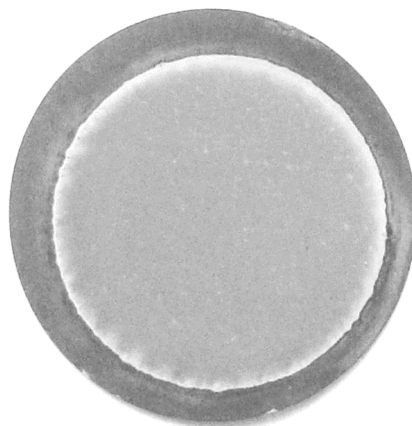


Abb. 3.16: 300M-Stahlmembran nach der ZnNi-Abscheidung

3.4.5 Auswertung

Anhand der Daten aus den In-situ-Wasserstoffpermeationsmessungen wurden Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven erstellt. Bei der Auswertung wurden der Diffusionskoeffizient D , die Durchbruchzeit t_B sowie die maximale Permeationsstromdichte j_{\max} und die stationäre Permeationsstromdichte j_{∞} ermittelt.

Die Masse des Metallüberzugs wurde durch Wiegen der Stahlmembran vor dem Einspannen in die Tauchzelle und nach der Wärmebehandlung der beschichteten Membran ermittelt. Der Massenverlust durch das Dekapieren in Schwefelsäure wurde hierbei vernachlässigt.

Die Permeationskurven sowie die ermittelten Kennwerte wurden mit dem Zeitstandverhalten gleichartig beschichteter Kerbzugproben abgeglichen. Hierbei wurde nach möglichen Korrelationen gesucht, um Erkenntnisse zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung zu gewinnen.

3.5 Elektrochemische Rauschmessungen

3.5.1 Messprinzip der CoulCount-Rauschdiagnose

Die CoulCount-Methode ist ein elektrochemisches Rauschmessverfahren. Elektrochemisches Rauschen ist das zeitliche Fluktuieren elektrochemischer Ströme oder Potentiale. Beim CoulCount-Verfahren werden zwei Elektroden in ein ausgewähltes korrosives Medium getaucht und der freien Korrosion überlassen. Verbindet man die beiden Elektroden über ein empfindliches Nullwiderstandsamperemeter miteinander (Abb. 3.17), so können sehr kleine galvanische Ströme bis in den Nanoamperebereich gemessen werden.

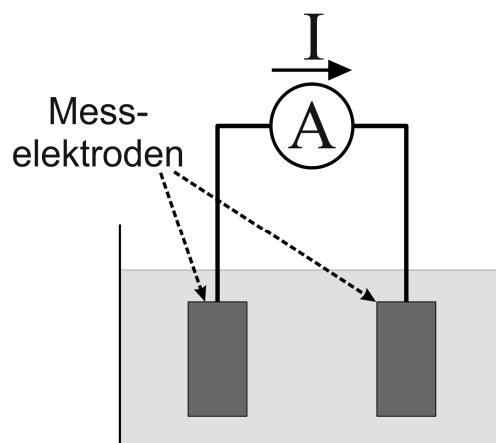


Abb. 3.17: Schematische Messanordnung für elektrochemische Rauschmessungen (A: Nullwiderstandsamperemeter) [88]

Das gemessene Stromrauschen gibt direkt die systembedingte Korrosionsaktivität wieder ohne dass das System durch die Messung gestört wird. Da bei korrosionsarmen Systemen sehr geringe Ströme auftreten, werden die Messungen in einem Faraday'schen Käfig durchgeführt. Das ermittelte Messsignal enthält einen Gleichanteil (Fluktuationen $< 0,1$ Hz) und einen Rauschanteil (Fluktuationen $> 0,1$ Hz) (Abb. 3.18). Der Rauschanteil wird in eine Ladungsmenge überführt, die über die Zeit zur sogenannten Rauschladungsmenge aufsummiert wird (Abb. 3.19). Diese wird dabei gemäß Gl. 3.1 berechnet [88].

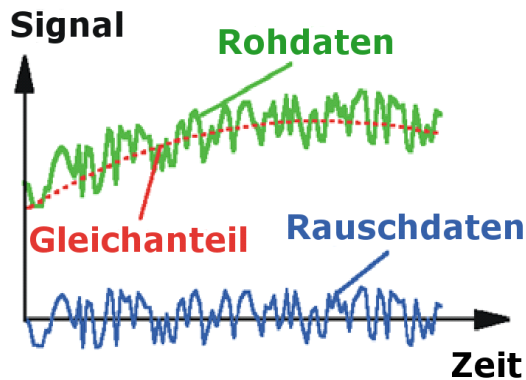


Abb. 3.18: Darstellung von Gesamtsignal, Gleichanteil und Rauschanteil [88]

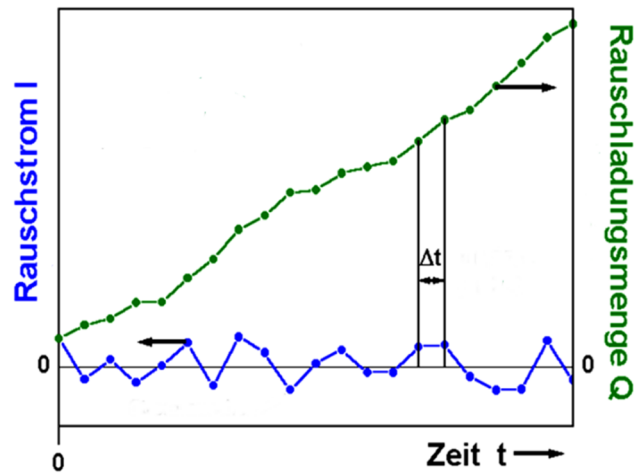


Abb. 3.19: Berechnung der Rauschladungsmenge $Q(t)$ [88]

$$Q(t) = \sum_{i=0}^{t/\Delta t} |I_{Ri}| \cdot \Delta t \quad (3.1)$$

mit

$Q(t)$: Gesamtrauschladungsmenge zum Zeitpunkt t	[As]
t	: Zeit ab Messbeginn	[s]
I_{Ri}	: Rauschstrom zur Summationsvariable i	[A]

Die sich hieraus ergebenden Rauschladungskurven sind online während der Messung verfügbar. Die Steilheit der Kurven ist ein Maß für die Rauschintensität im betrachteten Korrosionssystem. Anhand von ermittelten Grenzwerten ist eine tendenzielle Zuordnung der Steigung zur Korrosionsgefährdung möglich [89].

3.5.2 Proben und Korrosionsmedium

Die Überprüfung des Korrosionsschutzeffektes der Überzüge wurden an Blechstreifen-Paaren (Abmessungen jeweils 25 mm × 100 mm × 1 mm) aus dem Werkstoff 300M durchgeführt (Abb. 3.20). Die ZnNi-Beschichtung der Proben wurde auch hier durch die kooperierenden Galvanikbetriebe vorgenommen und die Blechstreifen anschließend für die Messungen zur Verfügung gestellt. Die CoulCount-Proben

wurden bei den zuvor beschriebenen Kontrolluntersuchungen gemeinsam mit den Kerbzugproben beschichtet und anschließend mit einer Cr(VI)-freien Transparentpassivierung versehen. Die Versuchsmatrix ist in Tab. 3.3 aufgeführt.

Als Referenz für den Vergleich der Korrosionsintensität dienten Proben mit LHE-Cd-Überzug, die bei Liebherr-Aerospace Lindenberg im Produktionsbad kadmiert und anschließend, wie in der dortigen betrieblichen Praxis üblich, gelbchromatiert wurden. Tab. 3.4 zeigt die Prozessparameter der ZnNi- und LHE-Cadmium-Beschichtungsprozesse.

Tab. 3.3: Versuchsmatrix der elektrochemischen Rauschmessungen an ZnNi-beschichteten Blechstreifen

(4 A/dm², ohne Glanzbildner, Transparentpassivierung, Proben gestrahlt)

Bad-Typ	Baddurchsatz [Ah/l] (+ <i>Expositionszeit</i>)	Anzahl der Messungen
Bestehendes Ni-Anoden-Bad	224 (45 min)	5
	230 (40 min)	5
Neuangesetztes Ni-Anoden-Bad	2 (17 min)	2
	25 (25 min)	2
	50 (25 min)	2
	75 (30 min)	2
	100 (30 min)	2
	123 (30 min)	2
	125 (35 min)	5

Die Proben wurden mittels Lötverbindung mit elektrischen Ableitungen versehen und alle mediumberührten unbeschichteten Stellen (Kratzer, Lötstelle) mit Abdecklack versiegelt (Turco Form Mask 522). Die Trocknungszeit betrug mindestens 24 Stunden. Die Probenoberfläche wurde ansonsten keiner weiteren Vorbehandlung unterzogen.

Als Korrosionsmedium für die Auslagerung der Blechstreifen-Paare diente stagnierende 3,5%ige NaCl-Lösung. Die Messungen wurden unter Luftzutritt bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tab. 3.4: Abscheideparameter untersuchter Metallüberzüge

	ZnNi (optimierte Parameter)	LHE-Cadmium
Strahlvorbehandlung	EKF 180	
Abscheidestromdichte [A/dm ²]	4	6
Temperatur [°C]	28 – 32	20 – 30
Expositionszeit [min]	17 – 45	~ 15
Stromausbeute [%]	15 – 40	~ 70
Mittlere Überzugsdicke [µm]	13	
Nachbehandlung	Transparentpassivierung	Gelbchromatierung

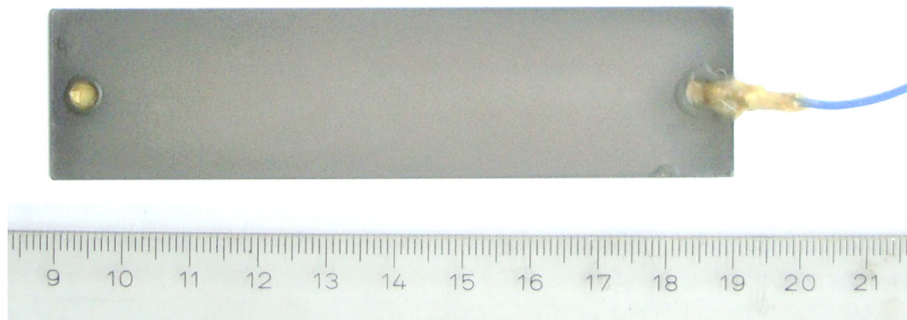


Abb. 3.20: Blechstreifen für CoulCount-Messung (hier mit ZnNi-Überzug)

3.5.3 Versuchsaapparatur

Die Messanordnung bestand aus einem Faraday-Käfig für die Probenauslagerung, der CoulCount-Messelektronik in einem separaten Faraday-Käfig und einem Computer für die Echtzeitüberwachung und Datenaufzeichnung (Abb. 3.21). Das für die Rauschmessung notwendige Elektrodenpaar bestand aus zwei gleichartigen Blechstreifen, die in Glasbehälter mit Korrosionsmedium gehangen wurden. Abb. 3.22 zeigt exemplarisch vier parallel laufende Messungen.

Die Proben wurden so in dem Korrosionsmedium positioniert, dass sie voll getaucht waren, ohne Berührung des Behälters oder der Elektroden untereinander. Die elektrischen Ableitungen der Proben waren mit dem Nullwiderstandsamperemeter der CoulCount-Messelektronik verbunden.

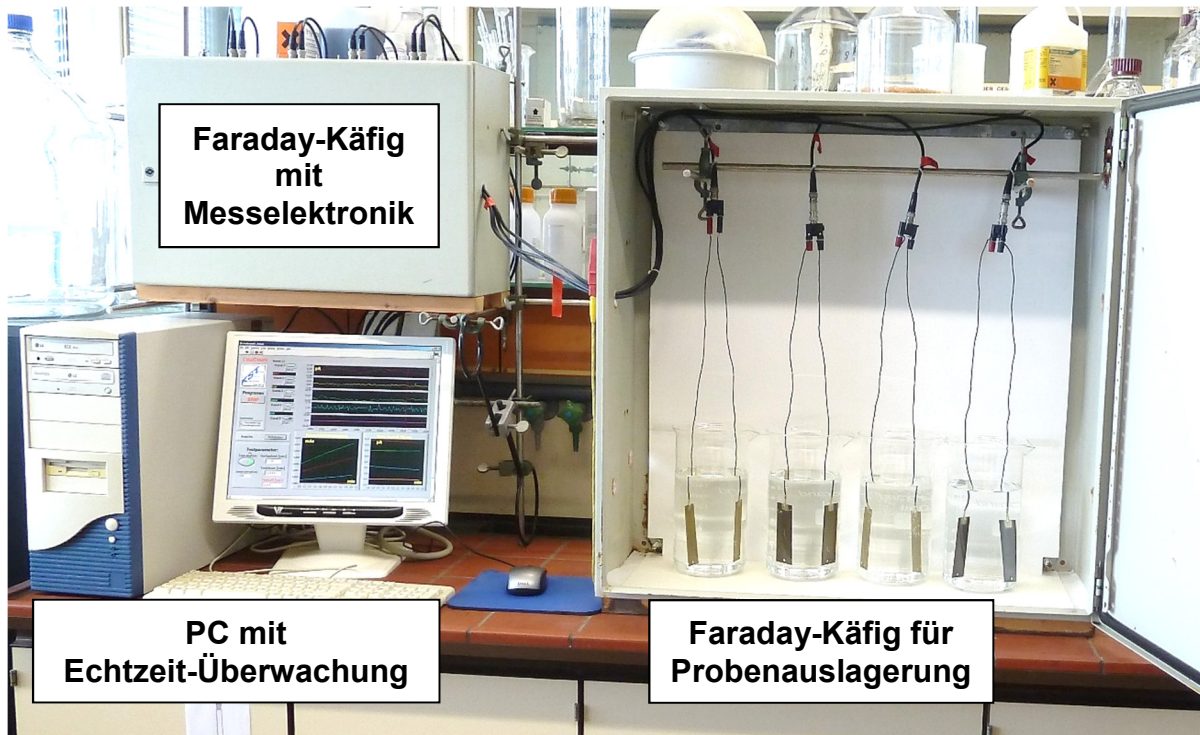


Abb. 3.21: CoulCount-Messanordnung

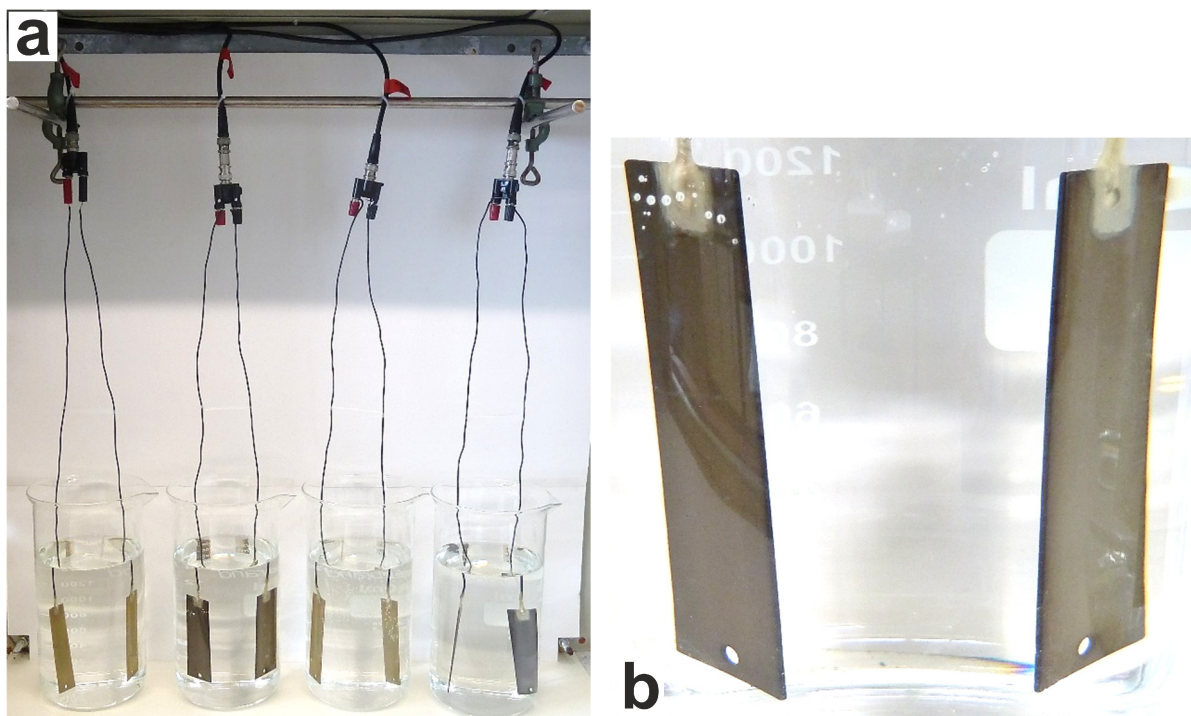


Abb. 3.22: Probenauslagerung bei der CoulCount-Messung (exemplarisch)

a: Proben in vier Auslagerungsbehältern

b: Zwei Blechstreifen als Elektrodenpaarung

3.5.4 Versuchsdurchführung und -auswertung

Die elektrischen Ableitungen der Blechstreifen wurden mit der Messelektronik kontaktiert und die Proben in den medienbefüllten Glasbehälter gehangen. Daraufhin wurde die Aufzeichnung des elektrochemischen Rauschsignals gestartet und nach der Messdauer von 336 Stunden (zwei Wochen) wieder beendet. Die Proben wurden aus dem Korrosionsmedium entfernt, gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und mit ölfreier Druckluft getrocknet. Um einer Konzentrationserhöhung durch Verdunstung während des Versuches entgegenzuwirken, wurde täglich deionisiertes Wasser in die Versuchslösung nachdosiert.

Die Blechstreifen wurden vor und nach der Messung fotografiert. Die bei der CoulCount-Analyse resultierenden Rauschladungs-Zeit-Kurven wurden ausgewertet und die Steigung ermittelt. Wie in Kapitel 3.5.1 (S. 51 ff.) erläutert wurde, ist die Kurvensteigung ein Maß für die Korrosionsintensität im untersuchten System. Hierbei ließ sich anhand von bekannten Grenzwerten eine einfache Bewertung der Korrosionsgefährdung vornehmen (Tab. 3.5) [89]. Eine Steigung unterhalb von $20 \mu\text{As}/\text{cm}^2\text{h}$ indiziert hierbei eine akzeptable Korrosionsintensität. Die Referenzmessungen an den LHE-kadmierten Blechstreifen dienten der zusätzlichen Bestätigung einer ausreichenden Korrosionsschutzwirkung durch die ZnNi-Überzüge.

Tab. 3.5: Bewertungssystem zur Interpretation von Rauschladungskurven bei der CoulCount-Analyse [89]

Steigung der Rauschladungs-Kurve [$\mu\text{As}/\text{cm}^2\text{h}$]	Korrosionsgefährdung
> 50	hoch
20 – 50	grenzwertig
< 20	akzeptabel

3.6 Wasserstoffeffusionsmessungen

3.6.1 Proben

Für die Wasserstoffeffusionsmessungen wurden Kerbzugproben aus dem Werkstoff 300M verwendet, die mit Metallüberzügen beschichtet wurden. Es wurde die Probengeometrie der Zeitstandproben aus der ZnNi-Parameteroptimierung gewählt (Kapitel 3.3.1, S. 38). Somit konnten die hier untersuchten Prüfkörper zusätzlich zur Effusionsmessung auch auf Wasserstoffversprödung nach ASTM F519 [83] getestet werden. Je Überzugsvariante wurden vier Kerbzugproben untersucht.

Die galvanische Beschichtung der Versuchsproben wurde auch hier durch die kooperierenden Galvanikbetriebe durchgeführt.

3.6.2 Durchführung der Effusionsmessungen

Nach Anlieferung im Untersuchungslabor wurden die Proben so lange in flüssigem Stickstoff gekühlt bis sie unter Vakuum ($4 \cdot 10^{-5}$ mbar) in spezielle Glasküvetten eingeschmolzen wurden (Abb. 3.23). Die Kühlung sollte die vorzeitige Wasserstoffeffusion minimieren. Bei der anschließend erfolgten Wärmebehandlung der Proben (190 – 250 °C) wurde der effundierende Wasserstoff so in der geschlossenen Küvette gesammelt.

Für die eigentliche Wasserstoffmessung wurde die Glasküvette in einer speziellen Apparatur geöffnet und das enthaltene Gas mit einem konventionellen Wasserstoffmessgerät (ELTRA ONH-2000) quantitativ analysiert. Im eingesetzten Temperaturbereich wird nur diffusibler Wasserstoff freigesetzt. Mit der HCA-Methode können Wasserstoffmassengehalte $< 0,01$ ppm reproduzierbar nachgewiesen werden [90].

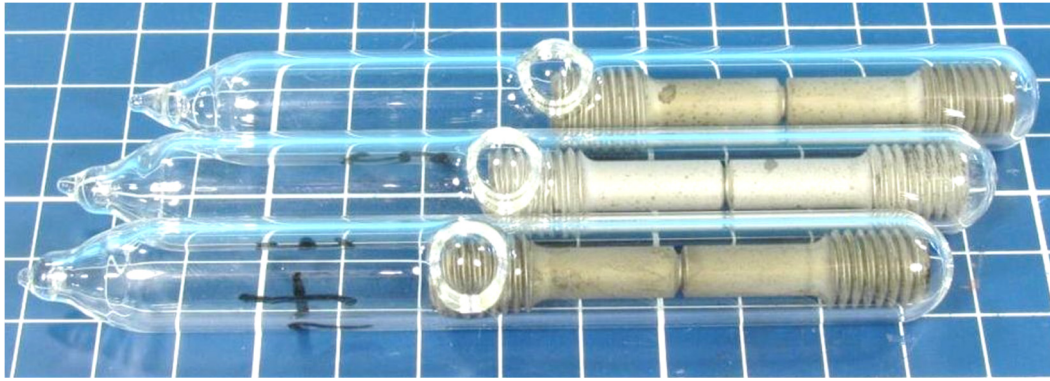


Abb. 3.23: Evakuierte Glasküvetten mit Zugproben für die Wasserstoffeffusionsmessung nach der HCA-Methode

4 Ergebnisse

4.1 Vorversuche zur Wasserstoffpermeation

Um die durch den ZnNi-Abscheidungsprozess verursachte Wasserstoffversprödung des höchstfesten Stahls 300M zu vermeiden, sollte der Wasserstoffeintrag in den Werkstoff mit In-situ-Wasserstoffpermeationsmessungen quantifiziert und letztlich durch Modifizierung der Abscheideparameter minimiert werden. Um die grundsätzlichen werkstoffseitigen Bedingungen für die Wasserstoffpermeationsmessungen zu bestimmen, wurden zunächst Vorversuche an Lehrenband des niedriglegierten Stahls 1.1274 durchgeführt. Dieser wurde aufgrund einer dem Werkstoff 300M ähnlichen Zugfestigkeit (2000–2200 MPa) und der Verfügbarkeit des Materials in Form dünner Lehrenbänder ausgewählt.

Zur Untersuchung der Strahlvorbehandlung wurde eine Probenserie einseitig und eine Serie beidseitig gestrahlt. Hierbei zeigte sich, dass bei Permeationsmessungen an gestrahlten Oberflächen die Verwendung von beidseitig gestrahlten Membranen vorteilhafter ist, da bei einseitiger Strahlvorbehandlung oft eine starke Probenverformung durch die eingebrachten Spannungen auftrat, die den Einbau in die Tauchzelle erschwerte.

Zudem wurden Stahlmembranen mit möglichst geringer Dicke gewählt, um hierdurch die nach der Permeationsmessung im Werkstoff verbleibende Wasserstoffmenge H_{trap} zu minimieren. Der messbare Permeationswasserstoff H_{perm} sollte so weit wie möglich dem gesamten in den Werkstoff eingedrungenen Wasserstoff H_{absorb} entsprechen. Es wurden Membranen mit 50 μm und mit 100 μm Dicke getestet und die Ergebnisse gegenübergestellt. Bei den Permeationsmessungen wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die erste Untersuchung erfolgte mit einfacher Wasserstoffbeladung in 3M NaOH und die zweite mit ZnNi-Abscheidung. Als Stromdichten wurden jeweils 0,1; 0,5 und 1,0 A/dm² eingestellt. Die Expositionszeit betrug stets 60 min. Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit der Messungen wurden jeweils Vierfachversuche durchgeführt. Die aufgezeichneten Permeationsraten sind in Abb. 4.1 und 4.2 als Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven dargestellt.

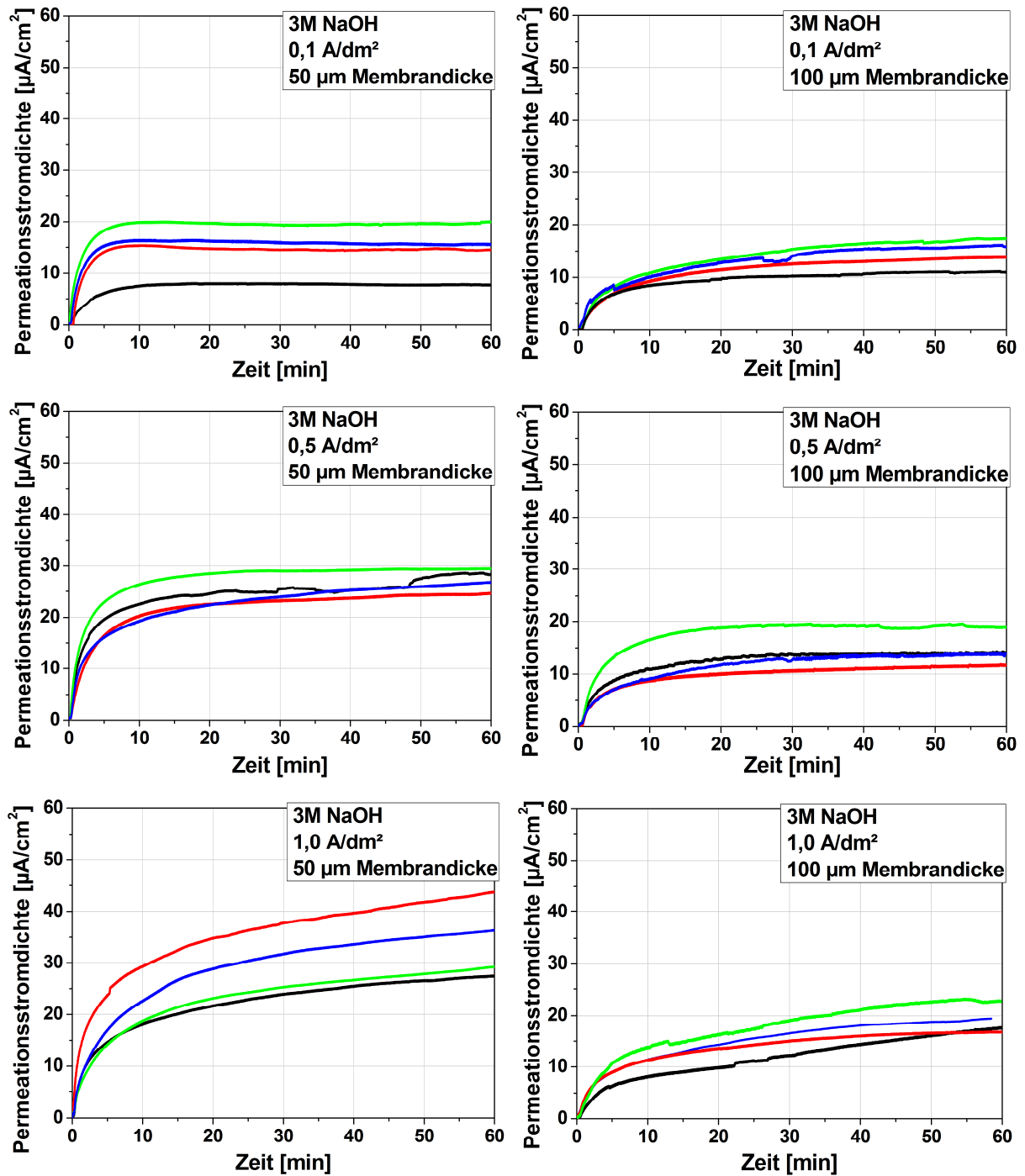


Abb. 4.1: Wasserstoffpermeation durch Membranen aus dem Werkstoff 1.1274 in 3M NaOH
links: 50 μm Membrandicke; **rechts:** 100 μm Membrandicke
 (die unterschiedlichen Kurvenfarben dienen nur der optischen Unterscheidung der Verläufe)

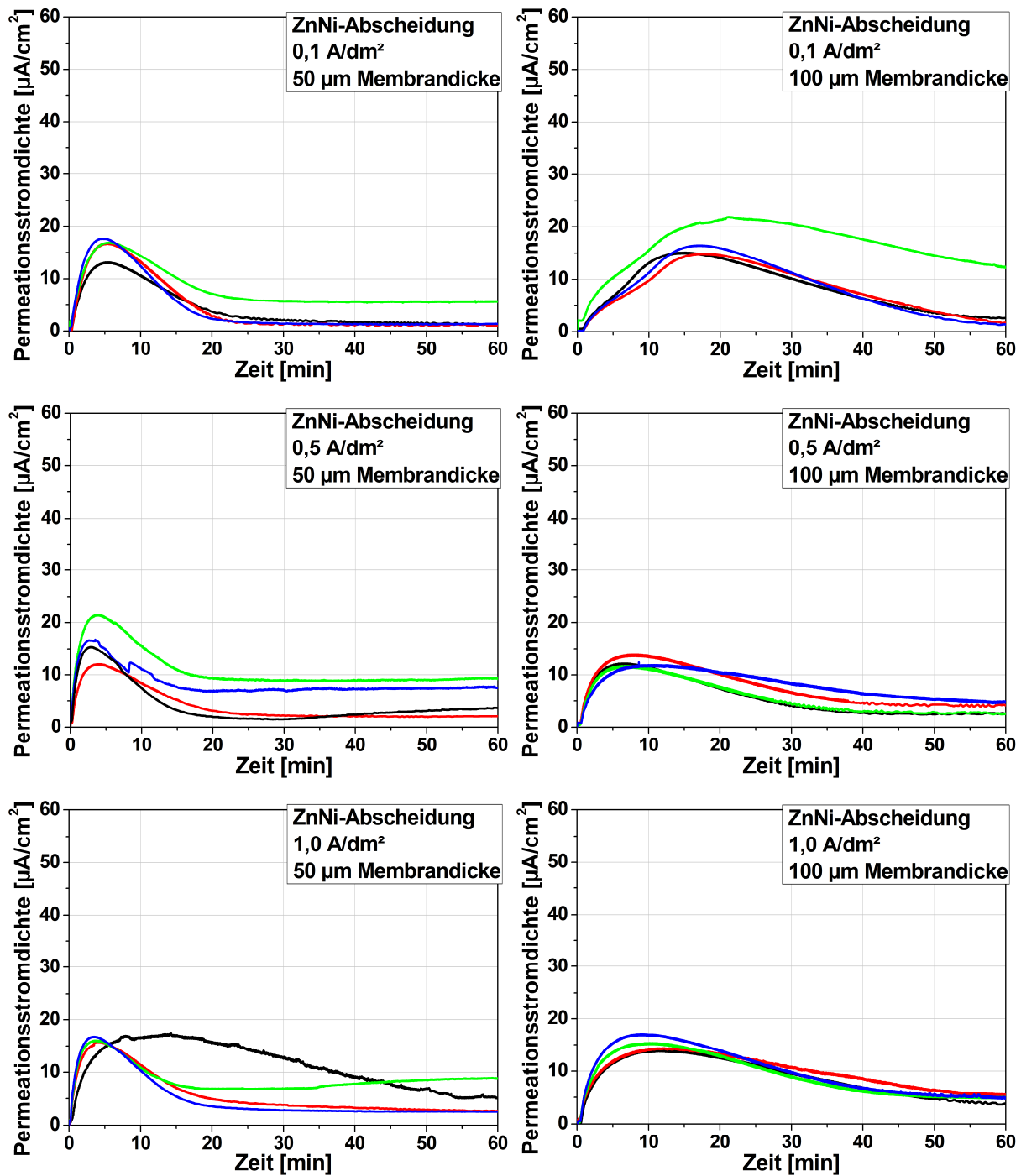


Abb. 4.2: Wasserstoffpermeation durch Membranen aus dem Werkstoff 1.1274

während der ZnNi-Abscheidung

links: 50 μm Membran; **rechts:** 100 μm Membran

(die unterschiedlichen Kurvenfarben dienen nur der optischen Unterscheidung der Verläufe)

Die Messungen zeigten den erwarteten Unterschied zwischen der einfachen Wasserstoffbeladung in 3M NaOH und der Beladung während der Überzugsabscheidung. Wie an den Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven in Abb. 4.1 zu erkennen ist, steigt die Wasserstoffpermeation bei gleich bleibender Werkstoffoberfläche zunächst an, bis eine konstante, maximale Stromdichte j_{\max} erreicht ist. Hier gilt demnach:

$$j_{\max} = j_{\infty} \quad (4.1)$$

Dagegen zeigen die Kurven bei der ZnNi-Abscheidung nach dem Erreichen des Maximums einen Abfall des Permeationsstroms (Abb. 4.2). Dies ist mit der Veränderung der Grenzfläche Metall/Elektrolyt zu erklären. Die anfänglich blanke Stahloberfläche wird zunehmend mit Überzugsmetall bedeckt, bis die Oberfläche von einer geschlossenen Schicht überzogen ist, die mit fortschreitender Abscheidung anwächst. Das Absinken des Permeationsstroms ist mit einer hemmenden Wirkung des Überzugs zu erklären, die zu einer sinkenden Wasserstoffpermeationsrate führt. Auch hier läuft die Permeationsstromkurve gegen einen konstanten Wert j_{∞} , für den gilt:

$$j_{\infty} < j_{\max} \quad (4.2)$$

Der Vergleich der Kurven bei 50 und 100 μm Membrandicke zeigt leichte Unterschiede im Verlauf. Die Kurven steigen anfangs bei den dünneren Membranen schneller an und erreichen das Maximum innerhalb kürzerer Zeit. Dies erklärt sich durch die kürzere Diffusionszeit, die der Wasserstoff benötigt, um die gesamte Membran zu durchlaufen. Die permeierte Wasserstoffmenge liegt bei diesem Vergleich jedoch in derselben Größenordnung, so dass kein wesentlicher Vorteil durch die Verwendung von 50 μm dicken Membranen entsteht. Da sich die Fertigung von Membranen mit 100 μm Dicke grundsätzlich einfacher gegenüber 50 μm gestaltet, wurde 100 μm als Solldicke der 300M-Membranen bei den Hauptuntersuchungen festgelegt.

Die Ergebnisse zeigten eine grundsätzlich akzeptable Reproduzierbarkeit der Wasserstoffpermeationsmessungen mit gelegentlichen Abweichungen im Kurvenverlauf. Gleiche Versuchsparameter führten jedoch in der Regel zu gleichartigen

Permeationskurven. Durch die Vielzahl an Einflussgrößen bei der Wasserstoffpermeation ist eine exakte Reproduzierbarkeit praktisch nicht erreichbar, so dass Ausreißer nicht immer vermieden werden können. Für die folgenden Untersuchungen am Stahl 300M wurden daher mindestens Doppelversuche durchgeführt, um eventuelle Fehlversuche zu erkennen.

Da die hier beschriebenen Vorversuche nicht an dem eigentlich zu untersuchenden Werkstoff 300M durchgeführt wurden, hatten die hier erzielten Ergebnisse lediglich orientierenden Charakter für die Wahl der grundlegenden Versuchsbedingungen der Permeationsmessungen. Direkte Erkenntnisse zur Optimierung des ZnNi-Abscheideverfahrens wurden hierbei nicht erlangt.

4.2 Parameteroptimierung

4.2.1 Erste Untersuchungen am Werkstoff 300M

Für die Optimierung der ZnNi-Abscheidung wurden zunächst zwei Elektrolytbäder mit unterschiedlichen Fahrweisen eingerichtet. Ein Versuchsbad wurde mit Membrantechnik betrieben, bei der der Anodenraum vom Kathodenraum getrennt wird. Beim anderen Bad wurden konventionelle Ni-Anoden verwendet. Den Elektrolyten wurde bei den ersten Untersuchungen stets Glanzbildner zugesetzt wie es bei den kommerziellen Verfahren CORE 300 und CORE 350 (Fa. Hillebrand Chemicals GmbH) grundsätzlich vorgesehen ist.

Nach dem Einfahren der Bäder wurden Kerbzugproben beschichtet und parallel dazu Badproben entnommen, mit denen Wasserstoffpermeationsmessungen durchgeführt wurden. Je Untersuchungseinheit wurden ein Satz Kerbzugproben (vier Stück) für den Zeitstandversuch und mindestens zwei Permeationsmembranen mit ZnNi-beschichtet. Sowohl die Zugproben als auch die Membranen wurden aus dem Werkstoff 300M gefertigt. Eine Strahlvorbehandlung der Proben wurde nicht durchgeführt. Die ersten Beschichtungen erfolgten mit beiden Bad-Typen bei etwa 150 Ah/l Baddurchsatz und mit 1 A/dm² Abscheidestromdichte. Die zweite Untersuchungseinheit bei 200 Ah/l (Ni-Anoden-Bad) bzw. 300 Ah/l (Membrantechnik-Bad) wurde sowohl mit 1 A/dm² als auch mit 10 A/dm² durchgeführt. Die Expositionszeit der Kerbzugproben richtete sich immer nach der Soll-Überzugsdicke von 10–15 µm. Davon unabhängig wurde die ZnNi-Abscheidung bei den Permeationsmessungen auf 60 min festgelegt. Eine Passivierung des Überzugs erfolgte nicht.

Es zeigte sich, dass bei 10 A/dm² trotz Glanzbildner sehr raue Überzüge produziert werden (Abb. 4.3). Eine Abscheidestromdichte von 1 A/dm² führte dagegen zu glatten, glänzenden Überzügen.

Bei allen genannten Bedingungen kam es bei den Zeitstandversuchen zum Bruch von Proben (Tab. 4.1), welches eine deutliche Wasserstoffversprödung des Stahls indiziert. Die Tests wurden somit nicht bestanden. Die gemessenen Permeationskurven sind in Abb. 4.4 und 4.5 dargestellt.

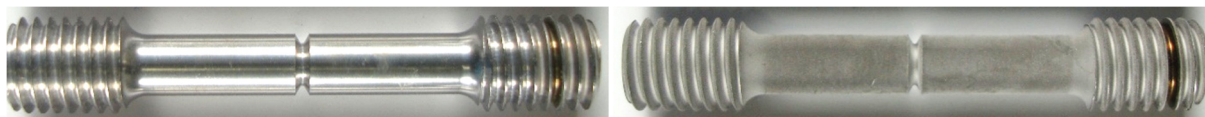


Abb. 4.3: Exemplarische ungestrahlte Kerbzugproben, die im glanzbildnerhaltigen Membrantechnik-Bad mit 300 Ah/l ZnNi-beschichtet wurden (ohne Passivierung)

links: 1 A/dm²; rechts: 10 A/dm²

Tab. 4.1: Zeitstandergebnisse – Vergleich der ersten ZnNi-Abscheidungen aus beiden Bad-Typen (mit Glanzbildner, ohne Passivierung, Proben ungestrahlt)

Bad-Typ	Baddurchsatz [Ah/l]	Abscheidestromdichte [A/dm ²]	Zeitstandtest bestanden	Anzahl Probenbrüche
Membrantechnik	142	1	Nein	3 von 4
	300	1	Nein	4 von 4
		10	Nein	2 von 4
Ni-Anoden	156	1	Nein	2 von 4
	200	1	Nein	2 von 4
		10	Nein	3 von 4

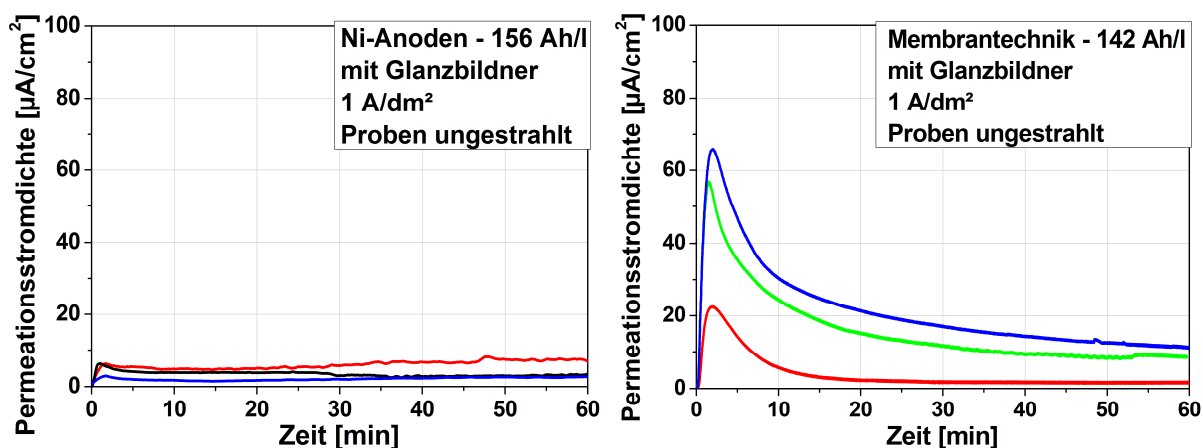


Abb. 4.4: Wasserstoffpermeation durch 300M-Membranen während der ZnNi-Abscheidung; Vergleich zwischen Bädern mit Membrantechnik und Ni-Anoden (~ 150 Ah/l, mit Glanzbildner, 1 A/dm², Proben ungestrahlt) (die unterschiedlichen Kurvenfarben dienen nur der optischen Unterscheidung der Verläufe)

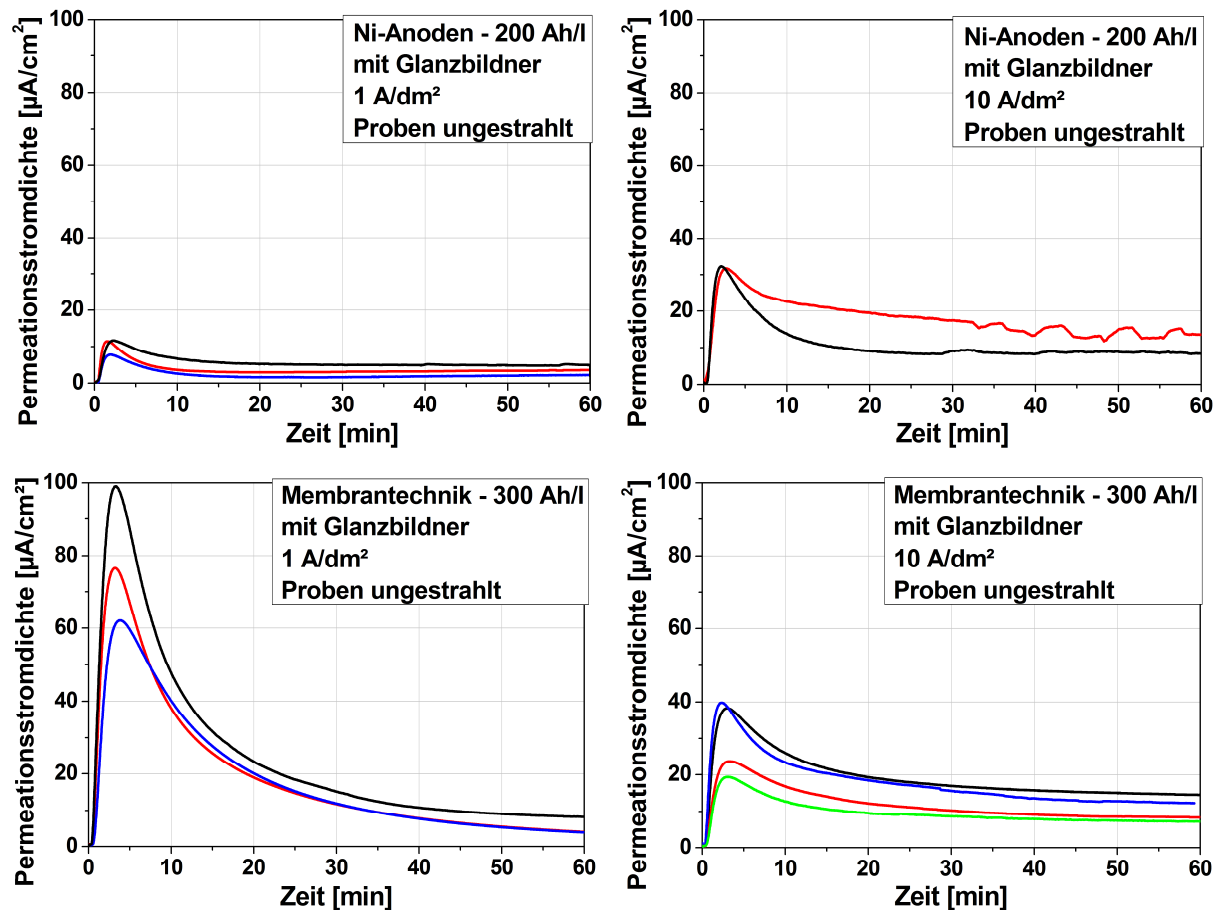


Abb. 4.5: Wasserstoffpermeation durch 300M-Membranen während der ZnNi-Abscheidung; Vergleich zwischen 1 und 10 A/dm² bei beiden Badtypen (200 bzw. 300 Ah/l, mit Glanzbildner, Proben ungestrahlt)

(die unterschiedlichen Kurvenfarben dienen nur der optischen Unterscheidung der Verläufe)

Die Ergebnisse aus den Versuchen mit dem zu untersuchenden Werkstoff 300M zeigten keinen klaren Zusammenhang zwischen dem gemessenen Permeationswasserstoff und der im Zeitstandversuch nachgewiesenen Werkstoffschädigung. So wurden im Falle des Ni-Anoden-Bades (142 Ah/l) zum Teil zehnfach niedrigere Permeationsströme als im Falle des Membrantechnik-Bades (156 Ah/l) gemessen. Die entsprechenden Kerbzugproben versagten aber bei beiden Varianten.

Hinsichtlich der Messprozedur stellte sich als unvorteilhaft heraus, dass für alle Permeationsmessungen eine Expositionszeit von 60 min ohne Berücksichtigung der Überzugsdicke festgelegt wurde. Dies führte je nach Abscheidestromdichte zu unterschiedlich dicken Überzügen. Auch war die Überzugsdicke auf Membranen und

Kerbzugproben verschieden. Daher wurde festgelegt, dass fortan die Beschichtungszeiten der Membranen denen der Kerbzugproben angepasst werden. Somit wird auch hier eine Schichtdicke von 10 – 15 μm erzielt.

Die vergleichenden Permeationsmessungen mit 1 und 10 A/dm² Abscheidestromdichte (Abb. 4.5) zeigten keinen badunabhängigen Einfluss der Stromdichte auf den Permeationskurven. Je nach Badtyp stieg (Ni-Anoden) oder sank (Membrantechnik) die Intensität des Permeationsstroms mit steigender Stromdichte. Bei jeder der betrachteten Varianten konnte jedoch durch die entsprechenden Zeitstandversuche eine Schädigung des Werkstoffs 300M nachgewiesen werden.

Aus den ermittelten Durchbruchzeiten und Diffusionskoeffizienten konnten keine Erkenntnisse gewonnen werden. Daher werden diese bei der Auswertung nicht aufgeführt.

Die ungenügenden Erkenntnisse aus diesen Versuchen führte nicht nur zur Untersuchung einer größeren Parametervariation, sondern auch zu einer erweiterten Auswertung der Permeationsversuche mithilfe einer Wasserstoffbilanzierung.

4.2.2 Einführung der Wasserstoffbilanzierung

Bei der Wasserstoffbilanzierung wurde vor allem ermittelt, wie hoch die Stromausbeute der Metallabscheidung ausfällt, welche Nickel-Einbaurrate erreicht wird, wie viel Wasserstoff insgesamt während des Beschichtungsprozess gebildet wird und wie groß der Permeationsanteil hierbei ist. Da für diese Auswertung das Auflösen des ZnNi-Überzugs notwendig war, wurde die Stahlmembran in zwei gleiche Teile zerteilt, um auch die Schichtmorphologie untersuchen zu können.

Von einer Hälfte wurde demnach ein Querschliff für die mikroskopische Untersuchung der Aufwachsmorphologie angefertigt. Die andere Hälfte wurde in 10%iger Salzsäure ausgelagert, bis der Metallüberzug vollständig aufgelöst war. Die Menge der gelösten Zink- und Nickel-Ionen wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) quantitativ ermittelt und die Massen der abgeschiedenen Metalle (m_{Zn} und m_{Ni}) sowie die für

deren Reduktion notwendigen Ladungsmengen Q_{Zn} und Q_{Ni} nach der Faraday-Gleichung berechnet (Gl. 4.3). Durch Addition ergab sich die für die gesamte Metallabscheidung benötigte Ladungsmenge Q_{MA} (Gl. 4.4).

$$Q = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F \quad (4.3)$$

$$Q_{MA} = Q_{Zn} + Q_{Ni} \quad (4.4)$$

mit

Q	:	Ladungsmenge	[C]
m	:	Masse	[g]
M	:	molare Masse	[g mol ⁻¹]
z	:	Zahl der umgesetzten Ladungen	
F	:	Faraday-Konstante	[C mol ⁻¹]

Wie bereits dargelegt, wird während des ZnNi-Abscheideprozesses auch Wasserstoff gebildet. Die für die Reduktion der H⁺-Ionen aufgebrauchte Ladungsmenge wird im Folgenden als Q_H bezeichnet. Weitere Nebenreaktionen wie die Sauerstoffreduktion wurden aufgrund ihres geringen Ausmaßes für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt, so dass die gesamte umgesetzte Ladungsmenge Q_{Ges} der Metallabscheidung und der Wasserstoffbildung (Gl. 4.5) zugeordnet wurde. Q_{Ges} ergibt sich aus dem eingestellten Abscheidestrom I_A und der Expositionszeit t_E (Gl. 4.6).

$$Q_{Ges} \approx Q_{MA} + Q_H \quad (4.5)$$

$$Q_{Ges} = I_A \cdot t_E \quad (4.6)$$

Die Stromausbeute für die Metallabscheidung η_{MA} ist gegeben durch:

$$\eta_{MA} = \frac{Q_{MA}}{Q_{Ges}} \quad (4.7)$$

Um zu ermitteln, welcher Anteil des Wasserstoffs rekombiniert ($n_{H \text{ rekomb}}$) und welcher Anteil in den Werkstoff eindringt ($n_{H \text{ absorb}}$), wurde eine Wasserstoffbilanzierung

durchgeführt. Hierbei gilt zunächst für die Gesamtmenge an gebildetem Wasserstoff $n_{\text{H Ges}}$:

$$n_{\text{H Ges}} = n_{\text{H rekomb}} + n_{\text{H absorb}} \quad (4.8)$$

Der rekombinierte Wasserstoff $n_{\text{H rekomb}}$ kann nicht mehr in den Werkstoff eindringen. Er geht als Gas in Lösung ($n_{\text{H lös}}$) und bildet nach Überschreiten der Löslichkeit Gasblasen, die bei den Permeationsmessungen mit einer Bürette aufgefangen wurden ($n_{\text{H Bür}}$). Aufgrund der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs im Abscheidungsbad kann der gelöste Anteil in der Bilanzierung vernachlässigt werden:

$$n_{\text{H rekomb}} = n_{\text{H Bür}} + n_{\text{H lös}} \approx n_{\text{H Bür}} \quad (4.9)$$

Bezogen auf die Permeationsmessungen setzt sich die im Stahl absorbierte Wasserstoffmenge $n_{\text{H absorb}}$ zusammen aus der Wasserstoffmenge $n_{\text{H perm}}$, die nach Diffusion durch die Membran an der gegenüberliegenden Oberfläche oxidiert wird und der Wasserstoffmenge $n_{\text{H trap}}$, die nach Beenden der Polarisierung getrappt bzw. gelöst in der Membran verbleibt (Gl. 4.10). Letztere wird bei den Permeationsmessungen nicht erfasst.

$$n_{\text{H absorb}} = n_{\text{H perm}} + n_{\text{H trap}} \quad (4.10)$$

Somit ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 4.9 und Gl. 4.10 in Gl. 4.8:

$$n_{\text{H Ges}} \approx n_{\text{H Bür}} + n_{\text{H perm}} + n_{\text{H trap}} \quad (4.11)$$

Die durchgeführte Wasserstoffbilanzierung basiert auf Gl. 4.11. Die zentralen Größen sind demnach der permeierte Wasserstoff, der in der Stahlmembran verbliebene Wasserstoff und der in der Bürette aufgefangene Wasserstoff (Abb. 4.6).

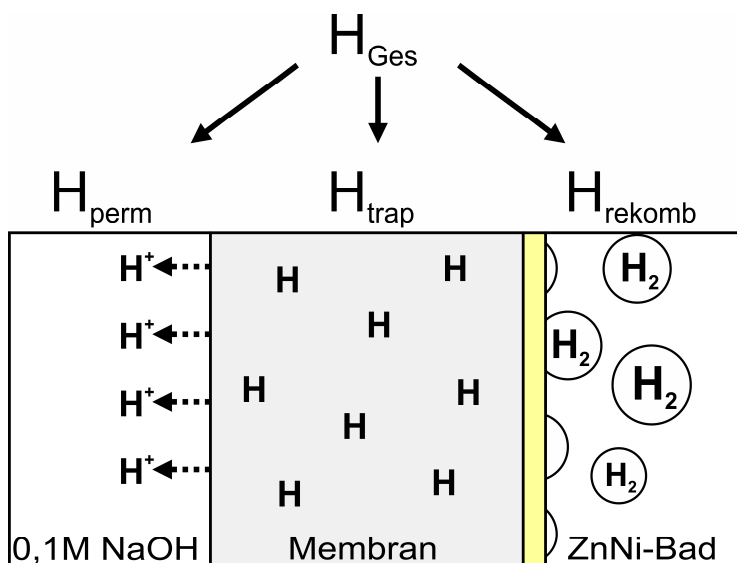


Abb. 4.6: Prinzip der Wasserstoffbilanzierung

Ermittlung $n_{H_{Ges}}$

Der gesamte auf der Membranoberfläche gebildete Wasserstoff wurde nach der Faraday-Gleichung (Gl. 4.3) ermittelt. Nach Einsetzen von Gl. 4.5 ergibt sich:

$$n_{H_{Ges}} = \frac{Q_H}{z_H \cdot F} \approx \frac{Q_{Ges} - Q_{MA}}{z_H \cdot F} \quad (4.12)$$

Ermittlung $n_{H_{rekomb}}$

Die von der Membranoberfläche aufsteigenden Gasblasen wurden mittels einer flüssigkeitsgefüllten Bürette aufgefangen und das resultierende Gasvolumen $V_{H_2 \text{ Bür}}$ nach Versuchsende ermittelt. Anhand der allgemeinen Gasgleichung idealer Gase wurde die Wasserstoffmenge $n_{H \text{ Bür}}$ berechnet, die gemäß Gl. 4.9 in etwa der Gesamtmenge an rekombiniertem Wasserstoff entspricht:

$$n_{\text{H B} \ddot{u} \text{r}} = \frac{p \cdot 2 \cdot V_{\text{H}_2 \text{ B} \ddot{u} \text{r}}}{R \cdot T} \approx n_{\text{H rekomb}} \quad (4.13)$$

mit

p	: Umgebungsdruck	[Pa]
R	: Universelle Gaskonstante	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	: Temperatur	[K]

Ermittlung $n_{\text{H perm}}$

Anhand der Aufzeichnung des Strommesssignals während des Abscheideprozesses wurden Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven erstellt. Die zur Oxidation des permeierten Wasserstoff umgesetzte Ladungsmenge Q_{perm} wurde mittels Kurvenintegral ermittelt. Die während der Abscheidung permeierte Wasserstoffmenge $n_{\text{H perm}}$ ergibt sich somit nach Faraday durch:

$$n_{\text{H perm}} = \frac{Q_{\text{perm}}}{z_{\text{H}} \cdot F} = \frac{\int_0^{t_{\text{E}}} I_{\text{perm}}(t) dt}{z_{\text{H}} \cdot F} \quad (4.14)$$

mit

I_{perm}	: Permeationsstrom	[A]
z_{H}	: Aquivalenzahl bei der Wasserstoffoxidation	

Ermittlung $n_{\text{H trap}}$

Die in der Membran verbleibende Wasserstoffmenge $n_{\text{H trap}}$ wurde gemäß Gl. 4.11 ermittelt:

$$n_{\text{H trap}} \approx n_{\text{H Ges}} - n_{\text{H B} \ddot{u} \text{r}} - n_{\text{H perm}} \quad (4.15)$$

4.2.3 Grundlegende Parameteruntersuchungen

Im nächsten Schritt wurden zum einen Beschichtungen in den beiden bestehenden ZnNi-Elektrolytbädern mit der hier üblichen Glanzbildnerzugabe durchgeführt. Zum anderen wurde ein neues Bad angesetzt, das mit Membrantechnik betrieben wurde. Ziel dieses Neuansatzes war einerseits die Ergebnisgegenüberstellung zwischen frischem Bad und älteren Bädern. Zudem sollte der Einfluss des Glanzbildners auf die Wasserstoffgefährdung ermittelt werden. Hierzu wurden zunächst Proben ohne die Zugabe von Glanzbildner im Neuansatz beschichtet, und in einem zweiten Schritt wurde dann, wie bei den Verfahren üblich, Glanzbildner zudosiert und ein weiterer Probensatz beschichtet. Mit diesen vier Badzuständen (Ni-Anoden-Bad 204 Ah/l, Membrantechnik 300 Ah/l, Membrantechnik 2 Ah/l ohne und mit Glanzbildner) wurden dann Kerbzugproben und Permeationsmembranen mit 1 und 6 A/dm² ZnNi-beschichtet. Eine erste Versuchsreihe wurde wie zuvor an ungestrahlten Proben durchgeführt, während die Probenoberflächen für eine weitere Versuchsreihe einer Strahlvorbehandlung (EKF 180) unterzogen wurden.

Abb. 4.7 zeigt exemplarisch ausgewählte Kerbzugproben mit Strahlvorbehandlung, die im Membrantechnik-Bad mit 300 Ah/l unter Glanzbildnerzugabe beschichtet wurden. Bei 6 A/dm² wurde hier ähnlich wie bei 10 A/dm² (Abb. 4.3, S. 65) trotz Glanzbildner ein deutlich rauer Überzug abgeschieden. Dagegen wurden auf ungestrahlten Proben bei einer Abscheidestromdichte von 1 A/dm² im Neuansatz auch ohne Glanzbildner glatte Überzüge abgeschieden (Abb. 4.8). Eine Strahlvorbehandlung führte hier jedoch zu matten und somit rauen Überzügen.

Die Expositionszeiten der Permeationsmembranen wurden bei den nachfolgenden Untersuchungen an die Kerbzugprobenbeschichtung angepasst, um eine gleiche Schichtdicke zu erhalten. Die Expositionszeiten sind zusammen mit den Ergebnissen der Zeitstandversuche in Tab. 4.2 aufgeführt.

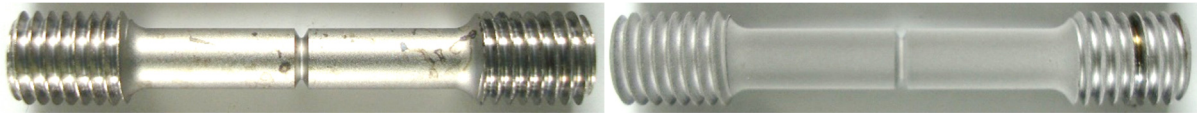


Abb. 4.7: Exemplarische gestrahlte Kerbzugproben, die im glanzbildnerhaltigen alten Membrantechnik-Bad (300 Ah/l) ZnNi-beschichtet wurden (ohne Passivierung)

links: 1 A/dm²; **rechts:** 6 A/dm²

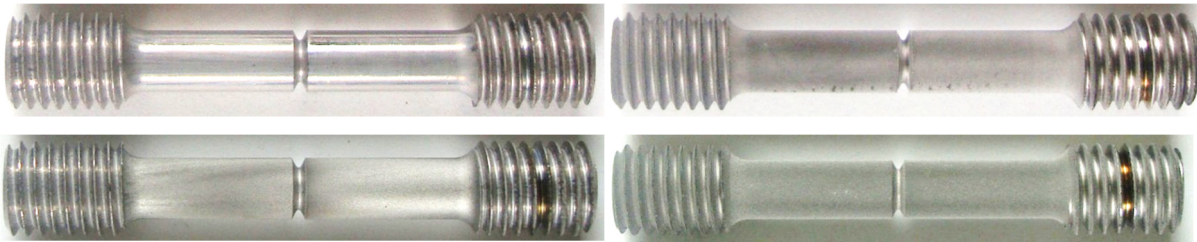


Abb. 4.8: Exemplarische Kerbzugproben, die im glanzbildnerfreien Membrantechnik-Neuansatz (2 Ah/l) ZnNi-beschichtet wurden (ohne Passivierung)

links: 1 A/dm²; **rechts:** 6 A/dm²; **oben:** ungestrahlt; **unten:** gestrahlt

Die Zeitstandversuche wurden bei 3 der 16 Parametervarianten bestanden. In den beiden alten Bädern sowie im Neuansatz ohne Glanzbildner kam es nicht zum Probenbruch, wenn gestrahlte Kerbzugproben bei 6 A/dm² ZnNi-beschichtet wurden. Lediglich beim Neuansatz mit Glanzbildner kam es unter diesen Bedingungen zum Ausfall von Proben.

Demzufolge bestand die Vermutung, dass vor allem die Strahlvorbehandlung der Werkstoffoberfläche sowie die Abwesenheit von Glanzbildner einen positiven Einfluss auf das Wasserstoffgefährdungspotential bei der ZnNi-Abscheidung auf höchstfestem Stahl haben. Die optimale Abscheidestromdichte wurde aufgrund der bisherigen Ergebnisse im Bereich von 6 A/dm² vermutet, wogegen 1 und 10 A/dm² eher als kritisch angenommen wurden. Ein Unterschied zwischen Membrantechnik und dem konventionellen Ni-Anoden-Bad konnte anhand der Versprödungstests nicht festgestellt werden.

Tab. 4.2: Zeitstandergebnisse – Variation Bad-Typ, Baddurchsatz, Glanzbildner, Strahlvorbehandlung und Abscheidestromdichte (ohne Passivierung)
(bestandene Zeitstandversuche sind fett hervorgehoben)

Bad-Typ	gestrahlt	Abscheide- stromdichte [A/dm ²] (+ Expositionszeit)	Zeitstandtest bestanden	Anzahl Probenbrüche
Ni-Anoden 204 Ah/l mit Glanzbildner	nein	1 (90 min)	Nein	4 von 4
		6 (22 min)	Nein	1 von 4
	ja	1 (90 min)	Nein	4 von 4
		6 (22 min)	Ja	0 von 4
Membrantechnik 300 Ah/l mit Glanzbildner	nein	1 (60 min)	Nein	1 von 4
		6 (20 min)	Nein	4 von 4
	ja	1 (60 min)	Nein	4 von 4
		6 (20 min)	Ja	0 von 4
Membrantechnik 2 Ah/l mit Glanzbildner	nein	1 (50 min)	Nein	4 von 4
		6 (15 min)	Nein	4 von 4
	ja	1 (50 min)	Nein	3 von 4
		6 (15 min)	Nein	4 von 4
Membrantechnik 2 Ah/l ohne Glanzbildner	nein	1 (40 min)	Nein	3 von 4
		6 (11 min)	Nein	4 von 4
	ja	1 (40 min)	Nein	1 von 4
		6 (11 min)	Ja	0 von 4

Im Vergleich zwischen dem Membrantechnik-Neuansatz und dem Membrantechnik-Bad mit 300 Ah/l zeigte sich bei Anwesenheit von Glanzbildner, dass das ältere Bad tendenziell zu besseren Ergebnissen hinsichtlich der Werkstoffschädigung führt. Während die im älteren Bad mit 6 A/dm² beschichteten gestrahlten Kerbzugproben den Zeitstandversuch bestanden, versagten die im Neuansatz unter ansonsten gleichen Bedingungen beschichteten Proben deutlich.

Insgesamt führten die Zeitstandergebnisse zur Erkenntnis, dass wahrscheinlich die Optimierung mehrerer Parameter nötig ist, um eine Werkstoffschädigung zu

vermeiden (Abscheidestromdichte, Strahlvorbehandlung der Proben, Abwesenheit von Glanzzusatz).

Die gemessenen Permeationskurven sind in Abb. 4.9 und 4.10 dargestellt und zeigen aufgrund der Durchführung von Doppelversuchen zwei Kurven je Parametervariante. Wie zuvor festgelegt, wurde die Expositionszeit der Membranen bei der ZnNi-Abscheidung an die Kerbzugprobenbeschichtung angepasst. Die Bedingungen, unter denen die Kerbzugproben den Versprödungstest bestanden haben, sind in den Abbildungen gekennzeichnet.

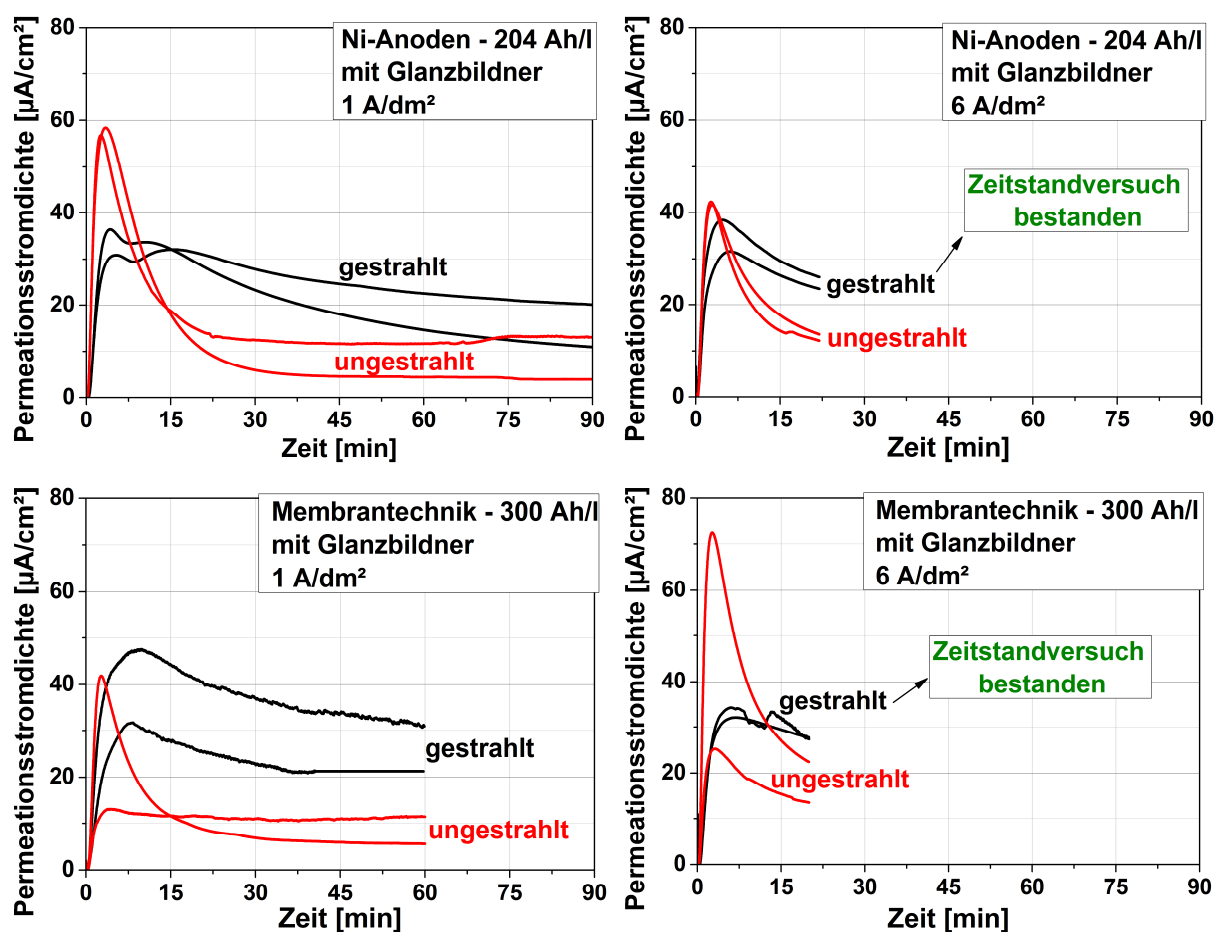


Abb. 4.9: Wasserstoffpermeation durch 300M-Membranen während der ZnNi-Abscheidung – Vergleich zwischen 1 und 6 A/dm² sowie zwischen gestrahlten und ungestrahlten Proben mit glanzbildnerhaltigem Ni-Anoden- und Membrantechnik-Bad (204 bzw. 300 Ah/l) (Prozessbedingungen bestandener Zeitstandversuche sind gekennzeichnet)

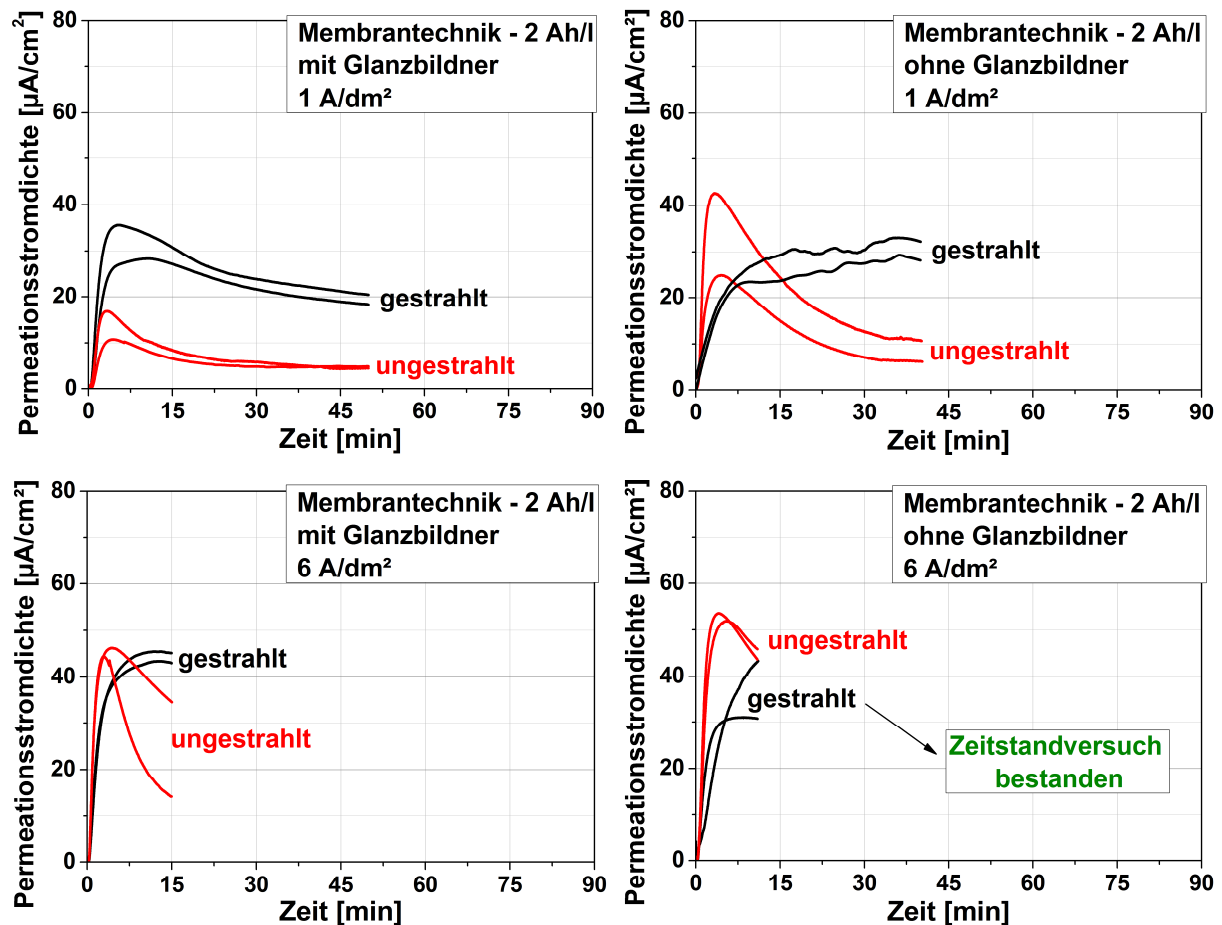


Abb. 4.10: Wasserstoffpermeation durch 300M-Membranen während der ZnNi-Abscheidung im Membrantechnik-Neuansatz (2 Ah/l) – Vergleich zwischen An- und Abwesenheit von Glanzbildner bei 1 und 6 A/dm² sowie bei gestrahlten und ungestrahlten Proben (Prozessbedingungen bestandener Zeitstandversuche sind gekennzeichnet)

Da die Soll-Dicke des ZnNi-Überzugs bei höheren Abscheidestromdichten schneller erreicht wird, fällt auch die Dauer der Wasserstoffbeladung der Proben und somit die Permeationsmessung entsprechend kürzer aus.

Ein eindeutiger Einfluss von Bad-Typ, Baddurchsatz, Glanzbildner und Abscheidestromdichte auf die Intensität der Wasserstoffpermeation war anhand der Kurven (Abb. 4.9, 4.10) nicht ermittelbar. Diese Parameter zeigten hier keine erkennbare Korrelation zur maximalen Permeationsstromdichte j_{max} oder dem gesamten Kurvenverlauf. Die Beschichtungsparameter, unter denen die Kerbzugproben den Zeitstandtest bestanden haben, zeigten bei hinsichtlich der Permeationskurven keinen erkennbaren Unterschied zu den übrigen Kurven.

Es war jedoch die Tendenz zu erkennen, dass bei ungestrahlter Probenoberfläche in der Regel ein schnellerer Abfall des Permeationsstroms nach dem Maximum stattfindet. Dies deutete darauf hin, dass eine Strahlvorbehandlung zu erleichterter Wasserstoffdiffusion führt, welches möglicherweise mit der Aufrauung der Oberfläche zusammenhängt. Die damit einhergehende Oberflächenvergrößerung würde den Übergang des Wasserstoffs in den Stahl grundsätzlich erleichtern.

Um detaillierte Informationen zum Wasserstoffverhalten zu erhalten, wurden in dieser Untersuchungseinheit erstmals die in Kapitel 4.2.2 (S. 67 ff.) erläuterten Wasserstoffbilanzierungen durchgeführt. Anhand der hierbei ermittelten Stromausbeute für die Metallabscheidung (Abb. 4.11) wurde die bei der ZnNi-Abscheidung produzierte Gesamtmenge an Wasserstoff ermittelt (Abb. 4.12). Neben der Menge des permeierten Wasserstoffs (Abb. 4.13) konnte somit zusätzlich der Anteil der produzierten Gesamtmenge berechnet werden, der in den Werkstoff eindringt und als Permeationswasserstoff erfasst wird (Abb. 4.14). Bei Wasserstoffmengenangaben wurde die Beschichtungsfläche der Permeationsmembran berücksichtigt, indem eine Oberflächennormierung der Messwerte durchgeführt wurde. Die in Abb. 4.11 – 4.14 dargestellten Hauptbalken repräsentieren den Mittelwert aus den jeweiligen Doppelversuchen. Die Einzelergebnisse werden durch die Fehlerbalken abgebildet.

Die im Stahl verbleibende Wasserstoffmenge $n_{\text{H trap}}$ wurde gemäß Gl. 4.15 (S. 71) berechnet. Da $n_{\text{H recomb}}$ jedoch durch Auffangen der Wasserstoffgasblasen in einer Bürette ermittelt wurde, fehlt es an ausreichender Genauigkeit zur Berechnung der geringen Werte, die $n_{\text{H trap}}$ annimmt. Daher wurden die für $n_{\text{H trap}}$ ermittelten Werte nicht in die Auswertung mit einbezogen und für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt.

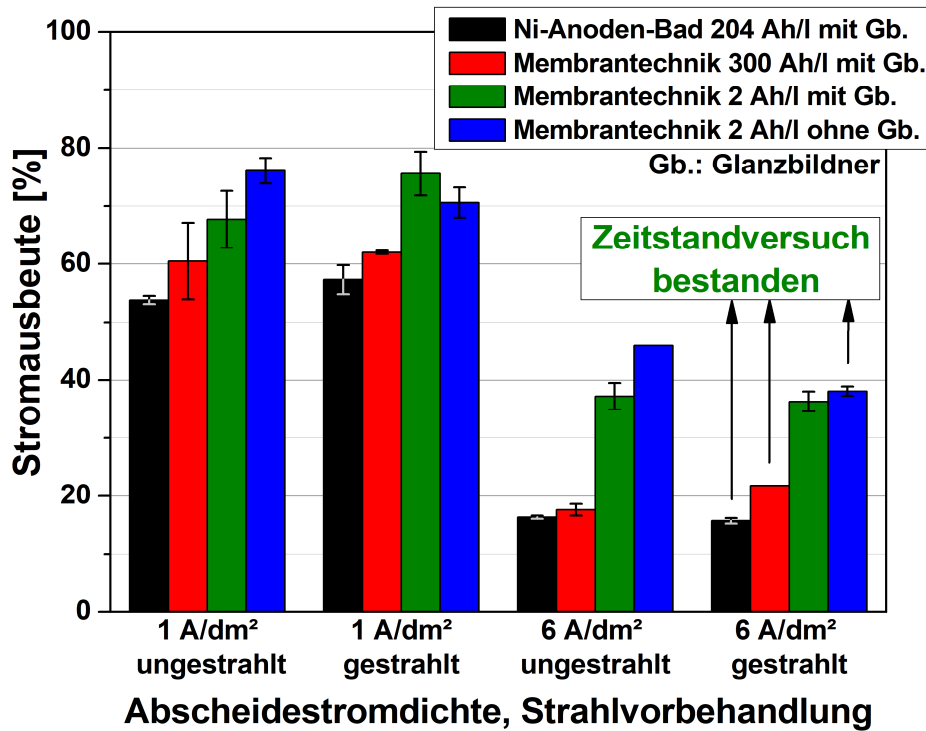


Abb. 4.11: Stromausbeute für die ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Variation Bad-Typ, Baddurchsatz, Glanzbildner, Strahlvorbehandlung und Stromdichte

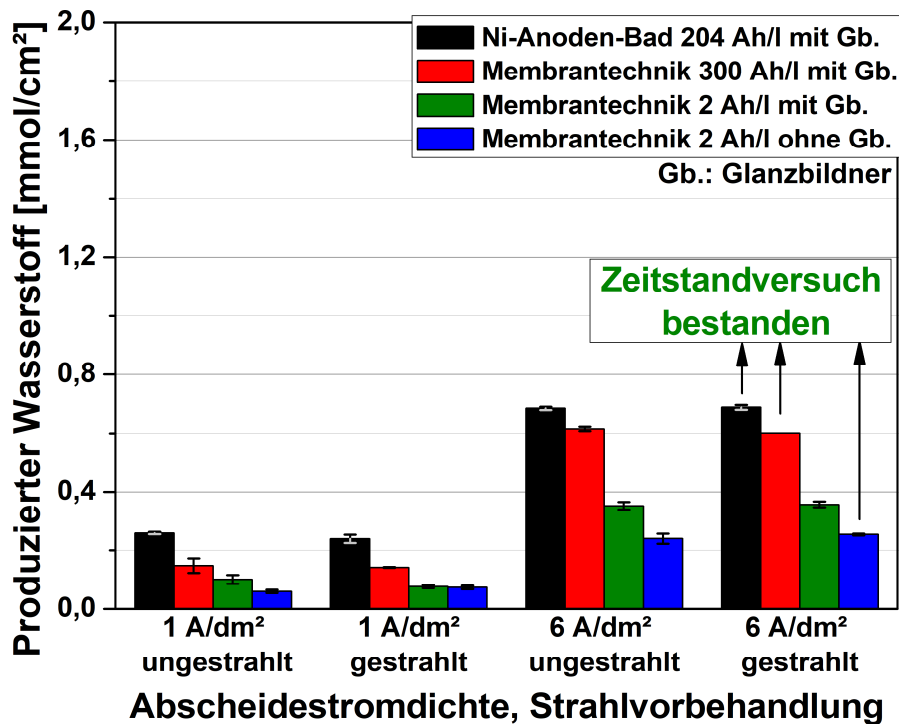


Abb. 4.12: Produzierter Wasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Variation Bad-Typ, Baddurchsatz, Glanzbildner, Strahlvorbehandlung und Stromdichte

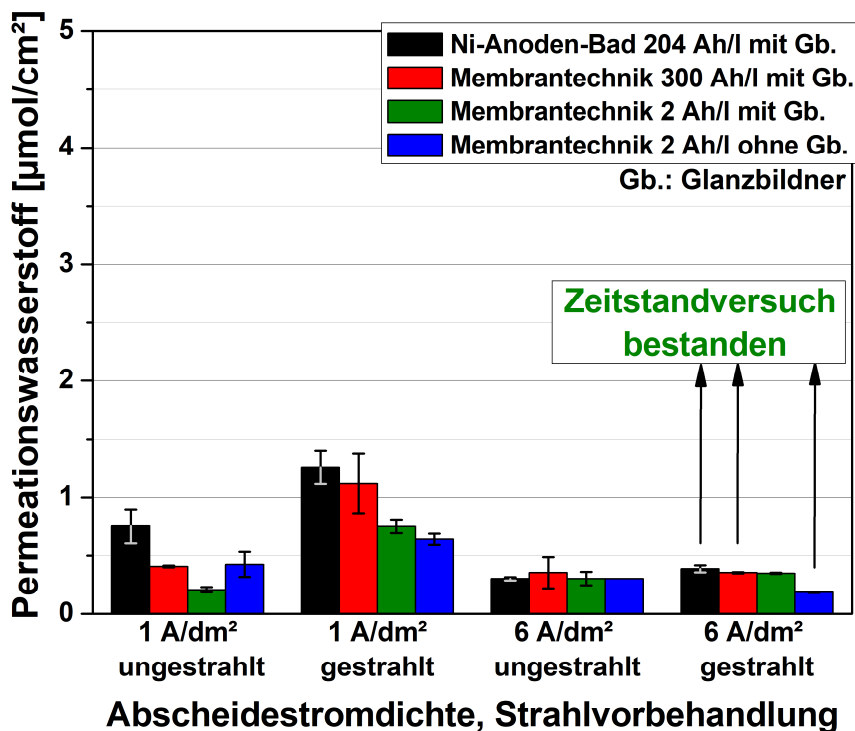


Abb. 4.13: Permeationswasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Variation Bad-Typ, Baddurchsatz, Glanzbildner, Strahlvorbehandlung und Stromdichte

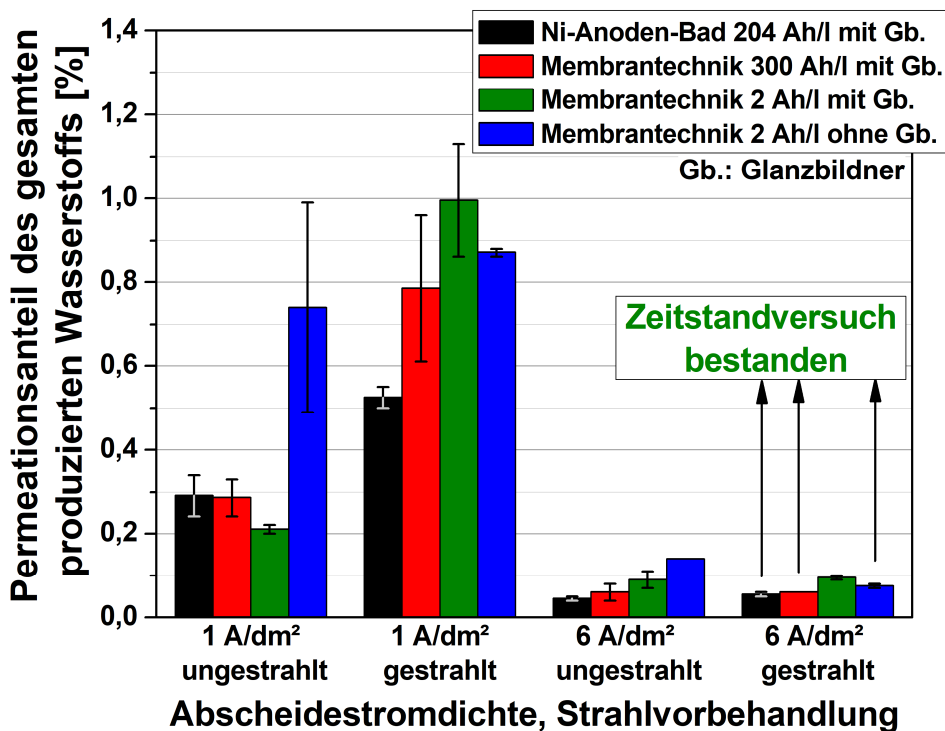


Abb. 4.14: Anteil des Permeationswasserstoffs am gesamten produzierten Wasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Variation Bad-Typ, Baddurchsatz, Glanzbildner, Strahlvorbehandlung und Stromdichte

Es zeigte sich deutlich, dass die Erhöhung der Abscheidestromdichte von 1 auf 6 A/dm² zu niedrigeren Stromausbeuten für die ZnNi-Abscheidung führt (Abb. 4.11). Ausbeuten zwischen 50 und 80 % bei 1 A/dm² stehen hierbei Werten zwischen 15 und 50 % bei 6 A/dm² gegenüber. Bei 6 A/dm² entfällt demnach ein höherer Anteil des Abscheidestroms auf die Wasserstoffproduktion.

Der Vergleich der vier Bad-Typen zeigt, dass die Membrantechnik bei fortgeschrittenem Baddurchsatz leicht verbesserte Stromausbeuten gegenüber dem Ni-Anoden-Bad aufwies. Bei allen Parametervariationen zeigte der Neuansatz stets höhere Werte als die älteren Bäder. Ein Einfluss der Strahlvorbereitung und des Glanzbildners war nicht erkennbar.

Bei 6 A/dm² ist die Wasserstoffproduktionsrate aufgrund der höheren Abscheidestromdichte und der darüber hinaus geringeren Stromausbeute wesentlich höher als bei 1 A/dm². Dies führt bei 6 A/dm² trotz der kürzeren Beschichtungszeit insgesamt zu einer deutlich größeren Wasserstoffmenge auf der Werkstoffoberfläche (Abb. 4.12).

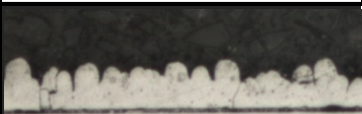

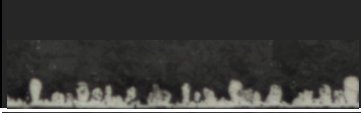
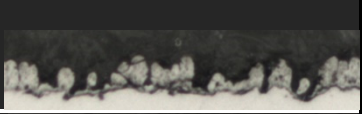

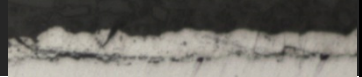

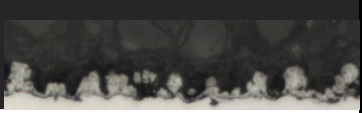
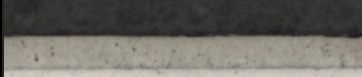


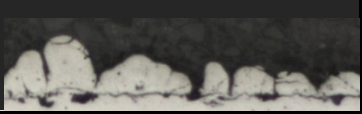

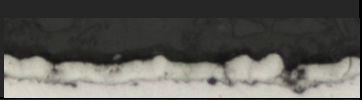


Dennoch wurde bei 1 A/dm² mehr Permeationswasserstoff registriert als bei 6 A/dm² (Abb. 4.13). Einzig beim Beschichten von ungestrahlten Membranen im Neuansatz mit Glanzbildner liegt der Wert bei geringerer Stromdichte etwas niedriger. Dementsprechend dringt bei 1 A/dm² ein höherer Anteil des Wasserstoffs (0,2 – 1,2 %) in den Werkstoff ein, anstatt zu H₂ zu rekombinieren (Abb. 4.14). Bei 6 A/dm² liegen die Werte dagegen bis zu zehnfach niedriger (0,05 und 0,2 %).

Aus Abb. 4.13 ist ersichtlich, dass gestrahlte Oberflächen bei geringer Abscheidestromdichte gegenüber ungestrahlten Proben zu erhöhter Wasserstoffaufnahme führten. Insgesamt wurde jedoch in beiden Fällen etwa gleich viel Wasserstoff produziert (Abb. 4.12). Bei gestrahlten Oberflächen dringt also ein größerer Anteil des produzierten Wasserstoffs in den Stahl ein (Abb. 4.14). Dies könnte durch die mit der Aufrauung des Stahls einhergehenden Oberflächenvergrößerung beim Strahlen begründet sein. Bei 6 A/dm² war dieser Effekt nicht mehr signifikant.

Anhand der erzielten Untersuchungsergebnisse konnte jedoch keine direkte Korrelation zwischen absorbierter Wasserstoffmenge und Werkstoffschädigung

gefunden werden. Daher wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Versprödung nicht allein mit dem Wasserstoffeintrag in den Stahl begründet werden kann, sondern eine gute Ausgasbarkeit des Wasserstoffs bei der Wärmebehandlung das entscheidende Kriterium darstellt. Da eine Hemmung oder Begünstigung der Wasserstoffeffusion vom ZnNi-Überzug abhängt, wurden Querschliffe von den beschichteten Permeationsmembranen angefertigt, um die Morphologie der ZnNi-Überzüge zu untersuchen. Tab.4.3 zeigt eine exemplarische Gegenüberstellung der Schliffbilder für die unterschiedlichen Beschichtungsparameter.

Tab. 4.3: Querschliffe der ZnNi-Überzüge auf 300M-Membranen

Elektrolyt	Abscheidestromdichte [A/dm ²]	ZnNi-Überzug Querschliff (Membranen)	
		ungestrahlt	gestrahlt
Ni-Anoden 204 Ah/l mit Glanzbildner	1		
	6		
Membrantechnik 300 Ah/l mit Glanzbildner	1		
	6		
Membrantechnik 2 Ah/l mit Glanzbildner	1		
	6		
Membrantechnik 2 Ah/l ohne Glanzbildner	1		
	6		

Maßstab

50 µm



Die Korrelation der Zeitstandergebnisse mit der Überzugsmorphologie (Tab. 4.3) zeigte, dass die Beschichtungsparameter, unter denen keine Wasserstoffversprödung festgestellt wurde, zu galvanotechnisch „schlechten“ Überzügen mit einem sehr zergliederten, porenreichen Schichtaufbau führten („Blumenkohlstruktur“). Die Abscheidebedingungen unter denen glatte, kompakte Metallüberzüge produziert wurden, führten dagegen stets zum Versagen der Kerbzugproben.

Dieser Befund stützt die Hypothese, dass die Ausgasbarkeit des Wasserstoffs das Hauptkriterium für das Gefährdungspotential des ZnNi-Beschichtungsprozesses ist. Kompakt abgeschiedene Überzüge zeigen eine größere Hemmung der Wasserstoffeffusion als Überzüge mit zergliederter Struktur.

Wird demnach ein Metallüberzug abgeschieden, der die Wasserstoffeffusion in ausreichendem Maße hemmt, kann bereits eine geringe Menge an absorbiertem Wasserstoff zum Werkstoffversagen führen, da sie trotz Wärmenachbehandlung zu großen Teilen im Werkstoff verbleibt. Im Gegensatz dazu kann der Werkstoff bei höheren Mengen eingedrungenen Wasserstoffs ungeschädigt bleiben, wenn die Morphologie des abgeschiedenen Metallüberzugs die Ausgasung begünstigt und die Wärmenachbehandlung eine genügende Menge Wasserstoff aus dem Werkstoff austreiben kann.

Diese Annahme würde auch den zuvor festgestellten negativen Einfluss des Glanzbildners erklären, da dieser die Erzeugung glatter, kompakter Schichten fördert, die eine Wasserstoffausgasung erschweren.

Die durch die Strahlvorbehandlung aufgeraute Werkstoffoberfläche hat unter anderem auch den positiven Effekt, dass unter ansonsten gleichen Bedingungen ein etwas stärker zergliederter ZnNi-Überzug erzielt wird, der die Wasserstoffeffusion positiv beeinflusst.

4.2.4 Stromdichteoptimierung und Passivierungseinfluss

Aufgrund des zuvor gezeigten positiven Einflusses auf das Versprödungsverhalten wurde fortan bei allen ZnNi-Bädern auf die Zugabe von Glanzbildner verzichtet. Außerdem wurden ab diesem Zeitpunkt alle Proben vor der Beschichtung einer Strahlvorbehandlung (EKF 180) unterzogen. Zur Optimierung der Abscheidestromdichte wurden bei den Kerbzugproben zunächst Versuchsreihen in den beiden bestehenden Elektrolytbädern bei 2, 3, 4, 5 und 7 A/dm² ohne Passivierung durchgeführt (Tab.4.4). Im Anschluss wurden dann in beiden Bädern weitere Kerbzugproben bei 1; 1,5; 2; 4; 6 und 10 A/dm² beschichtet, die als zusätzliche Korrosionsschutzmaßnahme passiviert wurden (Tab.4.5). Hierbei wurde eine Probenserie gelbchromatiert und eine weitere Serie einer Cr(VI)-freien Transparentpassivierung unterzogen. Ziel war es, die Eignung der Transparentpassivierung als Ersatz für die bisher übliche, aber ökologisch bedenkliche Gelbchromatierung zu prüfen. Bei jeder Parametervariante wurden zur besseren statistischen Absicherung zwei Sätze (8 Proben) geprüft. Abb. 4.15 zeigt exemplarisch ausgewählte beschichtete Kerbzugproben mit beiden Passivierungsarten.

Tab. 4.4: Zeitstandergebnisse – Variation Stromdichte
(ohne Glanzbildner, ohne Passivierung, Proben gestrahlt)

Bad-Typ	Abscheide- stromdichte [A/dm ²] (+ <i>Expositionszeit</i>)	Zeitstandtest bestanden
Ni-Anoden 207 Ah/l	2 (55 min)	Ja (8 Proben je Stromdichte)
	3 (45 min)	
	4 (35 min)	
	5 (30 min)	
	7 (30 min)	
Membrantechnik 317 Ah/l	2 (40 min)	Ja (8 Proben je Stromdichte)
	3 (30 min)	
	4 (25 min)	
	5 (20 min)	
	7 (15 min)	



Abb. 4.15: Exemplarische gestrahlte Kerbzugproben, die bei 2 A/dm^2 im glanzbildnerfreien Membrantechnik-Bad mit 212 Ah/l ZnNi-beschichtet wurden
links: Transparentpassivierung; **rechts:** Gelbchromatierung

Tab. 4.5: Zeitstandergebnisse – Variation Stromdichte und Passivierung
(ohne Glanzbildner, Proben gestrahlt)

Bad-Typ	Abscheide- stromdichte [A/dm^2] (+ <i>Expositionszeit</i>)	Passivierung		Zeitstandtest bestanden
		Transparent- passivierung	Gelb- chromatierung	
Ni-Anoden 212 Ah/l	1 (115 min)	x		Ja (8 Proben je Variante)
			x	
	1,5 (77 min)	x		
			x	
	2 (57 min)	x		
			x	
4 (42 min)	x			
		x		
6 (40 min)	x			
		x		
10 (30 min)	x			
		x		
Membran- technik 318 Ah/l	1 (60 min)	x		Ja (8 Proben je Variante)
			x	
	1,5 (50 min)	x		
			x	
	2 (45 min)	x		
			x	
4 (35 min)	x			
		x		
6 (25 min)	x			
		x		
10 (15 min)	x			
		x		

Die Zeitstandversuche wurden bei allen untersuchten Stromdichten und mit beiden Passivierungstypen bestanden. Dies bestätigt die bisherige Erkenntnis, dass das Vermeiden von Glanzbildner und die Strahlvorbehandlung der Proben ausreichend positive Auswirkungen auf das Versprödungsverhalten des höchstfesten Stahls haben. Zudem zeigte sich, dass sowohl die Gelbchromatierung als auch die Transparentpassivierung unter den getesteten Bedingungen keine negativen Auswirkungen auf das Zeitstandergebnis haben. Um sich jedoch als geeigneter Ersatz für die Gelbchromatierung zu erweisen, muss vor allem die ausreichende Korrosionsschutzwirkung der Transparentpassivierung bestätigt werden. Die entsprechenden Untersuchungen werden in Kapitel 4.3 (S. 107 ff.) behandelt.

Bei den Tests konnte über den gesamten Stromdichtebereich von 1 – 10 A/dm² keine Wasserstoffversprödung des höchstfesten Stahls nachgewiesen werden. Jedoch kam es bei den vorherigen Untersuchungen an einer von vier Kerbzugproben, die nach Strahlvorbehandlung bei 1 A/dm² im neu angesetzten Membrantechnik-Bad (2 Ah/l) ohne Glanzbildner beschichtet wurden, im Zeitstand zum Bruch (Tab. 4.2, S. 74). Da jedoch die hier mit 6 A/dm² beschichteten Proben den Test bestanden haben, scheinen nur niedrige Abscheidestromdichten im Bereich von 1 A/dm², zumindest im neu angesetzten Membrantechnik-Bad, im kritischen Bereich zu liegen. Die Erhöhung der Stromdichte zeigte hier also einen positiven Effekt auf das Versprödungsverhalten des beschichteten Stahls.

Ab einem Wert von 6 A/dm² wurden jedoch Haftungsprobleme bei den Proben beobachtet, die sich durch das Ablösen des Überzugs äußerten. Somit liegt die obere Grenze für die Abscheidestromdichte im Bereich von 5 A/dm².

Auch bei den Permeationsmembranen wurden zur Optimierung der Abscheidestromdichte Messungen bei 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7 und 10 A/dm² durchgeführt. Auf eine Passivierung wurde hierbei verzichtet. Die in Abb. 4.16 und 4.17 dargestellten Permeationskurven sind aus den Einzelkurven der jeweiligen Doppelversuche gemittelt.

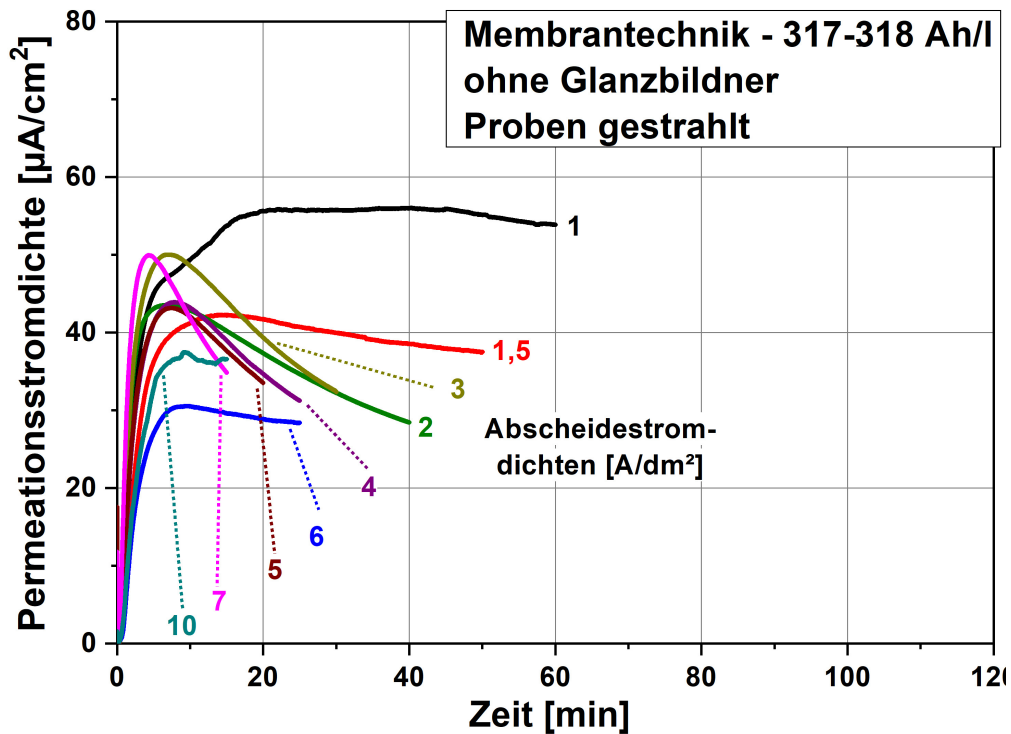


Abb. 4.16: Wasserstoffpermeation durch 300M-Membranen während der ZnNi-Abscheidung – Vergleich unterschiedlicher Abscheidestromdichten im Membrantechnik-Bad (ohne Glanzbildner, gestrahlte Proben)

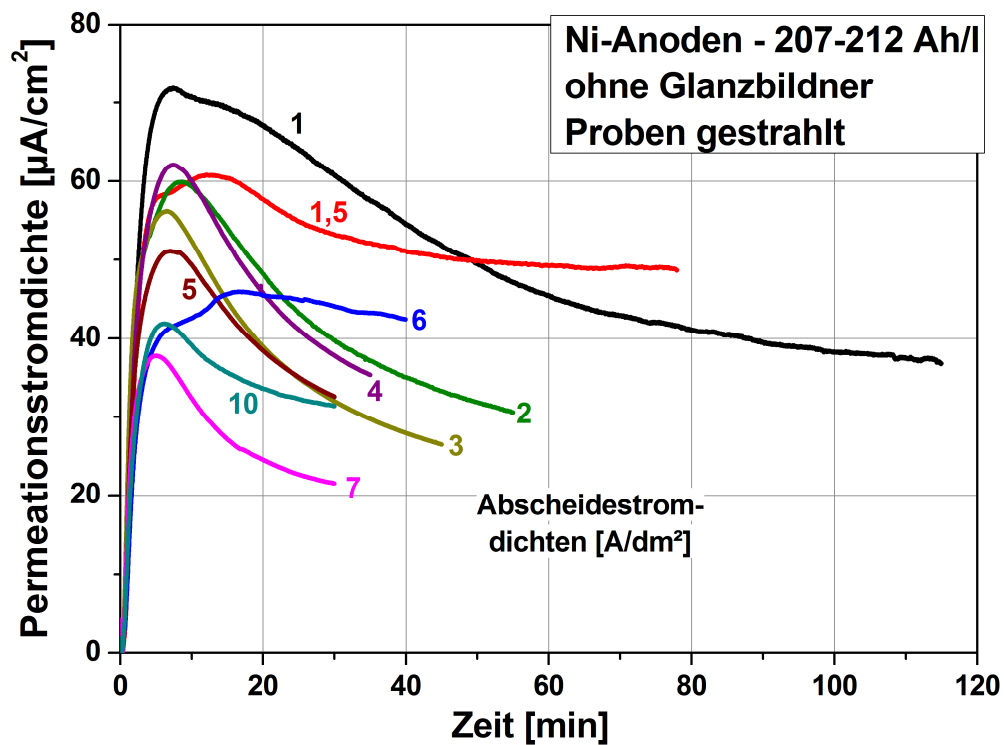


Abb. 4.17: Wasserstoffpermeation durch 300M-Membranen während der ZnNi-Abscheidung – Vergleich unterschiedlicher Abscheidestromdichten im Ni-Anoden-Bad (ohne Glanzbildner, gestrahlte Proben)

Die Permeationskurven zeigten bei beiden Bad-Typen die grundsätzliche Tendenz, bei steigender Abscheidestromdichte niedrigere Maxima auszubauen (Tab. 4.6). Ebenso lassen die Kurvenverläufe insgesamt eine mit steigender Stromdichte sinkende Permeationsintensität erkennen. Hierbei liegen die Kurven der Membrantechnik-Badführung in einem engeren und etwas niedrigeren Bereich als die Kurven beim Ni-Anoden-Bad. Dieser Befund und die stets längeren Beschichtungszeiten beim Ni-Anoden-Bad (Tab. 4.5, S. 84) zeigen, dass der Werkstoff bei dieser Badführung grundsätzlich etwas stärker mit Wasserstoff beladen wird.

Um den Einfluss der Abscheidestromdichte genauer zu ermitteln, wurde auch hier eine Wasserstoffbilanzierung zu den Permeationsmessungen durchgeführt, deren zentrale Ergebnisse in Abb. 4.18 – 4.21 dargestellt sind. Aufgeführt sind wieder die jeweiligen Mittelwerte mit den zugehörigen Einzelwerten als Fehlerbalken.

Tab. 4.6: Maximale Permeationsstromdichte bei unterschiedlichen Stromdichten im Membrantechnik- und Ni-Anoden-Bad (ohne Glanzbildner, gestrahlte Proben)

Abscheidestromdichte [A/dm ²]	Maximale Permeationsstromdichte j_{\max} [μA/cm ²]	
	Membrantechnik-Bad (317 – 318 Ah/l)	Ni-Anoden-Bad (207 – 212 Ah/l)
1	56,0	71,9
1,5	42,2	60,8
2	43,6	59,9
3	50,0	56,2
4	43,9	62,1
5	43,2	51,1
6	30,6	45,9
7	49,9	37,8
10	41,9	41,9

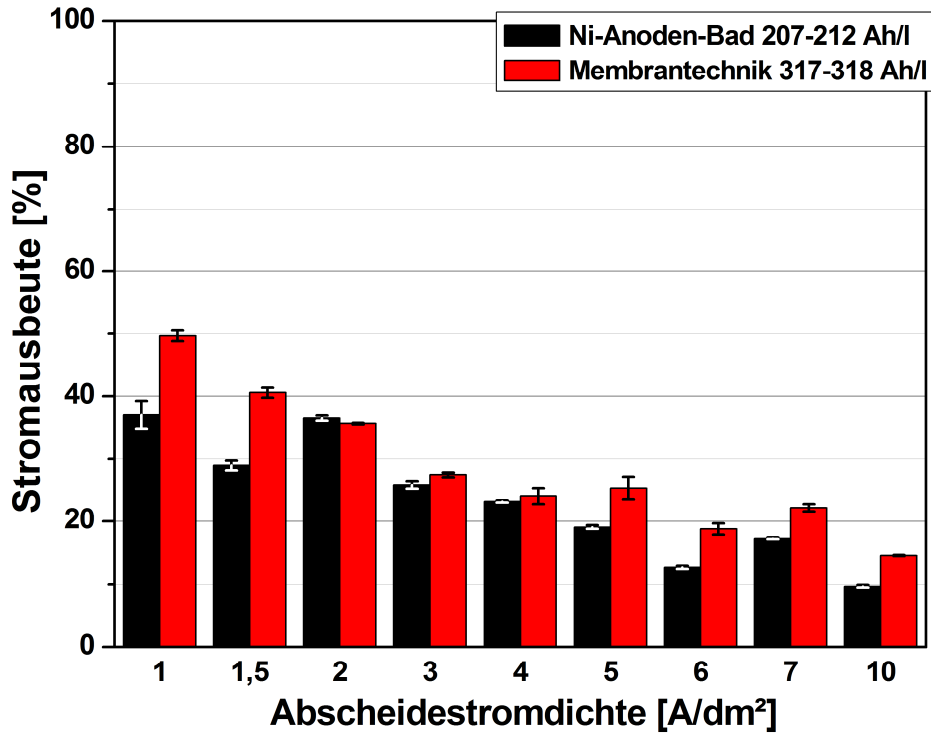


Abb. 4.18: Stromausbeute für die ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Einfluss der Abscheidestromdichte (ohne Glanzbildner, gestrahlte Proben)

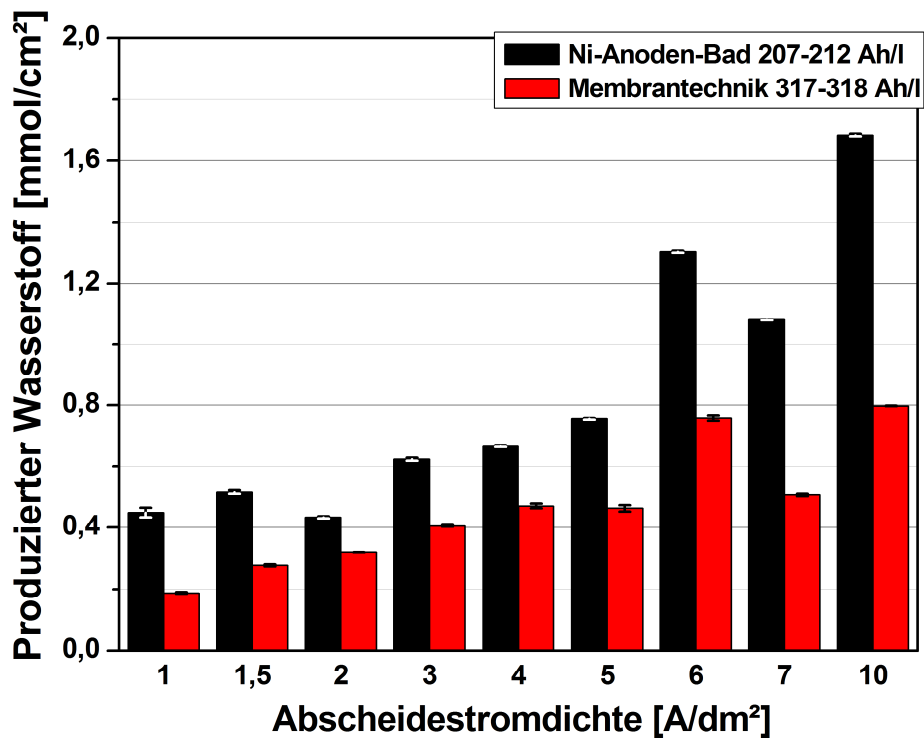


Abb. 4.19: Produzierter Wasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Einfluss der Abscheidestromdichte (ohne Glanzbildner, gestrahlte Proben)

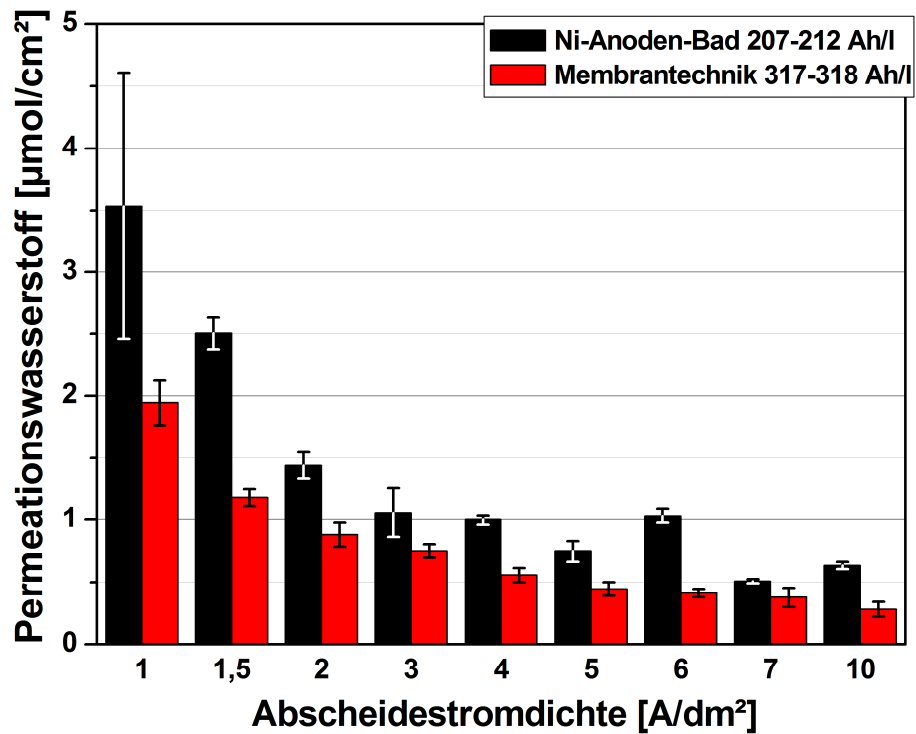


Abb. 4.20: Permeationswasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Einfluss der Abscheidestromdichte (ohne Glanzbildner, gestrahlte Proben)

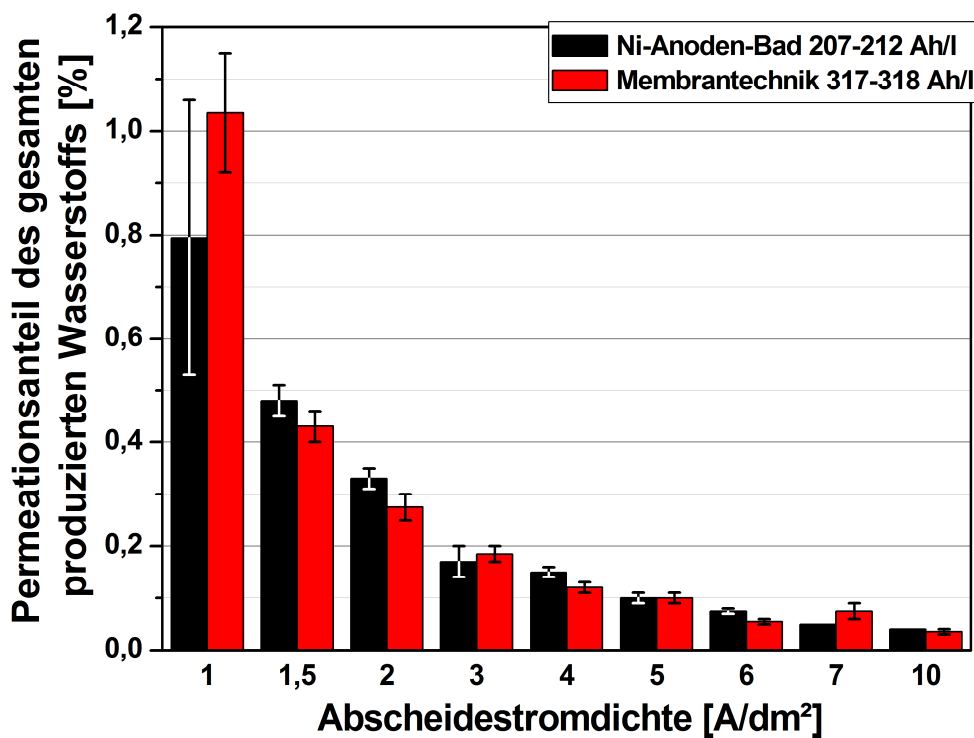


Abb. 4.21: Anteil des gesamten produzierten Wasserstoffs, der bei der ZnNi-Abscheidung durch die 300M-Membranen permeiert – Einfluss der Abscheidestromdichte (ohne Glanzbildner, gestrahlte Proben)

Anhand der Permeationsversuche konnte der bisherige Befund bestätigt werden, dass die Stromausbeute mit steigender Abscheidestromdichte geringer ausfällt (Abb. 4.18). Während der Wert beim Ni-Anoden-Bad von fast 40 % bei 1 A/dm² auf 10 % bei 10 A/dm² sank, fiel der Wert bei diesen Abscheidestromdichten im Membrantechnik-Bad von 50 % auf 15 %. Im Vergleich der beiden Bad-Typen ergaben sich mit konventionellen Ni-Anoden in der Regel niedrigere Stromausbeuten unter ansonsten gleichen Bedingungen.

Auch bei dieser Untersuchungseinheit wurde mit Erhöhung der Abscheidestromdichte eine Steigerung der Wasserstoffabscheidung trotz kürzerer Beschichtungszeiten festgestellt (Abb. 4.19). Hierbei wurde entsprechend der niedrigeren Stromausbeute beim Ni-Anoden-Bad stets eine höhere Wasserstoffmenge als mit Membrantechnik gebildet. Der Wert lag hier zum Teil doppelt so hoch.

Das Mehrangebot an Wasserstoff führte dazu, dass beim Elektrolyt mit Ni-Anoden eine größere Menge Wasserstoff in den Stahl eindrang. Dies zeigte die gemessene Menge an Permeationswasserstoff (Abb. 4.20), die auch hier mit steigender Abscheidestromdichte abnahm. Während 1 A/dm² zu Werten oberhalb von 10 µmol (Ni-Anoden) bzw. 7 µmol (Membrantechnik) führte, wurden bei 3 A/dm² nur noch maximal 5 µmol (Ni-Anoden) bzw. 3 µmol (Membrantechnik) gemessen. Bei weiterer Erhöhung sank der Wert weiter bis auf 2 µmol (Ni-Anoden) bzw. 1 µmol (Membrantechnik).

Auch beim Permeationsanteil des gesamten gebildeten Wasserstoffs konnten die vorherigen Ergebnisse bestätigt werden. Der Anteil sank kontinuierlich mit ansteigender Abscheidestromdichte (Abb. 4.21). Hierbei zeigte sich kein Unterschied zwischen den beiden Bad-Fahrweisen. Bei 1 A/dm² wurde etwa 1 % des Wasserstoffs als Permeationswasserstoff gemessen, bei 3 A/dm² maximal 0,2 % und bei 10 A/dm² lag der Wert unterhalb 0,05 %. Folglich rekombiniert mit steigender Abscheidestromdichte ein größerer Teil des gebildeten Wasserstoffs zu entweichendem Wasserstoffgas.

Die gleichartig beschichteten Kerbzugproben haben alle den Zeitstandtest bestanden. Ein Zusammenhang zwischen permeierter Wasserstoffmenge und Werkstoffausfall konnte jedoch auch hier nicht gefunden werden. Zuvor hatten Abscheidebedingungen



















zu deutlicher Wasserstoffversprödung geführt, unter denen weniger als $1 \mu\text{mol}$ Permeationswasserstoff gemessen wurde (Abb. 4.13, S. 79, 1 A/dm^2 , Glanzbildner, Proben ungestrahlt). Demgegenüber wurde keine Versprödung unter Prozessparametern festgestellt, die bis zu 20-mal mehr Permeationswasserstoff geführt haben (Abb. 4.20, 1 A/dm^2 , ohne Glanzbildner, Proben gestrahlt). Auch dieser Befund bestärkte die bisherige Hypothese, dass die wesentliche Voraussetzung für die Erhaltung der Werkstoffeigenschaften eine durch Strahlvorbehandlung und Glanzbildnerverzicht begünstigte Wasserstoffausgasung ist.

Trotz dieser Erkenntnis ist eine Minimierung des Wasserstoffeintrags in den Werkstoff anzustreben, um die Wahrscheinlichkeit einer Werkstoffschädigung so gering wie möglich zu halten. Anhand der Ergebnisse aus der Wasserstoffbilanzierung konnte der erhebliche Einfluss der Abscheidestromdichte auf das Wasserstoffverhalten und die Beladung des Werkstoffs deutlich gezeigt werden. So wurde ein kontinuierliches Absinken der Permeationswasserstoffmenge bei Erhöhung der Stromdichte festgestellt, welches sich durch einen starken Abfall zwischen 1 und 3 A/dm^2 auszeichnet. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte verringerte sich der Wert nur noch geringfügig. Bereits zwischen 4 und 5 A/dm^2 war keine signifikante Änderung mehr zu beobachten. Aufgrund der zuvor erwähnten mangelhaften Haftung zwischen ZnNi-Überzug und Stahlsubstrat sind Abscheidestromdichten ab 6 A/dm^2 ohnehin nicht praktikabel. Demnach ergab die Auswertung der Permeationsuntersuchungen eine optimale Abscheidestromdichte von etwa 4 A/dm^2 .

Anhand dieser systematischen Untersuchungen konnte auch gezeigt werden, dass die Wasserstoffbeladung des Werkstoffs beim Membranverfahren etwas geringer ausfällt als beim Ni-Anoden-Bad. Dies führte jedoch zu keiner feststellbaren Auswirkung auf das Schädigungsverhalten des Werkstoffs, so dass sich grundsätzlich beide Verfahren für ein versprödungsfreies ZnNi-Beschichtungsverfahren für höchstfesten Stahl eignen. Die für wesentlich befundenen optimalen Parameter sind die Strahlvorbehandlung der Probenoberfläche, die Abwesenheit von Glanzbildner im Elektrolyten sowie eine Abscheidestromdichte von 4 A/dm^2 . Waren diese Bedingungen erfüllt, konnte mit beiden Badfahrweisen eine ZnNi-Abscheidung erzielt werden, bei der die 300M-Kerbzugproben den Zeitstandversuch bestanden.

Die lichtmikroskopisch ermittelte Morphologie der auf den Permeationsmembranen abgeschiedenen ZnNi-Überzüge ist in Tab. 4.7 aufgeführt.

Tab. 4.7: Querschliffe der ZnNi-Überzüge auf 300M-Membranen –
Einfluss der Abscheidestromdichte
(ohne Glanzbildner, Proben gestrahlt)

Abscheide- stromdichte [A/dm ²]	ZnNi-Überzug Querschliff (Membranen)	
	Ni-Anoden-Bad 207 – 212 Ah/l (ohne Glanzbildner)	Membrantechnik-Bad 317 – 318 Ah/l (ohne Glanzbildner)
1		
1,5		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
10		

Maßstab

50 µm

Die Annahme, dass poröse Überzüge entscheidend zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung beitragen, wurde durch die Querschliffe bestätigt. Die ZnNi-Überzüge der Membranen zeigten grundsätzlich ein zergliedertes Wachstum (Tab. 4.7) und die Zeitstandversuche wurden alle bestanden. Zudem zeigte die Untersuchung der Morphologie der abgeschiedenen ZnNi-Überzüge, dass der Zergliederungsgrad der Schicht mit steigender Abscheidestromdichte zunimmt. Dies wirkt sich grundsätzlich positiv auf die Wasserstoffausgasung aus.

4.2.5 Einfluss des Glanzbildners

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse zeigten, dass die Anwesenheit von Glanzbildner im Elektrolyten das Schädigungspotential der ZnNi-Abscheidung maßgeblich erhöht. Der Verzicht auf Glanzbildner ist daher für ein ZnNi-Abscheidungsverfahren für höchstfesten Stahl eine zentrale Voraussetzung, um die Gefahr von Wasserstoffversprödung zu minimieren.

Da die bisherigen Permeationsuntersuchungen nur wenige Daten zum Einfluss des Glanzbildners auf die Wasserstoffpermeation lieferten, wurden weitere systematische Untersuchungen hierzu durchgeführt. Diese sollten die bisherigen Permeationsmessungen an gestrahlten Membranen ergänzen, die bereits bei einer Abscheidestromdichte von 1 und 6 A/dm² im Membrantechnik-Neuansatz (2 Ah/l) ohne und mit Glanzbildner durchgeführt wurden (Kapitel 4.2.3, S. 72 ff.). Daher wurde in diesen Bädern zusätzlich die Wasserstoffpermeation bei der ZnNi-Abscheidung mit 2, 4, 5 und 10 A/dm² untersucht. Tab. 4.8 zeigt die jeweiligen Expositionszeiten. Kerbzugproben wurden hierbei nicht beschichtet, da der Einfluss auf die Versprödungswirkung bereits ausreichend geklärt war. Es sollten lediglich die Auswirkungen auf die Wasserstoffpermeation untersucht werden. Die neu ermittelten Permeationskurven sind zusammen mit den bisherigen Ergebnissen des Membrantechnik-Neuansatzes in Abb. 4.22 dargestellt. Die Kurven wurden aus den durchgeführten Doppelversuchen gemittelt.

Tab. 4.8: Versuchsmatrix der Permeationsmessungen – Ergänzende Untersuchung zum Glanzbildnereinfluss (gestrahlte Proben)

Bad-Typ	Abscheidestromdichte [A/dm^2]	Expositionszeit [min]
Membrantechnik 2 Ah/l ohne Glanzbildner	2	23
	4	20
	5	15
	10	12
Membrantechnik 2 Ah/l mit Glanzbildner	2	27
	4	20
	5	5
	10	10

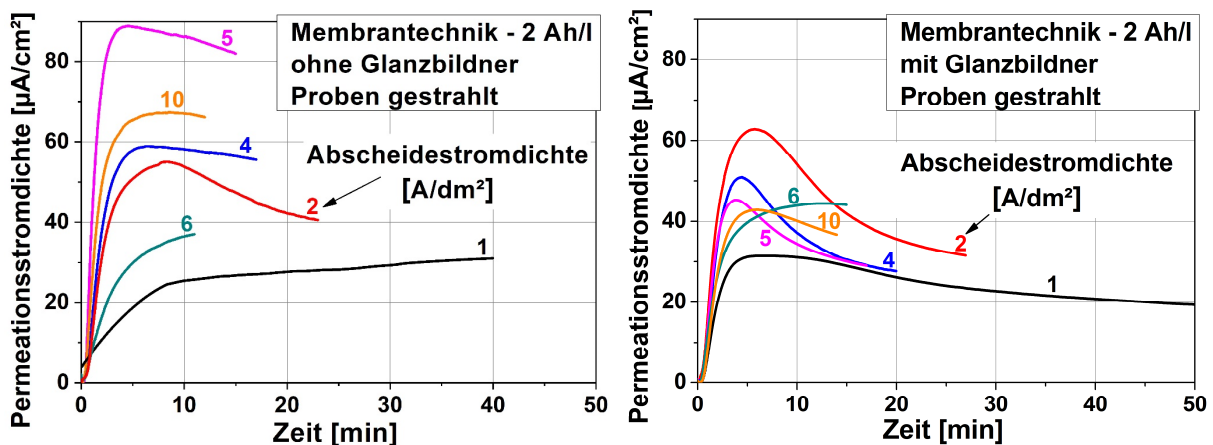


Abb. 4.22: Wasserstoffpermeation durch 300M-Membranen während der ZnNi-Abscheidung im Badneuansatz – Vergleich zwischen An- und Abwesenheit von Glanzbildner (Membrantechnik-Bad, Proben gestrahlt)

Die Permeationskurven im neu angesetzten Membrantechnik-Bad (2 Ah/l) zeigten weder mit noch ohne Glanzbildner die zuvor bei den bestehenden Bädern festgestellte Tendenz, dass die Intensität der Wasserstoffpermeation mit steigender Abscheidestromdichte zunimmt. Im neu angesetzten Bad ist sowohl ohne als auch mit Glanzbildner bei 1 A/dm^2 die niedrigste Intensität zu beobachten, insgesamt ist aber keine klare Korrelation zwischen Stromdichte und Kurvenverlauf zu erkennen.

Dagegen ist der Einfluss des Glanzbildners auf den Kurvenverlauf deutlich zu erkennen. Wurden die Proben mit Glanzbildner ZnNi-beschichtet, so zeigte die Permeationsstromdichte nach Erreichen des Maximums einen schnelleren Abfall als bei Glanzbildnerverzicht. Dies ist ein klares Indiz für eine größere Barrierewirkung der mit Glanzbildner abgeschiedenen kompakteren ZnNi-Überzüge. Die Hemmung der Wasserstoffdiffusion ist hier größer als bei den globulitischen, porösen Überzügen, die ohne Glanzbildnerzugabe erreicht werden.

Die gleiche Auswirkung auf den Verlauf der Permeationskurven wurde zuvor bei der Strahlvorbehandlung festgestellt (Kapitel 4.2.3, S. 72 ff.). Gestrahlte Proben zeigten in der Regel einen flacheren Abfall der Permeationsrate als Proben mit ungestrahlter Oberfläche.

Somit führt sowohl ein zergliederter, porenreicher ZnNi-Überzug als auch die Aufrauung der Substratoberfläche zur Begünstigung der Wasserstoffeffusion. Unter diesen Voraussetzungen kann der Wasserstoff zwar grundsätzlich leichter in den Stahl eindringen. Hinsichtlich der Wärmeausgasbehandlung bedeutet dieser Befund aber auch die Erleichterung der Wasserstoffeffusion. Dies erklärt, warum sich der Glanzbildnerverzicht und die Strahlvorbehandlung als wesentliche Bedingungen zur Vermeidung von Wasserstoffversprödung beim höchstfesten Stahl 300M herausgestellt haben.

An den Ergebnissen zeigt sich, dass eine begünstigte Wasserstoffausgasung bei der ZnNi-Beschichtung höchstfester Stähle wichtiger ist als die alleinige Minimierung des Wasserstoffeintrags. Entscheidend ist, dass die absorbierte Wasserstoffmenge leicht wieder auszutreiben ist.

Zur weiterführenden Analyse wurde erneut eine Wasserstoffbilanzierung durchgeführt, dessen wichtigste Ergebnisse in Abb. 4.23 – 4.26 dargestellt sind. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind auch hier zusätzlich zum aufgeführten Mittelwert durch die Fehlerbalken repräsentiert.

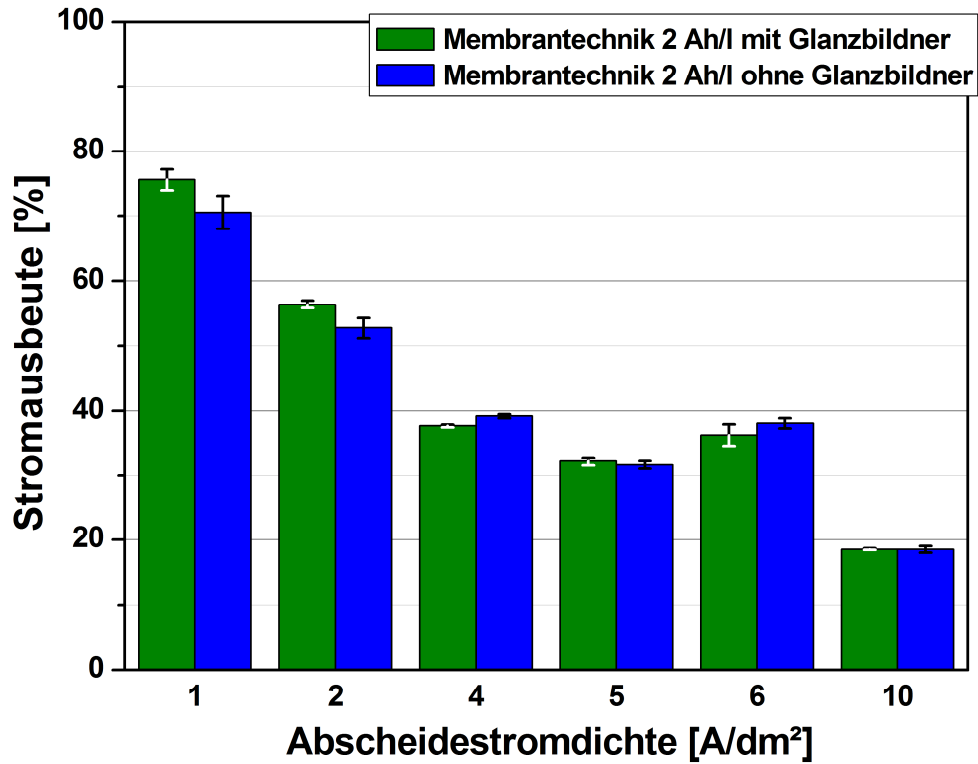


Abb. 4.23: Stromausbeute für die ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Einfluss des Glanzbildners (Proben gestrahlt)

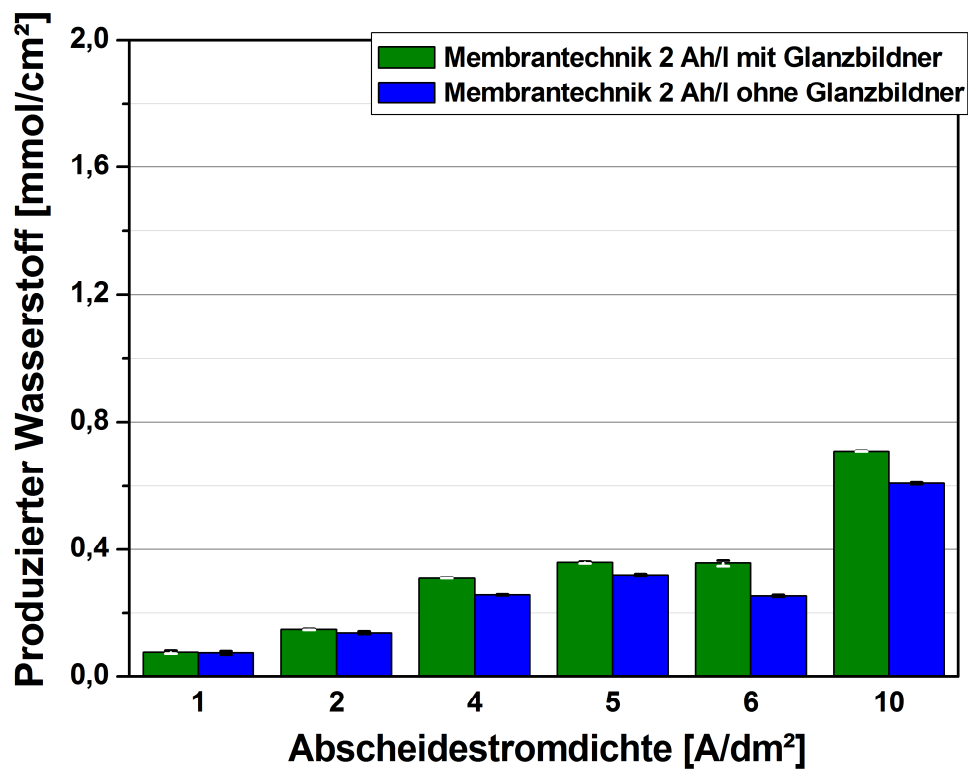


Abb. 4.24: Produzierter Wasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Einfluss des Glanzbildners (Proben gestrahlt)

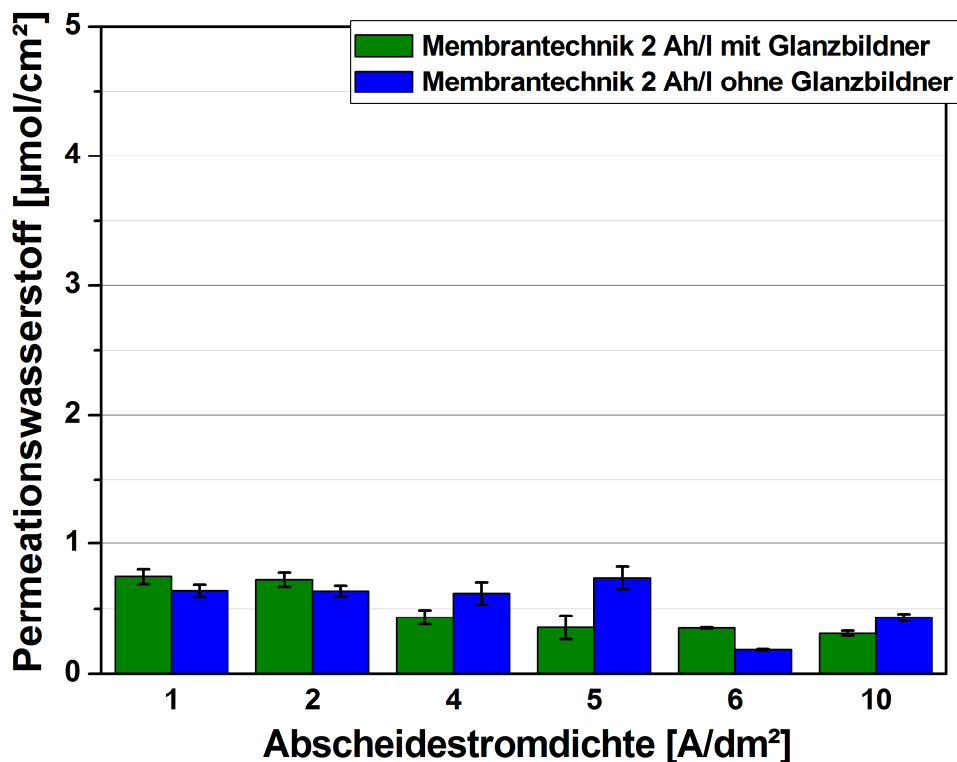


Abb. 4.25: Permeationswasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Einfluss des Glanzbildners (Proben gestrahlt)

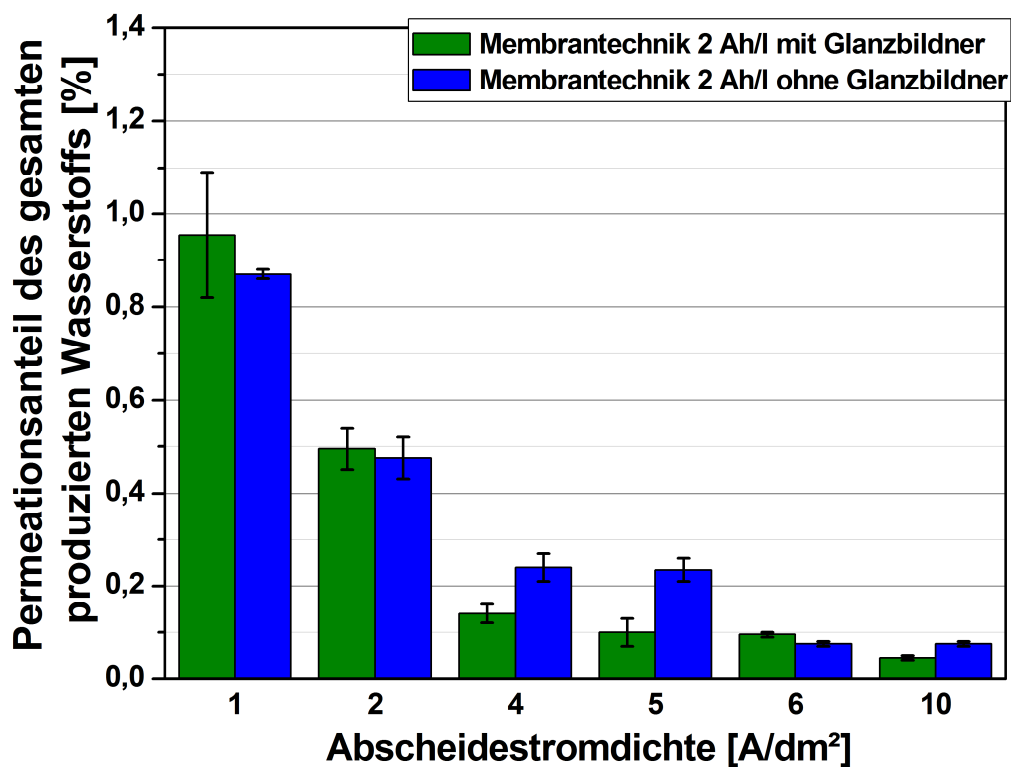


Abb. 4.26: Anteil des gesamten produzierten Wasserstoffs, der bei der ZnNi-Abscheidung durch die 300M-Membranen permeiert – Einfluss des Glanzbildners (Proben gestrahlt)

Es zeigte sich, dass der Zusatz von Glanzbildner beim Neuansatz keine wesentlichen Auswirkungen auf die Stromausbeute (Abb. 4.23), die produzierte Wasserstoffmenge (Abb. 4.24), den Permeationswasserstoff (Abb. 4.25) sowie den Permeationsanteil des produzierten Wasserstoffs (Abb. 4.26) hat. Demzufolge führt die anhand der Permeationskurven bei Glanzbildnerverzicht festgestellte Erleichterung der Wasserstoffdiffusion nicht generell zu einer höheren Wasserstoffbelastung des Werkstoffs. Unter ansonsten gleichen Bedingungen permeierte bei einigen Messungen ohne Glanzbildner mehr, bei einigen Messungen weniger Wasserstoff im Vergleich zu glanzbildnerhaltigem Elektrolyt (Abb. 4.25).

Ansonsten führte die Auswertung im Wesentlichen zu den gleichen Erkenntnissen wie die bisherigen Untersuchungseinheiten. Die Stromausbeute sank mit steigender Abscheidestromdichte, während insgesamt mehr Wasserstoff auf der Werkstoffoberfläche produziert wurde (Abb. 4.23, 4.24). Dagegen nahm die Menge an permeiertem Wasserstoff bei Erhöhung der Stromdichte ab, da ein geringerer Anteil des produzierten Wasserstoffs in den Werkstoff eingedrungen ist (Abb. 4.25, 4.26).

Inwieweit sich der Glanzbildner bei den unterschiedlichen Abscheidestromdichten auf die Überzugsmorphologie auswirkt, wurde anhand der lichtmikroskopisch untersuchten Querschliffe untersucht (Tab. 4.9).


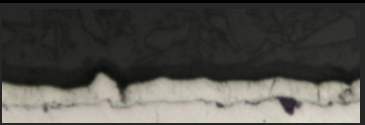
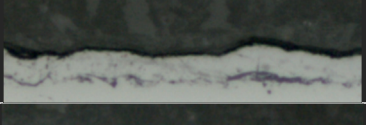





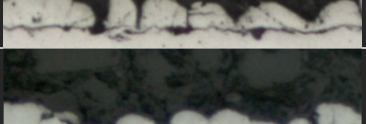
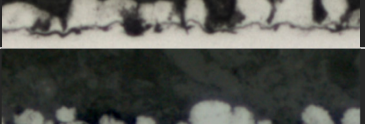
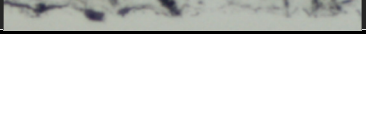

Der Glanzbildner zeigte seinen Einfluss auf die Schichtmorphologie umso deutlicher, je geringer die Abscheidestromdichte war. Während hier bei 1 und 2 A/dm² noch sehr geschlossene Überzüge produziert wurden, kam es trotz Glanzbildner ab 5 A/dm² zu einem sehr ungleichmäßigen und zergliederten Schichtaufbau. Bei 6 und 10 A/dm² sind deutliche Fehlstellen bzw. Poren sichtbar.


Anhand der Querschliffe ist ebenfalls ersichtlich, dass auch ohne Glanzbildner bei 1 A/dm² eine weitestgehend kompakte Schicht abgeschieden wird. Erst ab 2 A/dm² beginnt der Überzug, eine klar zergliederte Struktur auszubilden. Bei weiterer Erhöhung der Abscheidestromdichte nimmt der Zergliederungsgrad zu.

Zusammen mit den Permeationsergebnissen zeigte sich, dass der Glanzbildner grundsätzlich zu kompakteren ZnNi-Überzügen führt, sich aber nicht entscheidend auf

die Wasserstoffabsorption beim Beschichtungsprozess auswirkt. Obwohl die Wasserstoffbeladung des Werkstoffs durch den Einsatz von Glanzbildner nicht nennenswert gesteigert wird, erhöht die Glanzbildnerzugabe die Versprödungsgefahr erheblich. Auch dieser Befund bestätigt die Annahme, dass die durch Glanzbildner produzierten kompakteren ZnNi-Überzüge die Wasserstoffeffusion hemmen und somit das Wasserstoffgefährdungspotential steigern.

Tab. 4.9: Querschliffe der ZnNi-Überzüge auf 300M-Membranen – Einfluss des Glanzbildners (Proben gestrahlt)

Abscheide- stromdichte [A/dm ²]	ZnNi-Überzug Querschliff (Membranen)	
	Membrantechnik 2 Ah/l mit Glanzbildner	Membrantechnik 2 Ah/l ohne Glanzbildner
1		
2		
4		
5		
6		
10		

Maßstab 

4.2.6 Kontrolle der optimierten Prozessparameter

Der Verzicht auf Glanzbildner im Elektrolyten, die Strahlvorbehandlung der Werkstoffoberfläche und eine Abscheidestromdichte von 4 A/dm^2 zeigten sich bisher in Kombination als optimale Prozessparameter zur Vermeidung von Wasserstoffversprödung beim höchstfesten Stahl 300M.

Um dieses Ergebnis zu verifizieren, wurden Kontrollversuche durchgeführt. Da die Wasserstoffversprödung sowohl mit der konventionellen Ni-Anoden-Badführung als auch mit Membrantechnik unter den ermittelten Parametern vermieden werden konnte, gelten beide Bad-Typen als grundsätzlich geeignet für den optimierten Abscheideprozess. Es bleibt jedoch anzumerken, dass der Werkstoff bei der Membrantechnik-Fahrweise aufgrund der höheren Stromausbeute in der Regel einer geringeren Wasserstoffabsorption ausgesetzt war.

Aus verfahrenstechnischen Gründen beschränkten sich die Kontrollmessungen auf die Ni-Anoden-Badführung. Mit dem bestehenden Ni-Anoden-Bad wurden dann zwei weitere Untersuchungseinheiten bei 224 und 230 Ah/l durchgeführt. Zusätzlich wurde ein neues Ni-Anoden-Bad angesetzt, dessen Baddurchsatz kontinuierlich erhöht wurde. Zur systematischen Untersuchung des Baddurchsatzes erfolgten die Probenbeschichtungen hier in Abständen von 25 Ah/l. Die beiden Bäder unterschieden sich auch dadurch, dass dem bestehenden Bad bei früheren Abscheidungen Glanzbildner zugesetzt wurde, der ab einem Durchsatz von 207 Ah/l komplett abgebaut war und fortan nicht mehr nachdosiert wurde. Das neu angesetzte Bad blieb dagegen von Beginn an frei von Glanzbildner. Eine exemplarisch ausgewählte Kerbzugprobe ist in Abb. 4.27 dargestellt.

Tab. 4.10 zeigt die Versuchsmatrix sowie das Resultat der Zeitstandtests. Je Beschichtungsvariante wurden wieder acht Kerbzugproben auf Versprödung geprüft.

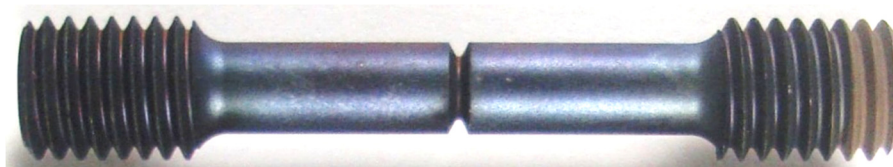


Abb. 4.27: Exemplarische Kerbzugprobe, die im Ni-Anoden-Bad unter optimierten Prozessparametern mit anschließender Transparentpassivierung ZnNi-beschichtet wurde (hier: neu angesetztes Bad mit 25 Ah/l)

Tab. 4.10: Zeitstandergebnisse – Kontrolle der optimierten Prozessparameter im Ni-Anoden-Bad (4 A/dm², ohne Glanzbildner, Transparentpassivierung, Proben gestrahlt)

Bad-Typ	Baddurchsatz [Ah/l] (+ Expositionszeit)	Zeitstandtest bestanden
Altes Ni-Anoden-Bad	224 (45 min)	Ja (8 Proben je Baddurchsatz)
	230 (40 min)	
Neues Ni-Anoden-Bad	2 (17 min)	Ja (8 Proben je Baddurchsatz)
	25 (25 min)	
	50 (25 min)	
	75 (30 min)	
	100 (30 min)	
	123 (30 min)	
	125 (35 min)	

Anhand der Zeitstandprüfungen konnten die zuvor als optimal befundenen Parameter sowohl im bestehenden als auch im neu angesetzten Ni-Anoden-Bad im untersuchten Baddurchsatzbereich erfolgreich bestätigt werden. Somit wurde hierbei nochmals abgesichert, dass gestrahlte Proben (EKF 180) in einem glanzbildnerfreien ZnNi-Elektrolyten bei 4 A/dm² keine Wasserstoffversprödung erleiden. Unter Verwendung dieser Prozessparameter kam es in keinem der bisherigen Untersuchungen zum Bruch von Kerbzugproben im Versprödungstest.

Parallel zur Beschichtung der Kerbzugproben wurden wieder Badproben zur Durchführung von Permeationsmessungen entnommen. Je Elektrolytzustand wurden auch hier Doppelversuche durchgeführt, deren resultierende mittlere Kurven in Abb. 4.28 dargestellt sind.

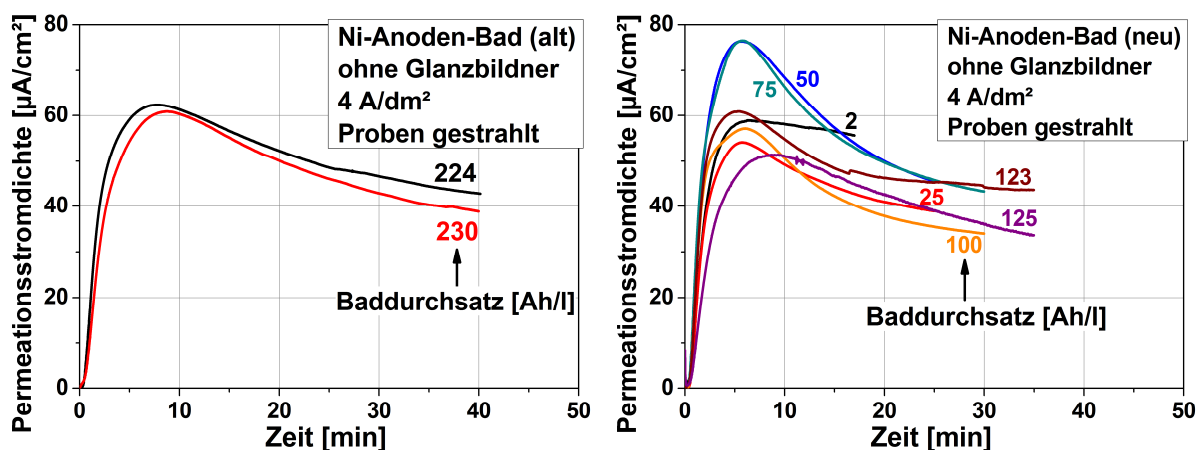


Abb. 4.28: Wasserstoffpermeation durch 300M-Membranen während der ZnNi-Abscheidung – Kontrolle der optimierten Prozessparameter im alten und neuen Ni-Anoden-Bad (ohne Glanzbildner, gestrahlte Proben, 4 A/dm²)

Sowohl beim bestehenden als auch beim neu angesetzten Ni-Anoden-Bad lagen die Permeationskurven unabhängig vom Baddurchsatz in einem eng eingegrenzten Bereich. Der Baddurchsatz zeigte somit keinen erkennbaren Einfluss auf die Intensität der Wasserstoffpermeation. Da die für die Soll-Überzugsdicke notwendige Expositionszeit umso länger ausfiel, je höher der Baddurchsatz war, stieg mit dem Durchsatz auch die Permeationswasserstoffmenge.

Zur genaueren Analyse wurden auch hier Stromausbeute (Abb. 4.29), produzierter Wasserstoff (Abb. 4.30), Permeationswasserstoff (Abb. 4.31) und Permeationsanteil des produzierten Wasserstoff (Abb. 4.32) bei den untersuchten ZnNi-Abscheidungen betrachtet. Auch hier werden die jeweiligen Einzelwerte der Doppelversuche durch die Fehlerbalken angegeben.

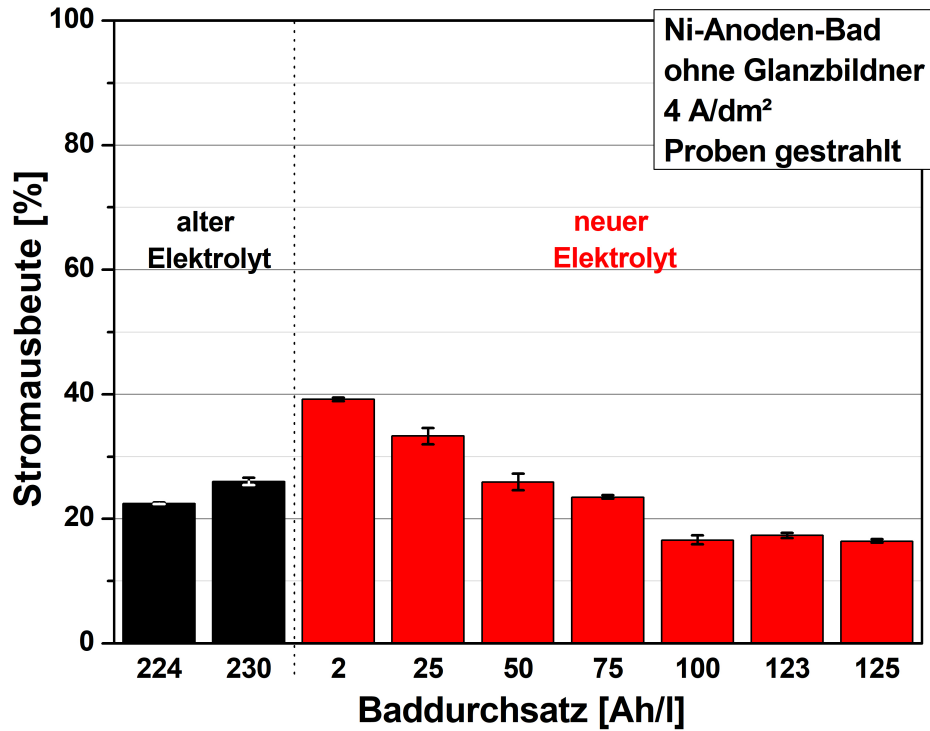


Abb. 4.29: Stromausbeute für die ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Kontrollmessungen im Ni-Anoden-Bad (ohne Glanzbildner, Proben gestrahlt, 4 A/dm²)

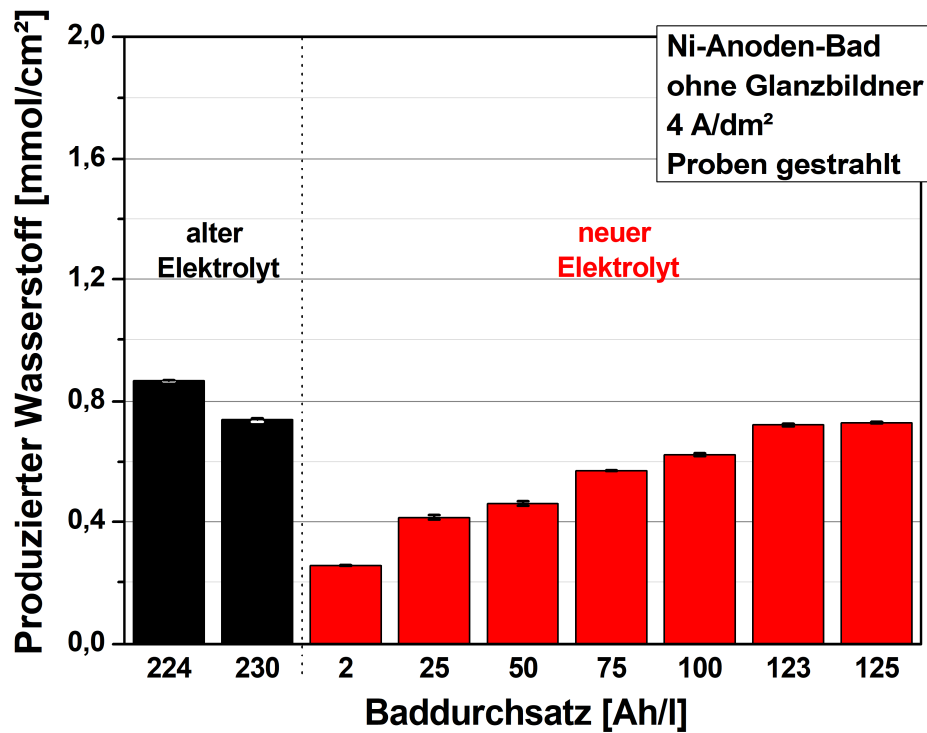


Abb. 4.30: Produzierter Wasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Kontrollmessungen im Ni-Anoden-Bad (ohne Glanzbildner, Proben gestrahlt, 4 A/dm²)

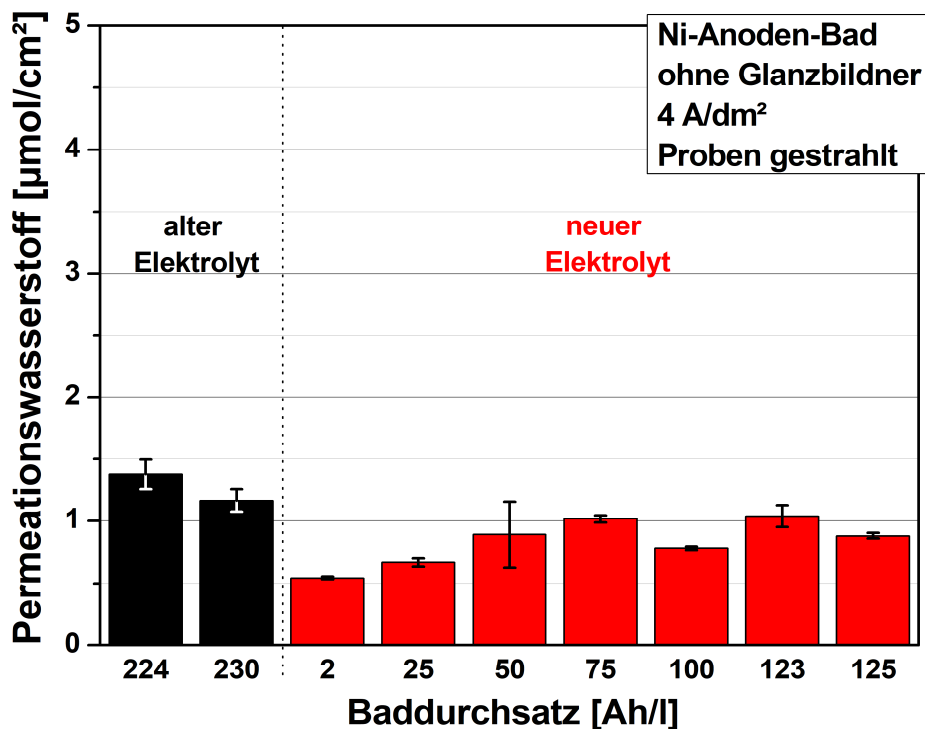


Abb. 4.31: Permeationswasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung auf 300M-Membranen – Kontrollmessungen im Ni-Anoden-Bad (ohne Glanzbildner, Proben gestrahlt, 4 A/dm²)

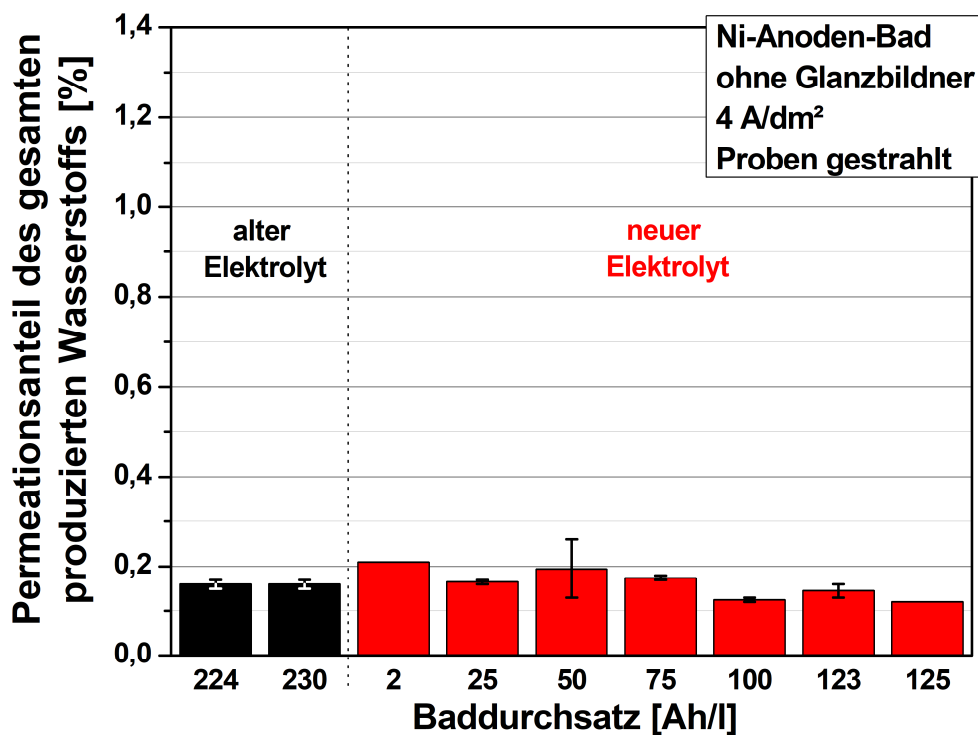


Abb. 4.32: Anteil des gesamten produzierten Wasserstoffs, der bei der ZnNi-Abscheidung durch die 300M-Membranen permeiert – Kontrollmessungen im Ni-Anoden-Bad (ohne Glanzbildner, Proben gestrahlt, 4 A/dm²)

Die Stromausbeute für die ZnNi-Abscheidung hatte ihren höchsten Wert beim frisch eingefahrenen Elektrolyt mit 2 Ah/l (Abb. 4.29). Von den hierbei ermittelten 40 % sank der Wert kontinuierlich mit steigendem Baddurchsatz bis ca. 18 % bei 100 Ah/l. Von da an blieb die Stromausbeute in etwa konstant. Die Stromausbeute des bestehenden Ni-Anoden-Bads lag bei einem Durchsatz von 224 – 230 Ah/l im Bereich von 25 %.









Die auf der Werkstoffoberfläche produzierte Wasserstoffmenge stieg mit fortschreitendem Baddurchsatz an (Abb. 4.30). Dies erklärt sich wieder durch Abfall der Stromausbeute sowie durch die hierdurch längeren Beschichtungszeiten. Der bei 2 Ah/l ermittelte Wert von 1 mmol erhöhte sich bis zu dem mutmaßlichen stationären Endwert bei Baddurchsätzen über 100 Ah/l etwa um das Dreifache.


Der gemessene Permeationswasserstoff hatte seinen niedrigsten Wert mit ca. 2 μmol beim frisch eingefahrenen Elektrolyt (Abb. 4.31). Bei steigendem Baddurchsatz steigt der Wert zunächst leicht an, bis er ab 75 Ah/l in einem Bereich zwischen 3 und 6 μmol pendelt. Dieser Anstieg ist im Wesentlichen auf die Erhöhung der Expositionszeiten zurückzuführen, da anhand der Permeationskurven ein grundsätzlich ähnlicher Verlauf der Wasserstoffpermeationsrate ersichtlich war (Abb. 4.28).

Alle durchgeführten Kontrolluntersuchungen zeichneten sich dadurch aus, dass der Permeationsanteil des gesamten produzierten Wasserstoffs um etwa 0,15 % schwankte (Abb. 4.32). Der Baddurchsatz scheint demnach keinen wesentlichen Einfluss auf diesen Wert zu haben.

Es bleibt die Erkenntnis, dass neu eingefahrene ZnNi-Bäder erwartungsgemäß das Gefährdungspotential für Wasserstoffversprödung verringern, da allein aufgrund verkürzter Beschichtungszeiten bzw. höherer Stromausbeute weniger Wasserstoff in den Werkstoff eindringt. Die erhöhte Wasserstoffbelastung des Werkstoffs bei fortgeschrittenem Baddurchsatz führt jedoch nicht zur Werkstoffschädigung, da unter den optimierten Parametern eine ausreichende Wasserstoffausgasung gewährleistet ist. Dies wird durch eine zergliederte, porenreiche Überzugsmorphologie erreicht, die auch bei allen Kontrolluntersuchungen anhand der Querschliffe lichtmikroskopisch gefunden wurden (Tab. 4.11).

Tab. 4.11: Querschliffe der ZnNi-Überzüge auf 300M-Membranen – Kontrolle der optimierten Prozessparameter im alten und neuen Ni-Anoden-Bad (ohne Glanzbildner, Proben gestrahlt, 4 A/dm²)

Bad-Typ	Baddurchsatz [Ah/l]	ZnNi-Überzug Querschliff (Membranen)
Altes Ni-Anoden-Bad	224	
	230	
Neues Ni-Anoden-Bad	2	
	25	
	50	
	75	
	100	
	125	

Maßstab  50 µm

4.3 Überprüfung des Korrosionsschutzes des ZnNi-Überzugs

Die ZnNi-Abscheidebedingungen wurden zuvor hinsichtlich der Wasserstoffgefährdung für höchstfesten Stahl erfolgreich optimiert. Um zusätzlich die ausreichende Korrosionsschutzwirkung des hierbei abgeschiedenen ZnNi-Überzugs zu überprüfen, wurden elektrochemische Rauschmessungen mit Auswertung durch die CoulCount-Diagnosesoftware durchgeführt.

Die Rauschmessungen erfolgten parallel zu den in Kapitel 4.2.6 beschriebenen Untersuchungen zur Kontrolle des optimierten ZnNi-Abscheideverfahrens. Zusätzlich zu den hier untersuchten Kerbzugproben und Permeationsmembranen wurden zu jedem Badzustand auch Blechstreifen für die Rauschmessungen mit ZnNi beschichtet.

Als Referenz für den Vergleich der Korrosionsintensität dienten Proben mit LHE-Cd-Überzug. Dieser Überzugstyp wird seit Jahrzehnten erfolgreich in der Luftfahrt eingesetzt, da er den hervorragenden Korrosionsschutz von Cadmium ermöglicht ohne bei höchstfesten Stählen zu Wasserstoffversprödung zu führen.

Bei den ausgelagerten ZnNi-beschichteten Blechstreifen war nach Ablauf der zweiwöchigen Auslagerung in 3,5%iger NaCl-Lösung keine oder nur geringfügige Weißrostbildung erkennbar. Ein Zusammenhang zwischen Weißrostbildung und Beschichtungsbadzustand war nicht erkennbar. Abb. 4.33 zeigt exemplarisch ausgewählte Proben vor und nach dem Korrosionstest. Die bei einigen Proben aufgetretene Weißrostbildung lag im akzeptablen Bereich. Bei keiner der untersuchten Proben wurde Rotrost festgestellt. Dass der Test bei einigen Proben zur Weißrostbildung führte während andere Proben ohne sichtbare Korrosionsprodukte blieben, ist vermutlich auf eine schwankende Qualität der Passivierung zurückzuführen.

Erwartungsgemäß zeigten auch die Referenzproben mit LHE-Cd-Überzug keinen Rotrost. Allerdings konnte aufgrund der optischen Veränderung festgestellt werden, dass auch die Gelbchromatierung stellenweise versagt hat (Abb. 4.34).

Es kann also anhand der Probenbegutachtung bereits festgehalten werden, dass die unter optimierten Abscheideparametern produzierten ZnNi-Überzüge mit der Cr(VI)-freien Transparentpassivierung grundsätzlich einen ähnlich guten Korrosionsschutz bieten können wie die bewährten LHE-Cadmium-Überzüge mit Gelbchromatierung.

Bei den elektrochemischen Rauschmessungen wurde zu jeder untersuchten Probenpaarung eine Rauschladungen-Zeit-Kurve durch die CoulCount-Diagnosesoftware bereitgestellt. Um die Korrosionsintensität zu beurteilen, wurde für jeden Beschichtungsbadzustand die maximale temporäre Kurvensteigung der zugehörigen Einzelkurven festgestellt (Tab. 4.12). Zudem wurden die Einzelkurven von gleichartig beschichteten Blechstreifen gemittelt (Abb. 4.35–4.37) und die durchschnittliche Kurvensteigung berechnet (Tab. 4.12).

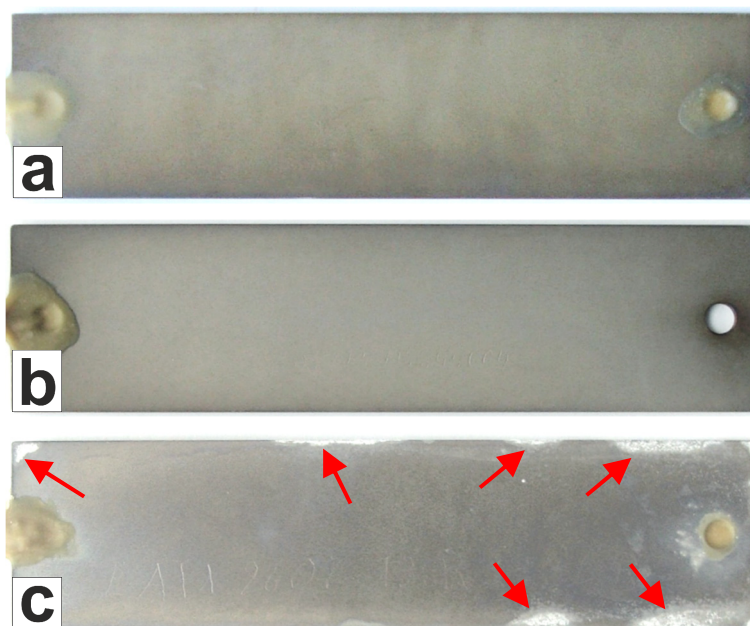


Abb. 4.33: Exemplarische ZnNi-beschichtete Blechstreifen mit Transparentpassivierung für die zweiwöchige Korrosionsprüfung in 3,5%iger NaCl-Lösung
a: vor Auslagerung; **b:** nach Auslagerung ohne Weißrost;
c: nach Auslagerung mit geringer Weißrostbildung (*siehe Pfeile*)

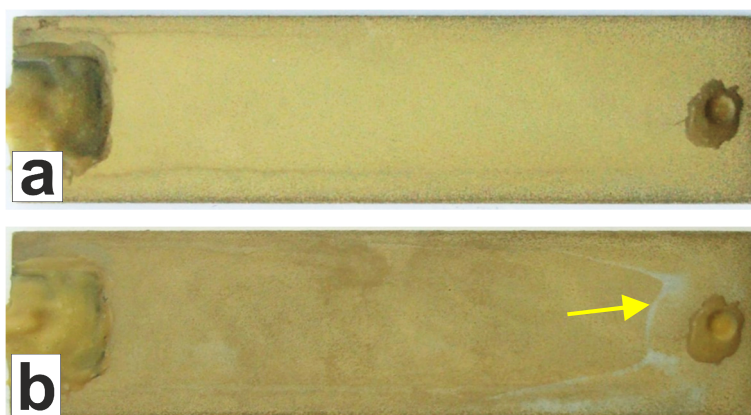


Abb. 4.34: Exemplarische LHE-kadmierte Blechstreifen mit Gelbchromatierung für die zweiwöchige Korrosionsprüfung in 3,5%iger NaCl-Lösung
a: vor Auslagerung; **b:** nach Auslagerung mit Korrosionserscheinung (siehe Pfeil)

Tab. 4.12: Ergebnisse der CoulCount-Messungen von Blechstreifen-Paarungen mit ZnNi-Überzügen (4 A/dm², Ni-Anoden-Bad ohne Glanzbildner, Transparentpassivierung, Proben gestrahlt)

Bad-Typ	Bad-durchsatz [Ah/l]	Weiß- oder Rotrostbildung	Mittlere Steigung der Rauschladungs-kurven [μAs/cm ² h]	Maximale Steigung der Rausch-ladungskurve (Einzelmessung) [μAs/cm ² h]
Altes Ni-Anoden-Bad	224	Weißrost (++)	0,4	3,9
	230	Weißrost (+)	0,4	4,6
Neues Ni-Anoden-Bad	2	Weißrost (++)	0,9	2,8
	25	Weißrost (+)	0,4	1,1
	50	Weißrost (+)	1,1	3,6
	75	Weißrost (+)	1,5	7,5
	100	Weißrost (+)	0,9	6,3
	123	Weißrost (+)	0,7	3,3
	125	Weißrost (++)	0,4	1,2

+: einige Proben zeigten minimale Weißrostspuren

++: einige Proben zeigten stellenweise deutliche Weißrostbildung

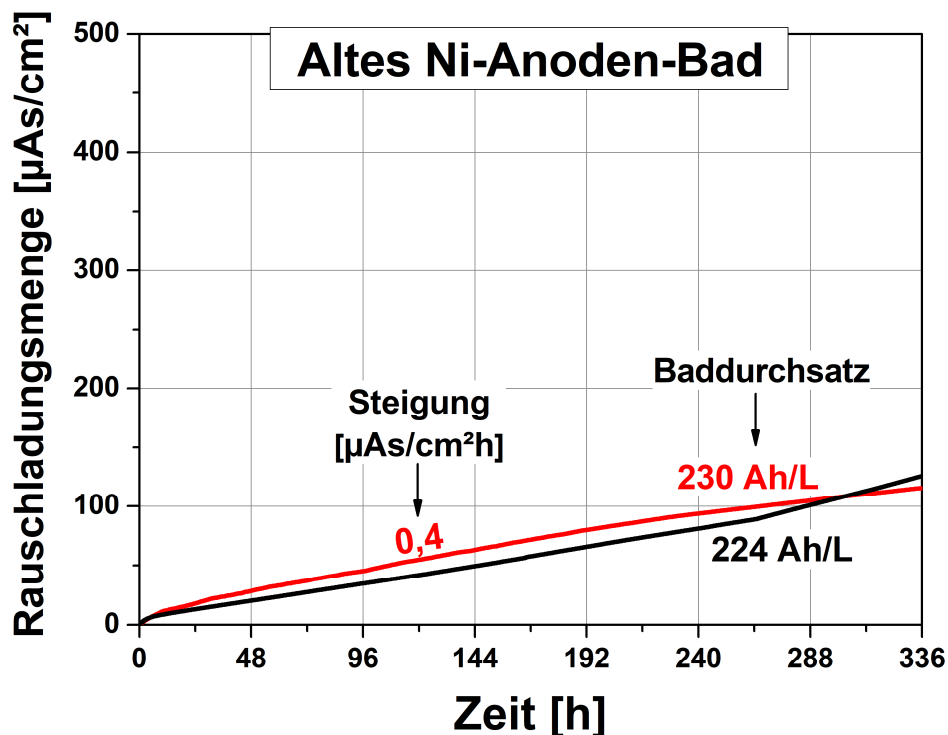


Abb. 4.35: Mittlere Rausladungsmengen-Zeit-Kurven von Blechstreifen-Paarungen mit ZnNi-Überzügen (optimierte Abscheidungsparameter, altes Ni-Anoden-Bad) und zusätzlicher Transparentpassivierung

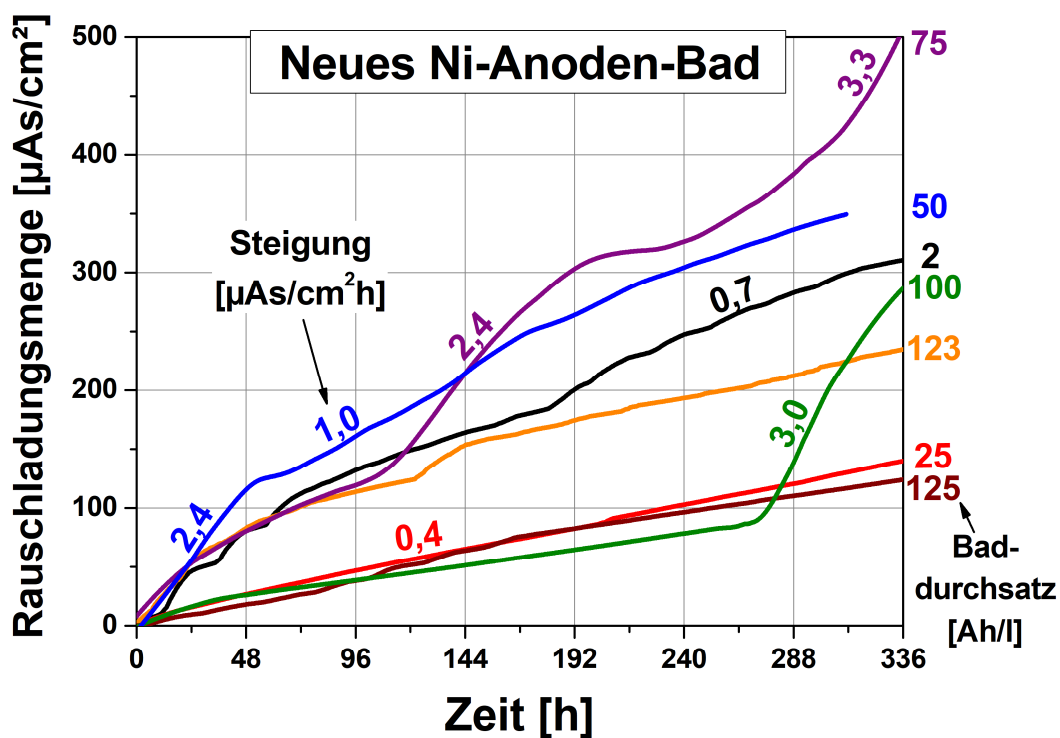


Abb. 4.36: Mittlere Rausladungsmengen-Zeit-Kurven von Blechstreifen-Paarungen mit ZnNi-Überzügen (optimierte Abscheidungsparameter, neues Ni-Anoden-Bad) und zusätzlicher Transparentpassivierung

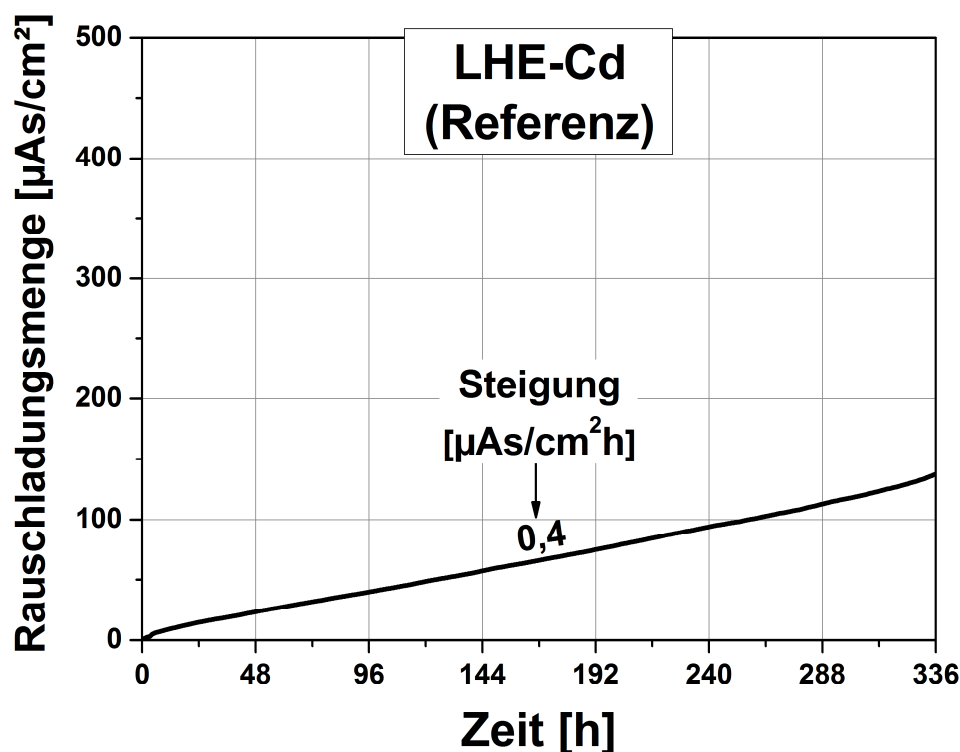


Abb. 4.37: Mittlere Rauschladungsmengen-Zeit-Kurve von Blechstreifen-Paarungen mit LHE-Cd-Überzug und Gelbchromatierung (Referenz für ZnNi-beschichtete Proben)

Die Kurvensteigung lag bei allen untersuchten Probenpaaren deutlich unter dem in Tab. 3.5 angegebenen Grenzwert von $20 \mu\text{As}/\text{cm}^2\text{h}$, unterhalb dem eine akzeptable Korrosionsintensität indiziert wird. Die durchschnittlichen Steigungen nahmen Werte zwischen $0,4$ und $1,5 \mu\text{As}/\text{cm}^2$ an (Tab. 4.12) und befanden sich somit bei allen untersuchten Beschichtungsbadzuständen klar im unkritischen Bereich. Bei einigen Proben wurden jedoch temporäre Anstiege des Wertes beobachtet. Hierbei wurden maximal $7,5 \mu\text{As}/\text{cm}^2$ erreicht. Der Grenzwert für die Steigung wird somit auch bei kurzfristig gesteigerter Korrosionsaktivität nicht erreicht. Eine Korrelation zwischen Kurvenverlauf und Baddurchsatz war bei den Messungen nicht ersichtlich.

Die Rauschladungskurve der LHE-kadmierten Blechstreifen zeigte eine konstante Kurvensteigung von $0,4 \mu\text{As}/\text{cm}^2$. Dieser sehr niedrige Wert wurde teilweise auch von Proben mit ZnNi-Überzug erreicht. Im Gegensatz zur Kadmierung zeigten jedoch viele ZnNi-beschichtete Proben zumindest temporär höhere Steigungen der Rauschladungskurve. Es wird angenommen, dass dies in erster Linie mit der Transparentpassivierung zusammenhängt, dessen Qualität vermutlich Schwankungen unterlag.

Dieser Befund deckt sich insgesamt mit der Feststellung, dass auf einigen Proben keine Korrosionsprodukte sichtbar waren, während bei anderen Proben bereits Weißrostbildung eingesetzt hat.

Insgesamt konnte durch die elektrochemischen Rauschmessungen nach der CoulCount-Methode eine gute Korrosionsschutzwirkung der abgeschiedenen ZnNi-Überzüge nachgewiesen werden. Das hierfür festgelegte Erfolgskriterium, dass die maximale Steigung der Rauschladungskurve deutlich unter $20 \mu\text{As}/\text{cm}^2\text{h}$ liegen muss, wurde stets eingehalten. Da die Ergebnisse darauf hindeuten, dass die Wirksamkeit der Transparentpassivierung Schwankungen unterliegt, wird diesbezüglich eine genauere Untersuchung empfohlen. Die Unversehrtheit vieler Proben zeigte jedoch, dass das Cr(VI)-freie Passivierungsverfahren grundsätzlich geeignet ist, die Gelbchromatierung zu ersetzen.

4.4 Wasserstoffeffusionsmessungen

Bei der in Kapitel 4.2 behandelten Parameteroptimierung der ZnNi-Abscheidung auf höchstfestem Stahl wurde gezeigt, dass sich anhand der absorbierten Wasserstoffmenge keine Prognose über das spätere Versagen des Werkstoffs vornehmen lässt. Als entscheidende Voraussetzung zur Vermeidung von Wasserstoffversprödung stellte sich dagegen eine begünstigte Ausgasbarkeit des eingedrungenen Wasserstoffs heraus. War diese durch eine Strahlvorbehandlung des Werkstoffs und einen ausreichend zergliederten ZnNi-Überzugs gegeben, konnte die Wasserstoffkonzentration durch die standardmäßige Ausgaswärmebehandlung (190 °C, 24 h) stets auf ein unkritisches Niveau gesenkt werden.

Um die Wasserstoffausgasung näher zu untersuchen, wurde die bei der Effusionsbehandlung freigesetzte Wasserstoffmenge mit der HCA-Methode [90] quantifiziert. Diese Messungen wurden an der Ruhr-Universität Bochum im Institut für Werkstoffe durchgeführt. Eine Beschreibung der Messmethode findet sich in Kapitel 3.6 (S. 57 ff.).

4.4.1 Voruntersuchungen

Die zu untersuchenden Proben wurden unmittelbar nach dem Beschichtungsprozess zum Untersuchungslabor verbracht. Nach erfolgter HCA-Messung und der damit verbundenen Wärmeausgasbehandlung wurden die Kerbzugproben auf Wasserstoffversprödung getestet. Hierzu wurde der in Kapitel 3.3 (S. 38 ff.) beschriebene Zeitstandversuch eingesetzt, der im Wesentlichen der Norm ASTM F519 [83] entspricht.

Bei den Voruntersuchungen wurden ZnNi-beschichtete Kerbzugproben untersucht, deren Überzüge unter Variation der Beschichtungsparameter aufgetragen wurden. In einem neu angesetzten Membrantechnik-Bad (2 Ah/l) erfolgten Abscheidungen bei Stromdichten von 1 und 6 A/dm² sowohl mit als auch ohne Glanzbildnerzusatz. Weitere Kerbzugproben wurden in einem Ni-Anoden-Bad mit 206 Ah/l Baddurchsatz bei 4 A/dm² beschichtet. Bei dieser Probenserie wurde eine zusätzliche Transparent-

passivierung durchgeführt. Alle ZnNi-beschichteten Proben wurden direkt nach der Abscheidung der 24-stündigen Standardwasserstoffausgasung bei 190 °C unterzogen. Im Zuge der darauffolgenden Wasserstoffeffusionsmessung wurde dann eine zweite Ausgasungsbehandlung (24 h bei 250 °C) durchgeführt und der hierbei freigesetzte Wasserstoff quantifiziert.

Um Bezugswerte für die ausgegasteten Wasserstoffmengen zu haben, wurden neben den ZnNi-beschichteten Kerbzugproben auch kadmierte Proben untersucht. Es wurden sowohl Glanz- als auch LHE-Cadmium-Überzüge abgeschieden. Die Beschichtungsparameter beider Kadmierungsarten sind in Tab. 4.13 aufgeführt. Der Glanz-Cadmiumüberzug diente aufgrund seines hohen Wasserstoffgefährdungspotentials [91] einer Negativreferenz. Hier wurden daher hohe Mengen an Effusionswasserstoff erwartet. Dagegen wird LHE-Cadmium im Luftfahrtbereich seit Jahrzehnten erfolgreich zum Korrosionsschutz höchstfester Stähle appliziert, so dass dementsprechend geringe, im unkritischen Bereich liegende Wasserstoffmengen bei der Ausgasbehandlung vermutet wurden.

Nach der Kadmierung wurde je Überzugsart ein Probensatz der üblichen 24-stündigen Ausgaswärmebehandlung bei 190 °C unterzogen. Bei einem weiteren Probensatz mit Glanz-Kadmierung wurde die Standardausgasung dagegen unterlassen, um dann bei der HCA-Messung ermitteln zu können, wie viel diffusibler Wasserstoff insgesamt nach dem Abscheidungsprozess in den Proben vorlag. Nach dem Transport zum Untersuchungslabor wurden alle Proben in Glasküvetten eingeschmolzen und einer 24-stündigen Wärmebehandlung bei 250 °C unterzogen. Je Beschichtungsvariante wurde ein Probensatz bestehend aus vier Kerbzugproben untersucht.

Aus den ermittelten Mengen an Effusionswasserstoff wurden für jeden Probensatz der Mittelwert und die empirische Standardabweichung berechnet. Die gemessenen Wasserstoffmengen wurden auf die Probenoberfläche normiert, da dies den direkten Vergleich unterschiedlicher Probenmaterialien und -formen zulässt. Eine Normierung auf das Probengewicht wurde hier vorerst vermieden, da hierbei eine gleichmäßige Wasserstoffverteilung im Werkstoff impliziert werden würde. Dies ist jedoch im Anschluss an einen galvanischen Prozess nicht der Fall. Hier bildet sich zunächst ein Konzentrationsgradient innerhalb der Probe aus, mit einer hohen Wasserstoff-

konzentration an der Oberfläche und einer niedrigen Konzentration im Werkstoffinneren. Der kritische Grenzwert für das Auslösen von Wasserstoffversprödung kann in diesem Fall auch lokal überschritten werden, auch wenn der Mittelwert der Wasserstoffkonzentration im unkritischen Bereich liegt. Sollen Konzentrationsangaben mit dem Versprödungsverhalten des Werkstoffs korreliert werden, darf beim Versprödungstest kein Konzentrationsgradient vorliegen.

Zudem ist die Berechnung der Wasserstoffkonzentration anhand der ausgegasteten Wasserstoffmenge bei Proben mit effusionshemmenden Metallüberzügen nicht korrekt, da hier nicht der gesamte diffusible Wasserstoff gemessen wird. Die Konzentration darf nur berechnet werden, wenn davon ausgegangen werden kann, dass der diffusible Wasserstoff bei der Effusionsmessung nahezu vollständig ausgegast wurde.

Die Ergebnisse der ZnNi-beschichteten Proben sind zusammen mit den Zeitstandresultaten in Tab. 4.14 und Abb. 4.38 aufgeführt. Die Effusionsmessungen zeigten grundsätzlich eine gute Reproduzierbarkeit. Bei einer Abscheidestromdichte von 6 A/dm^2 war die Schwankungsbreite der Messwerte jedoch deutlich erhöht. Hier ergab sich eine relative Standardabweichung von 25 % ohne Glanzbildner und von 34 % mit Glanzbildner. Bei den übrigen Parametervarianten lag der Wert bei maximal 11 %.

Tab. 4.13: Abscheideparameter der eingesetzten Kadmierungsverfahren

	Glanz-Cadmium	LHE-Cadmium
Strahlvorbehandlung	EKF 180	
Abscheidestromdichte [A/dm²]	2	6
Temperatur [°C]	15 – 30	20 – 30
Expositionszeit [min]	~ 26,5	~ 15
Stromausbeute [%]	~ 95	~ 70
Durchschnittliche Überzugsdicke [µm]	13	
Nachbehandlung	Gelbchromatierung	

Tab. 4.14: Ergebnisse der Wasserstoffeffusionsmessungen an ZnNi-beschichteten gestrahlten 300M-Kerbzugproben

Bad-Typ	Abscheide- stromdichte [A/dm ²]	Zugabe Glanzbildner	Effusionswasserstoff [μmol/cm ²]		Anzahl Probenbrüche (Zeitstandtest)
			Mittelwert	Standard- abweichung	
Membran- technik (2 Ah/l)	1	nein	0,742	0,078	1 von 4
		ja	0,922	0,039	3 von 4
	6	nein	1,794	0,441	0 von 4
		ja	2,941	1,007	0 von 4
Ni-Anoden (206 Ah/l)*	4	ja	0,688	0,031	0 von 4

* mit zusätzlicher Transparentpassivierung

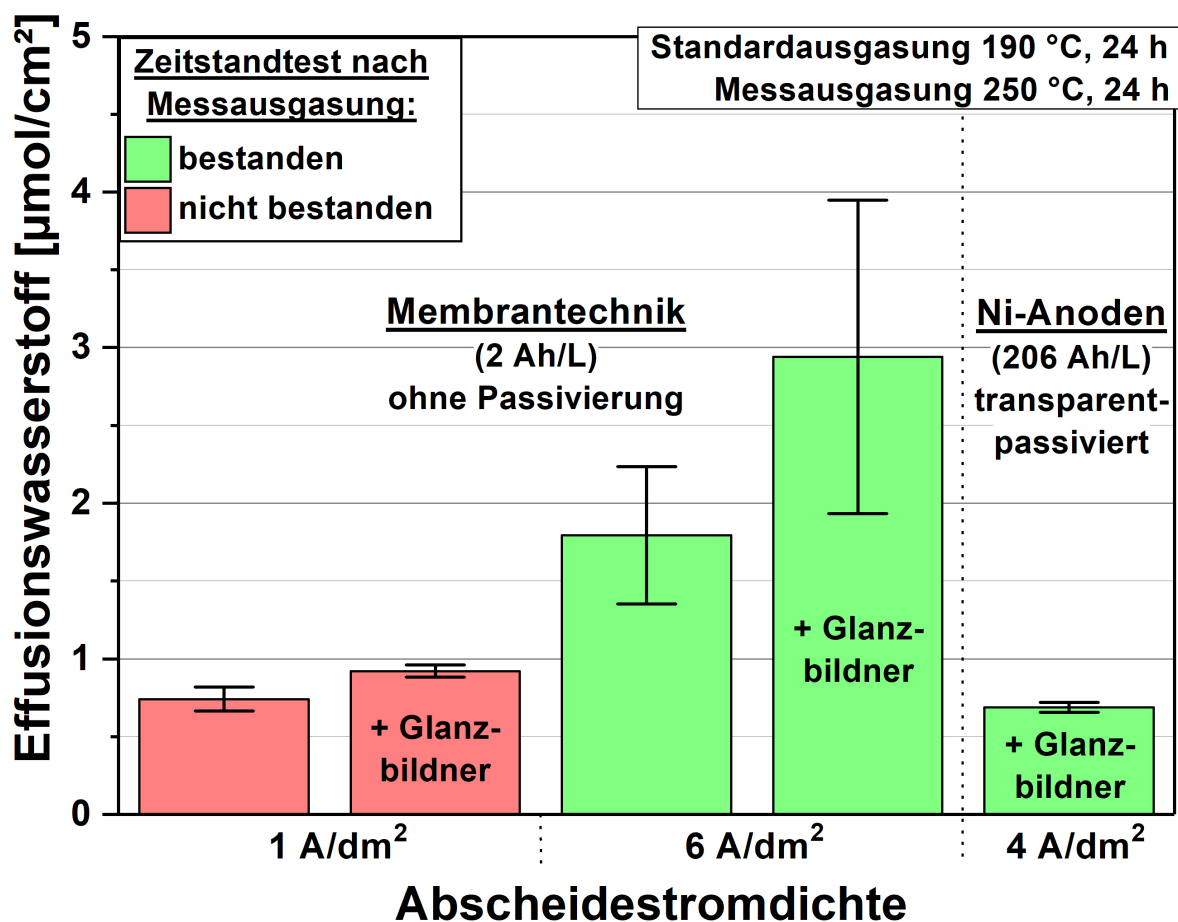


Abb. 4.38: Ergebnisse der Wasserstoffeffusionsuntersuchungen an ZnNi-beschichteten gestrahlten 300M-Kerbzugproben

Bei allen Proben, die im neu eingefahrenen Membrantechnik-Bad (2 Ah/l) bei 1 A/dm² beschichtet wurden, effundierte bei der Messausgasung etwas weniger als 1 µmol/cm² Wasserstoff. Beim anschließend durchgeführten Zeitstandtest kam es hier zum Bruch von Proben. Demnach scheint trotz der erfolgten Standardausgasung (24 h bei 190 °C) und zusätzlicher Messausgasung (24 h bei 250 °C) eine kritische Wasserstoffkonzentration im Werkstoff vorzuliegen, die im Belastungsfall zur Wasserstoffversprödung geführt hat. Dies entspräche der Vorstellung, dass die bei 1 A/dm² produzierten kompakten Überzüge die Wasserstoffeffusion in entscheidendem Maße hemmen.

Bei einer Abscheidestromdichte von 6 A/dm² konnte aus den beschichteten Proben durchschnittlich 1,8 µmol/cm² ohne Glanzbildnerzusatz und 2,9 µmol/cm² mit Glanzbildnerzusatz ausgegast werden. Der anschließende Zeitstandtest wurde in beiden Fällen bestanden. Die Wasserstoffkonzentration in den Kerbzugproben wurde demnach durch die Ausgasungen auf ein unterkritisches Niveau gesenkt. Nach der Beschichtung bei 6 A/dm² konnte also mehr Wasserstoff ausgetrieben werden als nach der Beschichtung mit 1 A/dm², obwohl die Permeationsversuche in Kapitel 4.2.3 (S. 72 ff.) zeigten, dass bei 6 A/dm² deutlich weniger Wasserstoff in den Werkstoff eindringt als bei 1 A/dm². Die bei höherer Abscheidestromdichte abgeschiedenen Überzüge führen hier aufgrund der porenreichen Morphologie zu einer erleichterten Ausgasung, während die kompakteren, bei niedriger Stromdichte produzierten Überzüge einen Teil des Wasserstoffs zurückhalten.

Mit den hier im Neuansatz untersuchten Prozessparametern wurden bereits im Rahmen der zuvor beschriebenen Parameteroptimierung (Kapitel 4.2.3, S. 72 ff.) Kerbzugproben beschichtet. Die Ergebnisse der Zeitstandversuche stimmen bei allen Parametervarianten außer bei „6 A/dm² mit Glanzbildner“ mit den jetzigen Versuchen überein. Während bei den aktuellen Untersuchungen mit der zusätzlichen Messausgasung alle bei 6 A/dm² mit Glanzbildner beschichteten Proben bestanden haben, kam es bei den früheren Untersuchungen mit nur einer Wärmebehandlung zum Bruch aller Proben. Die zusätzliche Ausgasung scheint bewirkt zu haben, dass die Wasserstoffkonzentration unter die kritische Grenze gesenkt wird, während die Standardausgasung hierzu nicht ausreichte. Der bei der zweiten Wärmebehandlung (Messausgasung) ausgetriebene Wasserstoff war nach der Standardausgasung noch

in den Kerbzugproben enthalten. Demnach scheint die hier ausgegaste Wasserstoffmenge von etwa $3 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ die Konzentration im Stahl aus dem kritischen in den unkritischen Bereich gesenkt zu haben.

Die bei $6 \text{ A}/\text{dm}^2$ ohne Glanzbildner beschichteten Proben haben sowohl bei den früheren als auch bei den jetzigen Untersuchungen bestanden. Falls diese Proben eine vergleichbare Wasserstoffaufnahme und -effusibilität aufweisen würden, wäre die jetzt ermittelte Wasserstoffmenge von durchschnittlich $1,8 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ bei den früheren Versuchen während des bestandenen Versprödungstests noch im Stahl vorhanden gewesen und würde damit einer unterkritischen Konzentration entsprechen. Dies bleibt jedoch spekulativ, da eine ausreichende Vergleichbarkeit zwischen den jetzigen und den früheren Proben nicht sichergestellt werden kann.

Bei den Proben, die unter Glanzbildnerzusatz im Ni-Anoden-Bad mit $206 \text{ Ah}/\text{l}$ Bad-durchsatz bei $4 \text{ A}/\text{dm}^2$ beschichtet wurden, konnte bei der Messausgasung etwa $0,7 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ Wasserstoff ausgegast werden. Die Proben bestanden den darauffolgenden Zeitstandversuch.

Um weitere Informationen zur kritischen Wasserstoffkonzentrationen zu erhalten, wurden glanzkadmiierte Proben als Negativreferenz und unbedenkliche LHE-kadmiierte Proben untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab.4.15 und Abb.4.39 aufgeführt.

Tab. 4.15: Ergebnisse der Wasserstoffeffusionsmessungen an kadmiierten gestrahlten 300M-Kerbzugproben (gelbchromatiert)
(Standardausgasung: 24 h, $190 \text{ }^\circ\text{C}$; Messausgasung: 24 h, $250 \text{ }^\circ\text{C}$)

Überzug	Standardausgasung nach Beschichtung	Effusionswasserstoff [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$]		Anzahl Probenbrüche (Zeitstandtest)
		Mittelwert	Standardabweichung	
Glanz-Cadmium	nein	0,240	0,031	4 von 4
	ja	0,111	0,014	4 von 4
LHE-Cadmium	ja	0,060	0,026	1 von 4

Die Effusionsmessungen an kadmierten Kerbzugproben zeigten nur geringe Mengen an ausgegastem Wasserstoff. Ohne vorherige Standardwärmebehandlung effundierten bei der Messausgasung (24 h bei 250 °C) 0,24 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ aus den glanzkadmierten Proben. Wurde dagegen eine Standardwärmebehandlung durchgeführt, konnten anschließend noch 0,11 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ausgetrieben werden. Die Kerbzugproben brachen sowohl nach der ein- als auch nach der zweifachen Wärmebehandlung im Zeitstandversuch. Wie schon bei den versagten ZnNi-beschichteten Proben (Tab. 4.14, S. 116) wurde der geringe Messwert durch die Hemmung der Wasserstoffausgasung durch den Überzug erklärt. Auch beim Glanz-Cd führte die zweistufige Wärmebehandlung nicht zum Bestehen des Zeitstandtests.

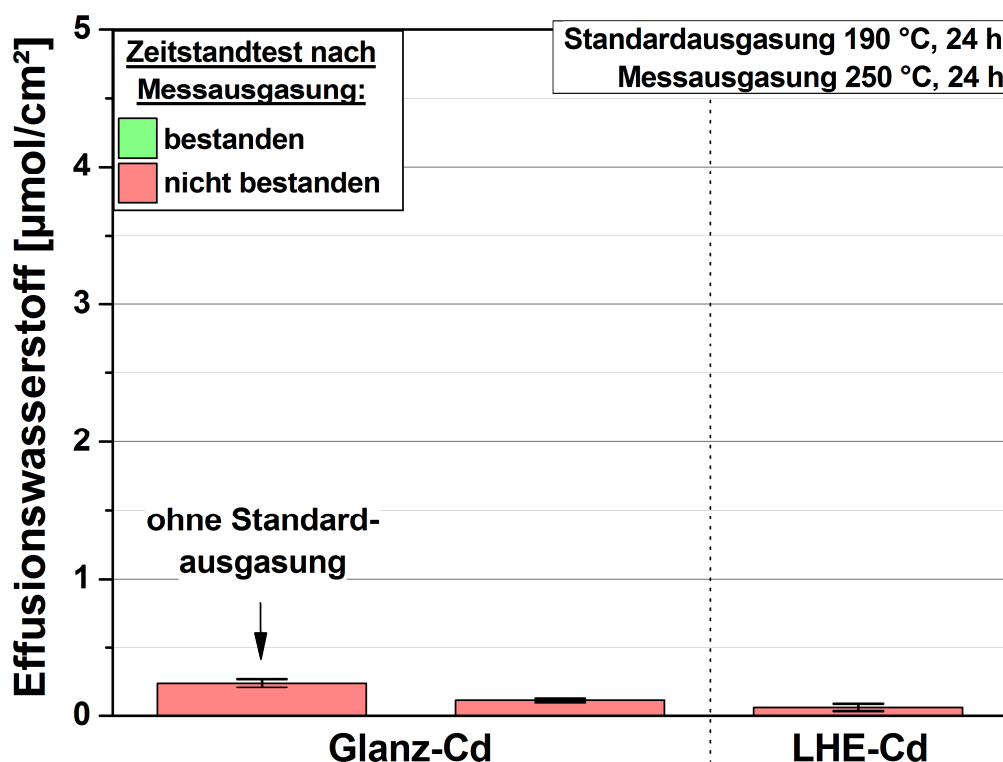


Abb. 4.39: Ergebnisse der Wasserstoffeffusionsuntersuchungen an kadmierten gestrahlten 300M-Kerbzugproben (gelbchromatiert) (Standardausgasung: 24 h, 190 °C; Messausgasung: 24 h, 250 °C)

Die geringste Menge an Wasserstoff effundierte aus den LHE-kadmierten Proben (0,11 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Entgegen den Erwartungen versagte jedoch eine von vier Kerbzugproben im Zeitstandversuch. Dies kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass die Wärmebehandlung bei 250 °C zur Eindiffusion von Cadmium-Atomen in den Stahl führen kann [92]. Da dieser Vorgang unterhalb der Schmelz-

temperatur des Cadmiums abläuft (321 °C), wird das Phänomen in der Fachliteratur als „solid metal-induced embrittlement“ (SME/SMIE) bezeichnet. Hierbei erfolgt eine lokale Herabsetzung der Zugfestigkeit, so dass das Werkstoffversagen bereits bei mechanischen Belastungen unterhalb werkstofftypischer Kennwerte eintritt. Aufgrund dieser Problematik wurde die Ausgastemperatur bei der HCA-Messung für die nachfolgenden Versuche gemäß der Standardausgasbehandlung auf 190 °C herabgesenkt.

4.4.2 Zweistufige Effusionsmessung mit Abtrag des Überzugs

Da bei den vorangegangenen Versuchen nicht ermittelt wurde, wie viel Wasserstoff bei der Standardwärmebehandlung ausgetrieben wurde ($n_{\text{Eff-H}}^{\text{beschichtet}}$), wurden weiterführende Untersuchungen mit einer zweistufigen Effusionsmessung durchgeführt. Hierbei wurde an den beschichteten Kerbzugproben zunächst die Standardwärmebehandlung im Rahmen einer HCA-Messung durchgeführt. Statt wie geplant mit der üblichen Temperatur von 190 °C zu entgasen, wurden die Proben hier jedoch versehentlich bei 210 °C ausgelagert (24 h). Nach dieser ersten Effusionsmessung wurden die beschichteten Proben mittels Zeitstandversuch auf Wasserstoffversprödung getestet.

Um nachzuweisen, ob der Überzug den Ausgasprozess gehemmt hat und einen Teil des Wasserstoffs zurückgehalten hat, wurde der Überzug nach dem Versprödungstest entfernt und eine zweite Effusionsmessung an den entschichteten Proben durchgeführt ($n_{\text{Eff-H}}^{\text{gehemmt}}$). Das Abtragen der Schicht erfolgte mechanisch mit Schleifpapier (Körnung 1200). Dies wurde mit geringer Schleifgeschwindigkeit durchgeführt, um eine übermäßige Erwärmung der Proben zu vermeiden. Die zweite Wärmebehandlung wurde ebenfalls 24 Stunden lang bei 190 °C durchgeführt. Gemäß der Annahme, dass der diffusible Wasserstoff ($n_{\text{H diff}}$) während dieser Effusionsbehandlung aufgrund der freigelegten Stahloberfläche nahezu vollständig aus unbeschichteten Proben ausgetrieben wurde, gilt:

$$n_{\text{H diff}} \approx n_{\text{Eff-H}}^{\text{beschichtet}} + n_{\text{Eff-H}}^{\text{gehemmt}} \quad (4.16)$$

Mit dieser Herangehensweise sollte der vom Überzug zurückgehaltene Wasserstoff ermittelt werden. Dementsprechend wurde bei den versprödeten Kerbzugproben eine vergleichsweise höhere Menge an Effusionswasserstoff erwartet.

Es wurden wieder ZnNi-beschichtete, sowie Glanz- und LHE-kadmierte 300M-Kerbzugproben untersucht, die vor der Abscheidung einer Strahlvorbehandlung (EKF 180) unterzogen wurden. Die ZnNi-Beschichtung erfolgte in einem Ni-Anoden-Bad mit fortgeschrittenem Baddurchsatz (> 200 Ah/l). Beschichtungen ohne Glanzbildner erfolgten bei 1 und bei 4 A/dm². Mit Glanzbildner wurde nur eine Abscheidestromdichte von 1 A/dm² untersucht. Je Parametervariante wurden vier Proben beschichtet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.16 und Abb. 4.40 dargestellt.

Tab. 4.16: Ergebnisse der zweistufigen Wasserstoffeffusionsmessungen an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten 300M-Kerbzugproben (1. Ausgasung mit Überzug, 24 h, 210 °C; 2. Ausgasung nach Abtrag des Überzugs, 24 h, 190 °C)

Überzug	Effusionswasserstoff [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$]				Anzahl Probenbrüche (Zeitstandtest)
	1. Wärmebehandlung		2. Wärmebehandlung		
	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	
ZnNi 1 A/dm² ohne Gb.	1,670	0,026	0,309	0,114	0 von 4
ZnNi 1 A/dm² mit Gb.	1,659	0,044	0,379	0,030	0 von 4
ZnNi 4 A/dm² ohne Gb.	1,740	0,078	0,562	0,079	0 von 4
Glanz-Cadmium	0,248	0,050	0,126	0,029	0 von 4
LHE-Cadmium	0,173	0,008	0,068	0,010	0 von 4

Gb.: Glanzbildner

Die Effusionsmessungen der ZnNi-beschichteten Proben zeigten untereinander nur geringfügige Unterschiede. Bei der ersten Messausgasung (24 h bei 210 °C) wurden

bei allen ZnNi-Varianten etwa $1,7 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ Wasserstoff freigesetzt. Die Zeitstandtests wurden daraufhin bestanden. Aufgrund vorheriger Zeitstandversuche an gleichartig beschichteten Proben (Kapitel 4.2.3, S. 72 ff.) wurde jedoch mit dem Versagen der mit Glanzbildner bei $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ beschichteten Kerbzugproben gerechnet. Ursächlich für das unerwartete Bestehen des Tests könnte die erhöhte Ausgastemperatur von 210°C oder ein Unterschied in der Überzugsmorphologie sein, die jedoch in diesem Fall nicht untersucht werden konnte.

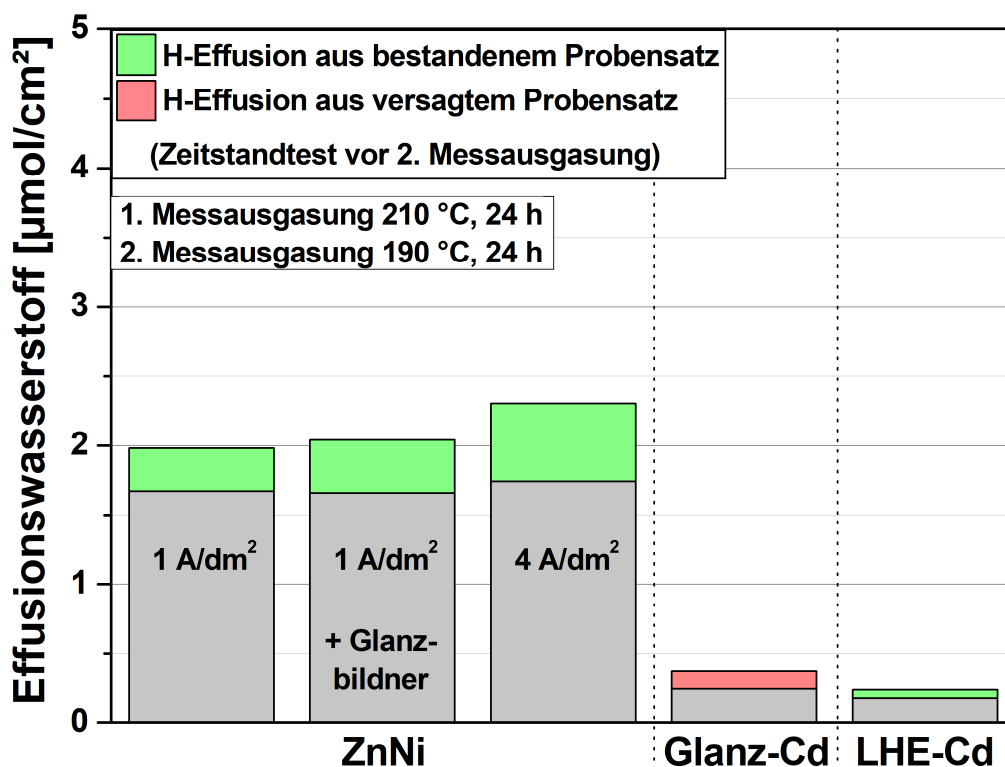


Abb. 4.40: Zweistufige Wasserstoffeffusionsmessungen an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten 300M-Kerbzugproben (1. Ausgasung mit Überzug; 2. Ausgasung nach Abtrag des Überzugs)

Nach der Entfernung der Überzüge wurde bei der zweiten Messausgasung zwischen $0,3 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ($1 \text{ A}/\text{dm}^2$, ohne Glanzbildner) und $0,6 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ($4 \text{ A}/\text{dm}^2$, ohne Glanzbildner) Wasserstoff ausgegast. Da die Proben vor dieser Messung bereits eine Wärmebehandlung durchlaufen haben, kann die Wasserstoffverteilung in den Proben im Wesentlichen als gleichmäßig angesehen werden. Zudem kann angenommen werden, dass die Ausgasung der gestrippten Proben nahezu den gesamten diffusiblen Wasserstoff ausgetrieben hat. Daher ist es zulässig, den ausgegasteten Wasserstoff hier auf das Probengewicht zu beziehen und somit die

diffusible Wasserstoffkonzentration zu bestimmen. Bei einer Kerbzugprobenoberfläche von $16,1 \text{ cm}^2$ und einem Probengewicht von $20,8 \text{ g}$ entspricht der maximale Messwert der Einzelmessungen von $0,63 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ einem Wasserstoffgehalt von $0,5 \text{ ppm}$ bezogen auf das Probengewicht. Diese Konzentration war also während des bestandenen Zeitstandversuchs im Stahl und ist demnach als unkritisch anzusehen.

Die Kerbzugproben mit Glanz-Cd-Überzug zeigten bei der ersten Wärmebehandlung erwartungsgemäß eine geringe Menge an Effusionswasserstoff ($0,25 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Die Annahme, dass eine kritische Wasserstoffmenge durch den Überzug zurückgehalten wird, konnte jedoch durch die zweite HCA-Messung widerlegt werden. Nach dem Versagen im Zeitstandversuch konnte aus den entschichteten Proben noch weniger Wasserstoff als bei der ersten Wärmebehandlung ausgegast werden ($0,13 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Diese Menge ist deutlich geringer als bei den ZnNi-beschichteten Proben, die den Zeitstandversuch bestanden haben.

Die LHE-kadmierten Proben verhielten sich bei den Untersuchungen wie erwartet. Es wurden sowohl bei der Standardwärmebehandlung als auch bei der zweiten Ausgasung an den entschichteten Proben nur geringe Mengen an Wasserstoff ausgegast. Der Zeitstandtest wurde hier erwartungsgemäß bestanden.

4.4.3 Vergleichende Untersuchungen an ZnNi-, Cd-, Ni- und Zn-Überzügen

Die bisherigen Effusionsuntersuchungen ergaben, dass bei Proben mit Glanz-Cd-Überzug nur wenig diffusibler Wasserstoff nachgewiesen werden konnte, obwohl die Proben im Zeitstandversuch gebrochen waren. Da dieser Befund nicht erklärt werden konnte, wurden weiterführende Untersuchungen durchgeführt. Hierbei kam erneut die zweistufige Effusionsmessung aus Kapitel 4.4.2 zum Einsatz, bei der diesmal jedoch stets mit 190 °C ausgegast wurde. Diese Vorgehensweise wurde fortan als Messvariante 1 bezeichnet. Hierbei wurden jeweils vier gleichartige Kerbzugproben untersucht.

Zusätzlich wurde eine neue Messvariante eingeführt, um den diffusiblen Wasserstoff zu quantifizieren, der nach dem Abscheidungsprozess im Grundwerkstoff vorliegt. Bei dieser zweiten Messvariante wurde der auf 300M-Kerbzugproben abgeschiedene Überzug direkt nach der Beschichtung wieder abgetragen und eine HCA-

Effusionsmessung an den gestrippten Proben durchgeführt. Auch hier wurden vier gleichartige Proben untersucht. Die für beide Messvarianten benötigten acht Kerbzugproben wurden gemeinsam innerhalb eines Abscheidevorgangs beschichtet, um möglichst gleichartige Proben zu erhalten. Abb. 4.41 zeigt den Vergleich der Untersuchungsabläufe beider Messvarianten.

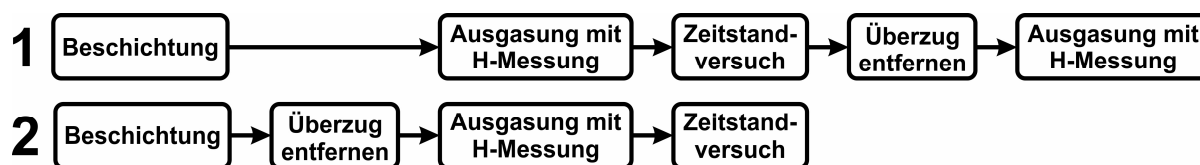


Abb. 4.41: Vorgehensweise bei den Effusionsmessungen nach Messvariante 1 und 2

Um eine genauere Beurteilung kritischer Wasserstoffmengen im Grundwerkstoff 300M zu ermöglichen, wurden neben ZnNi und Glanz-Cadmium auch Rein-Nickel und Rein-Zink als Überzugsmetalle in die Untersuchungen einbezogen. Nickel wurde aus einem Sulfamat-Bad und Zink aus einem alkalisch, cyanidfreien Elektrolyten abgeschieden. Die jeweiligen Beschichtungsparameter sind in Tab. 4.17 aufgeführt. Zink stellt hierbei wie Glanz-Cadmium ein Beispiel für Abscheidungsprozesse mit hoher Versprödungsgefährdung dar, bei dem mit dem Versagen höchstfester Stahlproben im Zeitstandversuch zu rechnen ist [93]. Bei den verzinkten Proben sollte untersucht werden, ob die nachgewiesene Wasserstoffversprödung im Gegensatz zu Glanz-Cd mit einer höheren Effusionswasserstoffmenge einhergeht.

Die ZnNi-Beschichtung wurde in einem Ni-Anodenbad mit mehr als 200 Ah/l Baddurchsatz nach den in Kapitel 4.2 (S. 64 ff.) beschriebenen Optimierungsmaßnahmen durchgeführt (gestrahlte Probenoberfläche, kein Glanzbildner, 4 A/dm²). Anschließend wurden die ZnNi-beschichteten Proben transparentpassiviert. Die Kadmierung wurde wie in den vorherigen Untersuchungen gemäß den in Tab. 4.13 (S. 115) aufgeführten Prozessbedingungen durchgeführt. Die Soll-Überzugsdicke wurde bei allen Überzugstypen auf 13 µm festgelegt. Je Überzugsmetall wurden vier Kerbzugproben beschichtet. Anders als zuvor wurden die Kerbzugproben vor dem Einschmelzen in die Küvetten während der Transport- und Wartezeiten mit flüssigem Stickstoff tiefgekühlt, um die vorzeitige Wasserstoffeffusion zu minimieren.

Tab. 4.17: Abscheideparameter der Nickel- und Zinküberzüge

	Ni (Sulfamat)	Zn (alkalisch, cyanidfrei)
Strahlvorbehandlung	EKF 180	
Abscheidestromdichte [A/dm²]	4	2
Temperatur [°C]	50 – 60	20 – 35
Expositionszeit [min]	26,5	15
Stromausbeute [%]	> 95	60 – 70
Durchschnittliche Überzugsdicke [µm]	13	
Nachbehandlung	keine	keine

Die unterschiedlich beschichteten Kerbzugproben wurden gemäß Messvariante 1 auch hier einer zweistufigen Effusionsmessung unterzogen. Zunächst wurde eine erste 24-stündige Effusionsbehandlung bei 190 °C an den beschichteten Proben durchgeführt. Die hierbei freigesetzte Wasserstoffmenge $n_{\text{Eff-H}}^{\text{beschichtet}}$ entspricht der Menge, die bei der industriell üblichen Standardausgasung ausgetrieben wird. Im Anschluss wurden die Proben mittels Zeitstandversuch auf Wasserstoffversprödung getestet.

Nach Ende des Zeitstandtests wurden die Überzüge mechanisch mit Schleifpapier entfernt (Körnung 1200). Beim Schleifprozess wurde stets auf eine geringe Wärmeentwicklung geachtet, um thermisch beschleunigte Wasserstoffeffusion zu vermeiden. Die gestrippten Proben wurden dann einer zweiten Effusionsbehandlung unterzogen, um die Wasserstoffmenge zu ermitteln, die durch den Überzug im Werkstoff zurückgehalten wurde ($n_{\text{Eff-H}}^{\text{gehemmt}}$). Hierfür wurden die Proben erneut einer 24-stündigen Wärmebehandlung bei 190 °C ausgesetzt. Die Ergebnisse der Messungen und der Zeitstandtests sind in Tab. 4.18 aufgeführt.

Von jedem Überzugstyp wurde ein weiterer Probensatz (vier Kerbzugproben) nach Messvariante 2 untersucht. Hierbei wurden die Proben direkt nach der Metallabscheidung wieder von den Überzügen befreit. Das Abtragen wurde wie bei Messvariante 1 auf mechanische Weise durchgeführt. Die Proben wurden für die

anschließende Effusionsmessung einer 24-stündigen Wärmebehandlung bei 190 °C unterzogen. Die hierbei freigesetzte Wasserstoffmenge entspricht der Menge an diffusiblem Wasserstoff $n_{\text{Eff-H Stahl}}$, der während des Beschichtungsprozesses vom Grundwerkstoff aufgenommen wurde.

Tab. 4.18: Ergebnisse der zweistufigen Wasserstoffeffusionsmessungen an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten 300M-Kerbzugproben (190 °C, 24 h)
(1. Ausgasung mit Überzug; 2. Ausgasung nach Abtrag des Überzugs)

Überzug	Effusionswasserstoff [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$]				Anzahl Probenbrüche (Zeitstandtest)
	1. Wärmebehandlung		2. Wärmebehandlung		
	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	
ZnNi	1,625	0,069	0,091	0,024	0 von 4
Glanz-Cd	0,288	0,016	0,083	0,023	4 von 4
Ni	0,582	0,093	0,083	0,013	0 von 4
Zn	5,866	2,086	2,057	0,781	4 von 4

Ein nach der Wärmebehandlung durchgeführter Zeitstandversuch sollte zeigen, ob sich das Versprödungsverhalten des Werkstoffs ändert, wenn die Ausgasung nach der Entfernung des Überzugs erfolgt. Die Ergebnisse von Messvariante 2 sind in Tab. 4.19 aufgeführt. Abb. 4.42 zeigt die grafische Darstellung der Ergebnisse beider Messvarianten. Hier sind jeweils beide Messvarianten für die untersuchten Überzugstypen dargestellt.

Messvariante 1 ist aufgrund der zweistufigen Messung in zwei Balkenabschnitte unterteilt. Der untere, graue Abschnitt repräsentiert die Wasserstoffmenge bei der 1. Wärmebehandlung der beschichteten Proben. Der obere Balkenabschnitt zeigt die Wasserstoffmenge, die bei der 2. Ausgasung nach Entfernen des Überzugs effundiert ist. Diese Menge war während des Versprödungstests in den Proben. Die Farbe des oberen Balkenabschnitts steht für das Ergebnis des Versprödungstests. Grün steht hier für bestanden, während rot für durchgefallen steht.

Tab. 4.19: Ergebnisse der Wasserstoffeffusionsmessungen an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten 300M-Kerbzugproben (190 °C, 24 h) (Ausgasung nach Abtrag des Überzugs)

Überzug	Effusionswasserstoff [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$]		Anzahl Probenbrüche (Zeitstandtest)
	Mittelwert	Standardabweichung	
ZnNi	1,282	0,075	0 von 4
Glanz-Cd	0,148	0,003	0 von 4
Ni	0,248	0,022	0 von 4
Zn	3,325	0,760	4 von 4

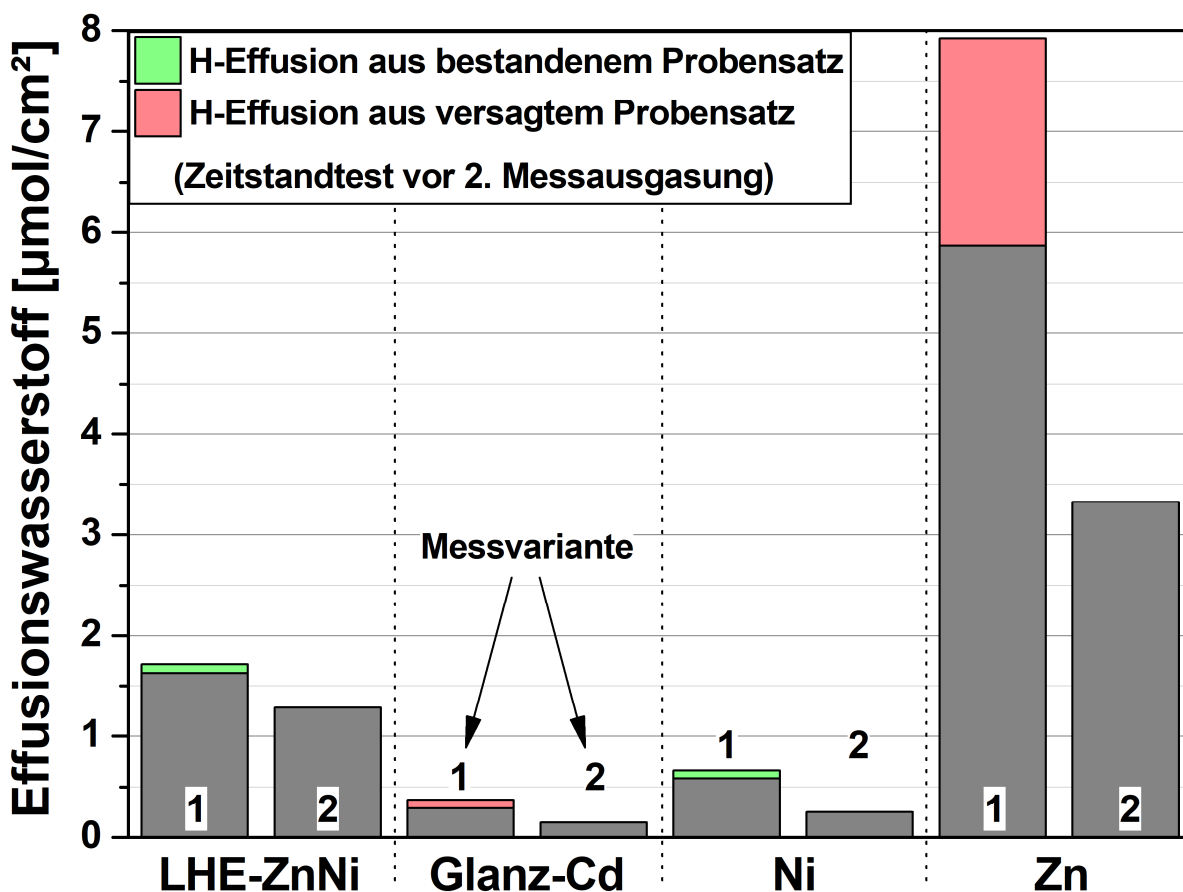


Abb. 4.42: Wasserstoffeffusionsmessungen (190 °C, 24 h) an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten 300M-Kerbzugproben nach Messvariante 1 (1. Ausgasung mit Überzug; 2. Ausgasung nach Abtrag des Überzugs) und Messvariante 2 (Ausgasung nach sofortigem Abtrag des Überzugs)

Proben mit LHE-ZnNi- und Glanz-Cd-Überzug wurden bereits mit zweistufigen Effusionsmessungen untersucht (Kapitel 4.4.2). Jedoch wurde die erste Wärmebehandlung der Proben bei den neuen Untersuchungen mit 190 °C statt wie zuvor mit 210 °C durchgeführt. Trotzdem stimmen die ausgegasteten Wasserstoffmengen (Tab. 4.18) bei der ersten Effusionsmessung der neuen Untersuchung gut mit den früheren Ergebnissen überein (Tab. 4.16, S. 121). Bei Proben mit LHE-ZnNi-Überzug wurde im Durchschnitt eine Wasserstoffausgasung von 1,63 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ registriert (zuvor 1,74 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Bei der zweiten Wärmebehandlung nach dem Strippen der Kerbzugproben wurde jedoch dieses Mal mit 0,09 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ eine geringere Wasserstoffeffusion gegenüber den früheren Ergebnissen gemessen (0,56 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Demnach ist diesmal nach der ersten Ausgasung mit 0,07 ppm deutlich weniger Wasserstoff im Stahl verblieben (zuvor 0,44 ppm). Dies deutet darauf hin, dass die erste Effusionsbehandlung einer geringeren Hemmung durch den Überzug unterlag und somit mehr Wasserstoff ausgegast werden konnte. Die unterschiedliche Hemmwirkung der LHE-ZnNi-Überzüge ist wahrscheinlich mit einer entsprechend unterschiedlichen Überzugsmorphologie zu erklären, die jedoch keine Auswirkungen auf das Versprödungsverhalten des Werkstoffs hatte. Wie schon bei den vorherigen Untersuchungen haben die beschichteten Kerbzugproben den Zeitstandversuch nach der ersten Wärmebehandlung bestanden.

Bei Glanz-Cadmium zeigten die neuen Untersuchungen eine durchschnittliche Wasserstoffausgasung von 0,29 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ (zuvor 0,25 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Nach dem Abtrag des Überzugs konnten nochmals 0,08 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ausgegast werden (zuvor 0,13 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Auf das Probengewicht bezogen ergibt dies eine Konzentration von 0,06 ppm. Auch dieses Mal versagten die Proben im Zeitstandversuch, obwohl insgesamt nur wenig diffusibler Wasserstoff nachgewiesen werden konnte. Somit ergab sich auch hier der Befund, dass die nachgewiesene Werkstoffschädigung kadmierter Proben nicht durch die im Stahl vorhandene Gesamtmenge diffusiblen Wasserstoffs erklärt werden kann. Daher wird im Fall glanzkadmierter Proben ein gesonderter Schädigungsmechanismus angenommen.

Die erste Wärmebehandlung von vernickelten Proben führte zu einer Wasserstoffausgasung von 0,58 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Der anschließende Zeitstandtest wurde bestanden. Nach dem Abtrag des Nickelüberzugs konnten daraufhin noch weitere 0,08 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$

an Wasserstoff ausgetrieben werden. Die sich damit für den Stahl ergebende Wasserstoffkonzentration von 0,06 ppm stellte sich beim Versprödungstest als unkritisch heraus.

Im Gegensatz zu den glanzkadmiierten Proben verhielten sich die ebenfalls als Negativreferenz dienenden verzinkten Kerbzugproben erwartungsgemäß. Der Zeitstandtest bestätigte die Versprödung des Werkstoffs und die ermittelten Mengen an Effusionswasserstoff waren deutlich höher als bei Proben mit ZnNi- oder Ni-Überzug. Bei den verzinkten Proben wurde eine durchschnittliche Wasserstoffausgasung von $5,9 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ gemessen. Nach anschließendem Entfernen des Zinküberzugs wurde bei der zweiten Wärmebehandlung nochmals $1,7 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ausgetrieben, was einer mittleren Wasserstoffkonzentration von 1,3 ppm entspricht. Der geringste gemessene Einzelwert betrug hierbei 1,0 ppm. Diese folglich als kritisch einzustufende Wasserstoffmenge war während des Zeitstandversuchs noch im Stahl vorhanden.

Lässt man die glanzkadmiierten Proben unberücksichtigt, für die ein gesonderter Schadensmechanismus vermutet wird, haben alle Proben mit einer Wasserstoffkonzentration von bis zu 0,5 ppm den Zeitstandversuch bestanden. Proben mit Glanz-Cd-Überzug versagten dagegen alle trotz eines deutlich geringeren Wasserstoffgehalts. Hier lag der niedrigste gemessene Wert bei 0,04 ppm. Aufgrund der sehr gut übereinstimmenden Ergebnisse der anderen Überzugstypen wird jedoch angenommen, dass die kritische Grenzkonzentration des verwendeten Werkstoffs 300M für die Auslösung von Wasserstoffversprödung zwischen 0,5 und 1,0 ppm liegt.

Die vergleichsweise hohe Wasserstoffeffusion bei verzinkten Proben bestätigte Wasserstoff als angenommene Schadensursache und zeigte, dass die durchgeführten Effusionsmessungen nach dem HCA-Verfahren grundsätzlich für Untersuchungen zu kritischen Wasserstoffkonzentrationen geeignet sind. Für die Erklärung der geringen Mengen an Effusionswasserstoff bei kadmierten Proben sind jedoch weiterführende Untersuchungen nötig.

Die mit Messvariante 2 untersuchten Kerbzugprobensätze zeigten nach sofortiger Entschichtung stets eine geringere Wasserstoffeffusion als die beschichteten Proben

bei Messvariante 1. Aus den Proben mit abgetragenen ZnNi-Überzug konnten durchschnittlich $1,28 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ausgegast werden. Dies entspricht etwa 80 % der gemessenen Effusion aus beschichteten Proben. Nach dem Strippen der kadmierten, vernickelten und verzinkten Proben konnte im Vergleich mit deren beschichteten Pendants nur noch etwa die Hälfte an Effusionswasserstoff gemessen werden. So wurden nach dem Abtrag des Überzugs aus glanzkadmierten Proben $0,15 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ (51 %) ausgegast, aus vernickelten Proben $0,25 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ (43 %) und aus verzinkten Proben $3,3 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ (57 %). Da also aus gestripten Proben generell weniger Wasserstoff ausgegast werden konnte als aus beschichteten Proben, wurde vermutet, dass eine signifikante Menge diffusiblen Wasserstoffs in den Überzügen selbst gespeichert war.

Die bei Messvariante 2 nach der Ausgasung durchgeführten Zeitstandversuche wurden bei den Proben mit entferntem ZnNi- und Ni-Überzug bestanden. Auch an den kadmierten Kerbzugproben konnte nach dem Ausgasen der gestripten Proben keine Wasserstoffversprödung mehr nachgewiesen werden, obwohl die beschichteten Proben bei Messvariante 1 im Test klar versagten. Dies ließ darauf schließen, dass die Ursache der Werkstoffschädigung im Zusammenhang mit dem noch anhaftenden Cadmiumüberzug steht. Zunächst bestand die Vermutung, dass der Cadmiumüberzug eine kritische Menge diffusiblen Wasserstoffs im Stahl zurückhält. Messvariante 1 zeigte jedoch, dass in Proben mit ZnNi-, Ni- und Cd-Überzügen während des Zeitstandversuchs etwa gleich viel diffusibler Wasserstoff im Stahl vorhanden war, aber hierbei nur die kadmierten Proben versagten. Demnach scheint der vom Cadmiumüberzug im Grundmaterial zurückgehaltene Wasserstoff nicht für die Versprödung verantwortlich zu sein.

Bei den verzinkten Proben reichte auch die Wärmebehandlung nach Abtrag des Überzugs (Messvariante 2) nicht aus, um den diffusiblen Wasserstoff auf ein unterkritisches Niveau zu senken. Die Proben versagten auch hier deutlich.

4.4.4 Effusionsmessungen an beschichteten Kupferstäben

Die Ergebnisse der Effusionsmessungen an beschichteten 300M-Kerbzugproben führten zur Vermutung, dass eine signifikante Menge an diffusiblem Wasserstoff in den Metallüberzügen gespeichert ist. Um dieses nachzuweisen und die Wasserstoffspeicherkapazität der jeweiligen Überzüge zu ermitteln, wurden Kupferproben mit den zuvor untersuchten Überzugstypen ZnNi, Glanz-Cd, LHE-Cd, Rein-Ni und Rein-Zn beschichtet.

Nach der Abscheidung wurden die Stäbe wie zuvor die 300M-Proben einer Effusionsbehandlung mit HCA-Messung unterzogen. Da Kupfer keine nennenswerte Löslichkeit für Wasserstoff aufweist, stammt die bei der HCA-Analyse ermittelte Wasserstoffmenge ausschließlich aus dem Metallüberzug ($n_{\text{Eff-H Überzug}}$).

Für die Messungen wurden Rundstäbe aus hochreinem, sauerstofffreiem Kupfer (DIN EN Cu-OF, UNS C10200) verwendet. Die Kupferstäbe wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit so dimensioniert, dass die gleiche Oberfläche wie bei den Kerbzugproben vorlag (etwa 16,1 cm²). Die Rundstäbe hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 46 mm (Abb. 4.43). Auch hier wurden je Überzugstyp vier Proben beschichtet.



Abb. 4.43: Kupferstab als Substrat für Metallüberzüge

Die ermittelten Wasserstoffspeicherkapazitäten der Überzüge sind in Tab.4.20 aufgeführt. Da die Speicherkapazitäten die Erklärung für die zuvor festgestellte geringere Wasserstoffeffusion bei gestrippten 300M-Kerbzugproben bei Messvariante 2 liefern sollten, wurden die beide Ergebnisse miteinander addiert und mit den Resultaten aus Messvariante 1 verglichen (Abb. 4.44).

In Kombination entsprechen die ermittelten Speicherkapazitäten und die bisherigen Effusionsergebnisse aus Messvariante 2 der Verteilung des diffusiblen Wasserstoffs in der beschichteten Probe nach dem galvanischen Abscheidungsprozess. Der Messwert aus Messvariante 2 entspricht der Wasserstoffmenge, die nach dem Abscheideprozess im Grundwerkstoff vorgelegen hat und der Messwert von der beschichteten Kupferprobe entspricht dem Anteil des diffusiblen Wasserstoffs, der im Überzug gespeichert wurde.

Tab. 4.20: Ergebnisse von Wasserstoffeffusionsmessungen an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten Kupferstäben (190 °C, 24 h)

Überzug	Effusionswasserstoff [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$]	
	Mittelwert	Standardabweichung
ZnNi	0,929	0,069
Glanz-Cd	0,034	0,002
LHE-Cd	0,082	0,012
Ni	0,702	0,053
Zn	7,106	0,274

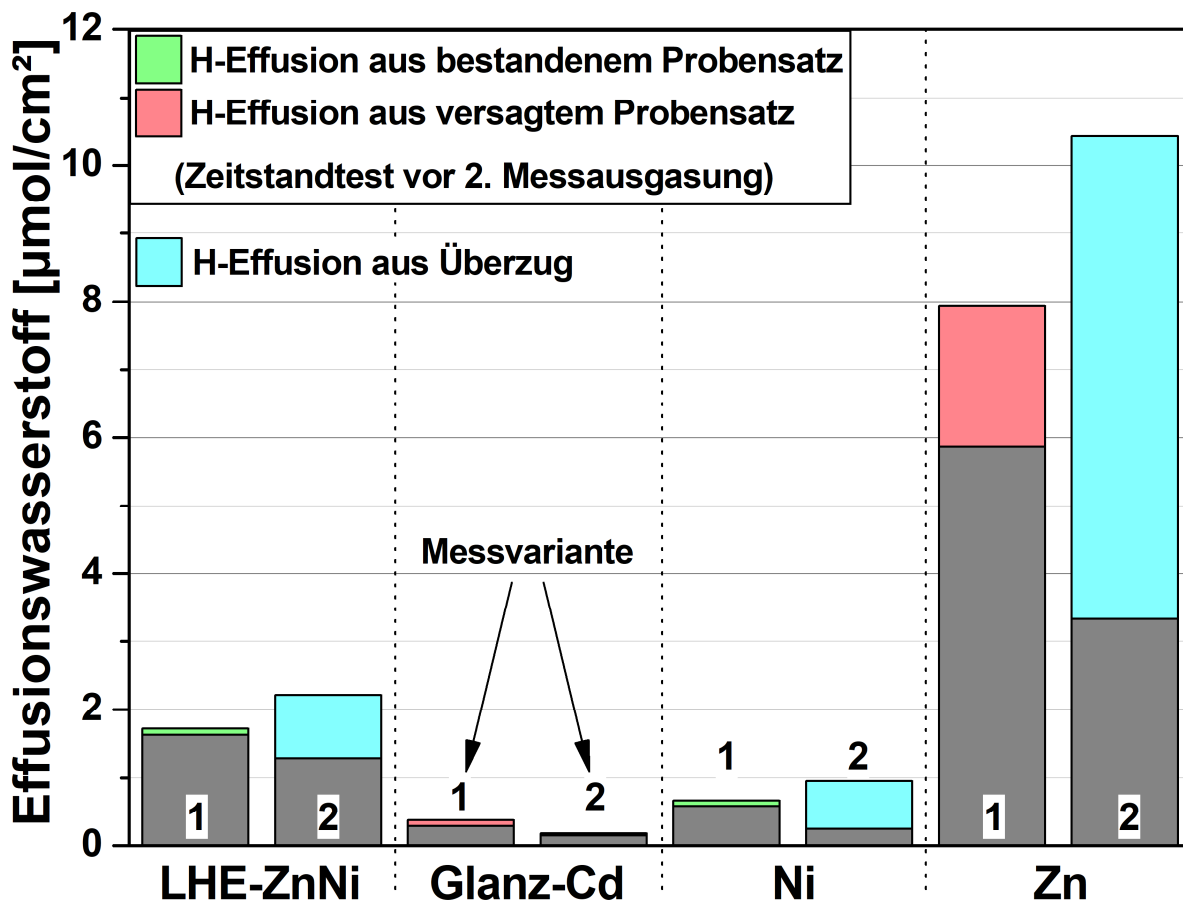


Abb. 4.44: Einordnung der Wasserstoffeffusionsmessungen an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten Kupferstäben in den bisherigen Erkenntnisstand (190 °C, 24 h)

Die Effusionsmessungen an beschichteten Kupferproben ergaben, dass die mit Abstand größte Wasserstoffmenge mit durchschnittlich $7,1 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ aus den Zn-Überzügen ausgetrieben werden konnte. Bei LHE-ZnNi-Überzügen wurde eine Wasserstoffausgasung von $0,93 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ermittelt. Mit $0,70 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ lag der Messwert bei Ni-beschichteten Proben etwa in derselben Größenordnung. Für diese drei Überzugsarten konnte hiermit eine Wasserstoffspeicherkapazität ermittelt werden, mit der die Differenz zwischen Messvariante 1 und 2 erklärt werden kann.

Bei Messvariante 2 konnte also aus gestrippten 300M-Kerbzugproben deswegen weniger Wasserstoff ausgegast werden, weil sich erhebliche Mengen diffusiblen Wasserstoffs in den Überzügen befanden. Dieser Überzugs-Wasserstoff wurde bei Messvariante 2 durch das Entschichten entfernt und wurde daher bei der Effusions-

messung nicht erfasst. Bei Messvariante 1 wurde der Überzugs-Wasserstoff dagegen bei der ersten Wärmebehandlung mit ausgegast. Hinsichtlich der Wasserstoffverteilung in den Proben zeigte sich, dass im Fall von Rein-Ni- und Rein-Zn-Überzügen sogar mehr diffusibler Wasserstoff im Überzug gefunden wurde als im Grundmaterial.

Eine vergleichsweise geringe Wasserstoffeffusion wurde bei den Kupferproben mit Glanz-Cd-Überzug ($0,03 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) und LHE-Cd-Überzug ($0,08 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) gemessen. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Überzugstypen ist die festgestellte Wasserstoffeffusion bei Glanz-Cd jedoch zu gering, um die zwischen Messvariante 1 und 2 ermittelte Differenz von $0,22 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ zu erklären. Hierzu müssen im Nachgang dieser Arbeit nähere Untersuchungen erfolgen.

4.4.5 Weiterführende Untersuchung von kadmierten Kerbzugproben

Da sich Cadmium-Überzüge bei den bisherigen Effusionsuntersuchungen als Sonderfall herausgestellt haben, wurden diesbezüglich weitere Untersuchungen durchgeführt. Es wurde vermutet, dass die Versprödung der kadmierten 300M-Proben in Messvariante 1 nicht durch den Wasserstoff ausgelöst wurde, der nach der Standardausgasung noch im Grundwerkstoff verblieben ist. Nach dem versagten Zeitstandversuch konnte etwa gleich viel diffusibler Wasserstoff im Stahl ermittelt werden wie bei den versprödungsfrei gebliebenen ZnNi- oder Ni-beschichteten Proben ($0,06 - 0,07 \text{ ppm}$). In vorherigen Untersuchungen konnten nach bestandenenem Zeitstandversuch sogar noch Wasserstoffmengen von bis zu $0,5 \text{ ppm}$ im Stahl ermittelt werden (Kapitel 4.4.2, S. 120 ff.).

Daher dürfte die bei den kadmierten Proben gefundene Wasserstoffmenge nicht die alleinige Ursache für die Versprödung sein. Um dies zu verifizieren, wurden vier kadmierte Proben zunächst gestrippt und anschließend ohne Wärmebehandlung auf Versprödung getestet. Zur Ermittlung des während des Zeitstandversuchs enthaltenen diffusiblen Wasserstoffs wurden vier weitere gestrippte Proben einer HCA-Messung mit 24-stündiger Wärmebehandlung bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ unterzogen. Die Untersuchungsabfolge dieser neuen Messvariante 3 ist in Abb. 4.45 dargestellt.

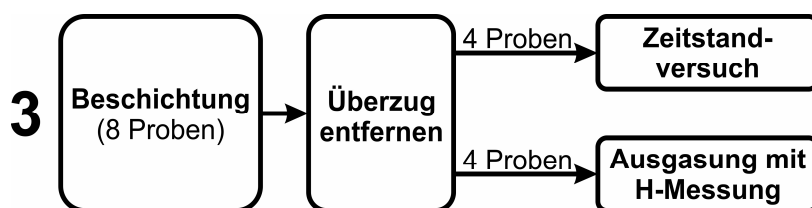


Abb. 4.45: Vorgehensweise bei den Effusionsmessungen nach Messvariante 3

Untersucht wurden glanz- und LHE-kadmierte 300M-Kerbzugproben, die gemäß der Parameter in Tab. 4.13 (S. 115) beschichtet wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.21 aufgeführt. Abb. 4.46 zeigt den Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen von Messvariante 1 an Proben mit Glanz-Cd-Überzug (Kapitel 4.4.3, S. 123 ff.) und LHE-Cd-Überzug (Kapitel 4.4.2, S. 120 ff.).

Bei beiden Kadmierungsarten wurde der Zeitstandversuch an den gestrippten Kerbzugproben trotz nicht durchgeführter Wärmebehandlung bestanden. Die parallel an gleichartigen Proben durchgeführte Effusionsmessung ergab bei den glanzkadmierten Proben einen Wert von $0,12 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ und bei den Proben mit LHE-Kadmierung $0,08 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Diese Wasserstoffmengen stellten sich demnach auch bei dieser Untersuchung als unkritisch heraus.

Dennoch versagten bisher alle Proben mit noch vorhandenem Glanz-Cd-Überzug im Zeitstandtest, obwohl im Anschluss mit durchschnittlich $0,08 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ nur eine unkritische Wasserstoffmenge nachgewiesen werden konnte.

Tab. 4.21: Ergebnisse der Wasserstoffeffusionsmessungen an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten 300M-Kerbzugproben nach Abtrag des Überzugs und Zeitstandergebnisse bei nicht wärmebehandelten gestrippten Proben (Messvariante 3; Ausgasung: $190 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h)

Überzug	Effusionswasserstoff [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$]		Anzahl Probenbrüche (Zeitstandtest)
	Mittelwert	Standardabweichung	
Glanz-Cd	0,115	0,010	0 von 4
LHE-Cd	0,075	0,009	0 von 4

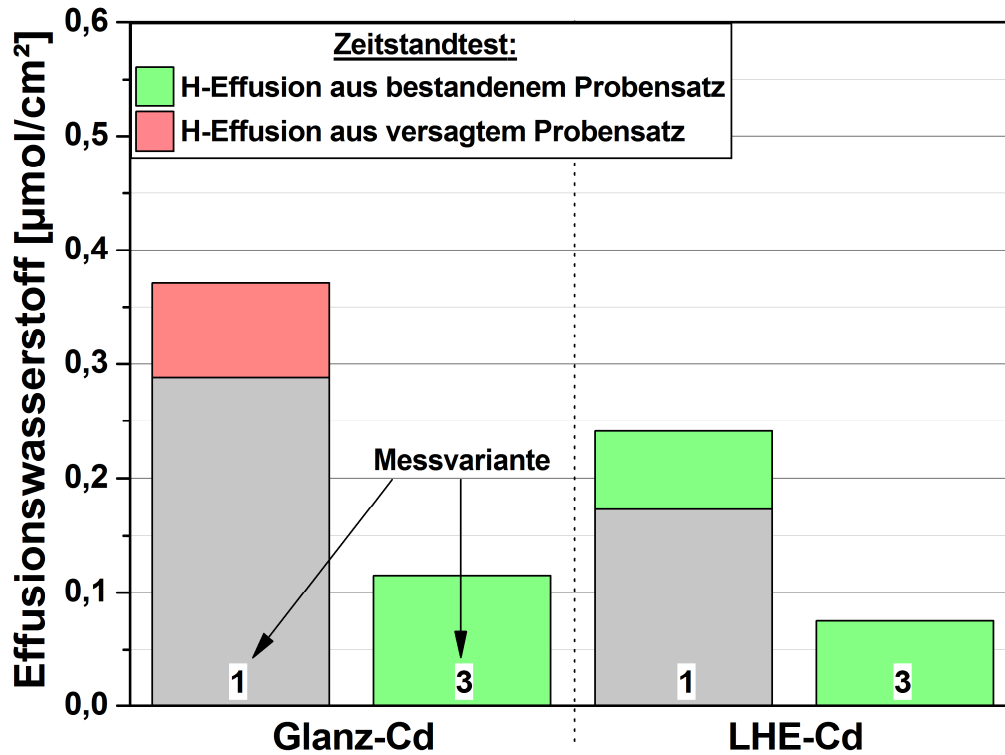


Abb. 4.46: Wasserstoffeffusionsmessungen an gestrahlten, unterschiedlich beschichteten 300M-Kerbzugproben nach Messvariante 3 (Zeitstandtest an gestrippten Proben ohne Wärmebehandlung) im Vergleich mit bisherigen Ergebnissen nach Messvariante 1 (190 °C, 24 h)

5 Diskussion

5.1 Entwicklung des ZnNi-Abscheidungsverfahrens

Zur Optimierung des ZnNi-Abscheidungsprozesses für höchstfeste Stähle wurden In-situ-Wasserstoffpermeationsmessungen durchgeführt, um den Wasserstoffeintrag in den Werkstoff zu quantifizieren und durch systematische Variation der Beschichtungsparameter zu minimieren. Zur Ermittlung der Versprödungswirkung wurden parallel Zeitstandversuche an entsprechend beschichteten Kerbzugproben durchgeführt.

Bereits zu Beginn der Permeationsuntersuchungen stellte sich heraus, dass die Ermittlung üblicher Permeationskennwerte wie der Durchbruchzeit oder des Diffusionskoeffizienten keine wesentlichen Erkenntnisse für die Optimierung des Verfahrens brachte. Daher wurde zusätzlich eine Wasserstoffbilanzierung durchgeführt, mit der die Stromausbeute, die Nickel-Einbaurrate, die insgesamt produzierte Wasserstoffmenge und deren Permeationsanteil ermittelt werden konnte. Zudem wurde der Einfluss der Überzugsmorphologie anhand von Querschliffen untersucht.

Diese Methodik stellte sich bei der Verfahrensoptimierung als effektive Vorgehensweise heraus, um die unterschiedlichen Abscheideparameter hinsichtlich Wasserstoffgefährdung zu untersuchen und letztlich ein technisch anwendbares Verfahren zu entwickeln.

5.1.1 Morphologie des ZnNi-Überzugs

Die Korrelation zwischen Beschichtungsparametern, Versprödungsverhalten und Überzugsmorphologie führte zur Erkenntnis, dass die Abscheidung eines porenreichen ZnNi-Überzugs Grundvoraussetzung für die Vermeidung der Wasserstoffversprödung des höchstfesten Stahls 300M ist. Ein kompakter Überzug erhöht das Gefährdungspotential dagegen enorm. Dies ist wahrscheinlich auf die Hemmung der Wasserstoffausgasung zurückzuführen. Kompakte Überzüge würden demnach

während der Wärmebehandlung mehr Wasserstoff im Werkstoff zurückhalten als porenreiche Überzüge.

Diese Annahme wurde auch durch die Ergebnisse der Permeationsmessungen bestätigt. Wurde mithilfe optimierter Parameter ein porenreicher ZnNi-Überzug produziert, zeigten die Kerbzugproben keine Versprödungsanzeichen, obwohl bei den Permeationsmessungen vergleichsweise große Mengen an absorbiertem Wasserstoff ermittelt wurden. Kerbzugproben mit kompaktem ZnNi-Überzug versagten dagegen im Test, obwohl teilweise eine bis zu 20-mal geringere Wasserstoffeffusion gemessen wurde.

Dies führt zur Erkenntnis, dass das Versprödungsverhalten des Werkstoffs nicht primär durch die bei der Abscheidung aufgenommene Wasserstoffmenge bestimmt wird. Stattdessen ist das entscheidende Kriterium, dass die aufgenommene Menge bei der Wärmebehandlung wieder austreten kann. Entgegen des üblichen galvanotechnischen Ziels, möglichst glatte Schichten zu erzeugen, sollten bei dem zu entwickelnden Verfahren also möglichst porenreiche Überzüge appliziert werden, um die Wasserstoffversprödung des höchstfesten Stahls zu vermeiden.

Um die Hemmung der Wasserstoffeffusion durch kompakte ZnNi-Überzüge jedoch sicher nachzuweisen, sind weitere Untersuchungen nötig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

5.1.2 Beschichtungsparameter

Die Untersuchungen zeigten, dass die Vermeidung der Wasserstoffversprödung des Stahls 300M nicht von einem einzelnen Prozessparameter abhängt. Es müssen mehrere Parameter angepasst werden, um eine Werkstoffschädigung zu vermeiden. Der Beschichtungsprozess muss grundsätzlich darauf ausgelegt sein, den Grundwerkstoff mit möglichst wenig Wasserstoff zu beladen und eine ungehemmte Wasserstoffausgasung zu ermöglichen. Wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, ist für eine gute Wasserstoffeffusibilität vor allem ein porenreicher ZnNi-Überzug nötig. Dessen Bildung setzt in erster Linie die Abwesenheit von glanzbildenden Elektrolytzusätzen voraus. Die durch Glanzbildner erzielten glatten ZnNi-Schichten sind nur für

Anwendungen geeignet, bei denen der zu beschichtende Werkstoff unempfindlich gegenüber der eindringenden Wasserstoffmenge ist.

Neben dem Verzicht auf glanzbildende Zusätze wird die Porosität bzw. der Zergliederungsgrad des Überzugs auch durch eine Strahlvorbehandlung der Werkstoffoberfläche sowie die Erhöhung der Abscheidestromdichte gesteigert. Darüber hinaus wird angenommen, dass sich die Strahlvorbehandlung aufgrund der Vergrößerung der Werkstoffoberfläche positiv auf die Wasserstoffausgasbarkeit auswirkt.

Anhand der Wasserstoffpermeationsmessungen konnte eine Minimierung der vom Grundwerkstoff absorbierten Wasserstoffmenge vorgenommen werden. Als optimal hat sich hier eine Abscheidestromdichte von etwa 4 A/dm^2 ergeben. In diesem Bereich ist die Gesamtmenge des permeierten Wasserstoffs auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau. Bei niedrigeren Stromdichten permeiert deutlich mehr Wasserstoff während der Abscheidung, wogegen höhere Stromdichten die Wasserstoffmenge nicht mehr signifikant mindern und auch zu mangelhafter Überzugshaftung führen.

Die absorbierte Wasserstoffmenge sinkt mit steigender Abscheidestromdichte, obwohl die Wasserstoffbilanzierung zeigte, dass insgesamt mehr Wasserstoff bei der Abscheidung produziert wird. Jedoch verringert sich hierbei der vom Werkstoff absorbierte Anteil so stark, dass letztlich weniger Wasserstoff in den Werkstoff eindringt. Folglich erhöht sich der Anteil, der an der Werkstoffoberfläche zu H_2 rekombiniert. Dieser Befund ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Kathodenpotential durch Erhöhung der Abscheidestromdichte in negative Richtung verschoben wird. Dies führt aufgrund des Mehrangebots an Elektronen zur Beschleunigung der Heyrovsky-Reaktion (Gl. 2.11, 2.12) und somit zur gesteigerten Wasserstoffrekombination.

Letztendlich zeigte sich der höchstfeste Stahl 300M nach der Standardwärmehandlung (190°C , 24 h) stets versprödungsfrei, wenn der Werkstoff einer Strahlvorbehandlung unterzogen wurde, der Beschichtungselektrolyt frei von Glanzbildner war und mit einer Stromdichte von 4 A/dm^2 abgeschieden wurde. Diese Parameterkombination ist die Grundlage des entwickelten Verfahrens. Alle weiteren Parameter

sind von untergeordneter Bedeutung. Zwar hatten sowohl der Baddurchsatz als auch die Trennung von Anoden- und Kathodenraum Einfluss auf den Wasserstoffeintrag in den Stahl. Entscheidende Auswirkungen auf das Versprödungsverhalten wurden jedoch nicht festgestellt.

Elektrolytbäder mit einem niedrigen Baddurchsatz verursachten eine etwas geringere Wasserstoffbeladung des Werkstoffs gegenüber fortgeschrittenen Durchsätzen. Dies kann durch die höhere Stromausbeute bei niedrigen Durchsätzen und die daraus resultierende geringe Beschichtungszeit erklärt werden. Auch bei der Trennung von Anoden- und Kathodenraum (Membranverfahren) wird etwas weniger Wasserstoff vom Werkstoff absorbiert als bei Verwendung von konventionellen Ni-Anoden. Unter Einhaltung der oben genannten Hauptparameter kann das entwickelte galvanische Verfahren jedoch sowohl mit konventionellen Ni-Anoden als auch mit Membrananoden betrieben werden. Die Elektrolytbäder können dabei grundsätzlich auch bis zu Baddurchsätzen von mindestens 300 Ah/l eingesetzt werden.

5.2 Überprüfung des Korrosionsschutzes

Im Anschluss an die Optimierung des ZnNi-Abscheideprozesses wurde die Korrosionsschutzwirkung des Überzugs überprüft. Die elektrochemischen Rauschmessungen nach der CoulCount-Methode lieferten bereits nach wenigen Stunden der Probenauslagerung verlässliche Aussagen zur Korrosionsintensität. Dieses Messverfahren zeigte sich hierbei als idealer Kurzzeittest zur Beurteilung der Korrosionsschutzwirkung und zum Vergleich von unterschiedlichen Überzügen. So konnten die Untersuchungen den wirksamen Schutz des ZnNi-Überzugs bestätigen.

Zusätzlich wurde eine Cr(VI)-freie Transparentpassivierung als möglicher Ersatz für die konventionelle Cr(VI)-haltige Gelbchromatierung geprüft. Die CoulCount-Auswertung zeigte, dass die Korrosionsschutzwirkung der Transparentpassivierung Schwankungen unterworfen ist. Daher wird diesbezüglich eine genauere Untersuchung der Prozessbedingungen empfohlen. Die Unversehrtheit vieler Proben zeigte jedoch, dass das Cr(VI)-freie Passivierungsverfahren grundsätzlich dazu geeignet ist, die Gelbchromatierung zu ersetzen.

5.3 Wasserstoffeffusionsmessungen

Bei der Entwicklung des galvanischen ZnNi-Abscheidungsverfahrens zeigte sich, dass nicht die absorbierte Wasserstoffmenge, sondern eine gute Ausgasbarkeit des eingedrungenen Wasserstoffs das entscheidende Kriterium zur Vermeidung von Wasserstoffversprödung ist. Zur genaueren Untersuchung der Wasserstoffausgasung wurden Wasserstoffeffusionsmessungen nach der HCA-Methode an unterschiedlich beschichteten Proben durchgeführt. Neben ZnNi-Überzügen wurden hierbei auch galvanische Überzüge aus Rein-Zink, Rein-Nickel, LHE-Cadmium und Glanz-Cadmium untersucht.

Durch verschiedene Vorgehensweisen konnte ermittelt werden, wie viel diffusibler Wasserstoff im Grundwerkstoff vorhanden ist, welche Menge an diffusiblem Wasserstoff die Überzüge speichern können und wie viel Wasserstoff bei der Wärmebehandlung durch den Überzug zurückgehalten wird. Die Korrelation der diffusiblen Wasserstoffmenge im Stahl mit dessen Versprödungsverhalten lieferte auch Erkenntnisse zur kritischen Wasserstoffkonzentration des Werkstoffs 300M.

Aufgrund der erzielten Untersuchungsergebnisse und der sehr guten Reproduzierbarkeit der Messwerte stellte sich das HCA-Messverfahren als geeignete Methode für die Ermittlung von diffusiblem Wasserstoff im ppm-Bereich heraus.

5.3.1 Kritische Wasserstoffkonzentration im Werkstoff 300M

Mit Ausnahme der glanzkadmierten Proben bestanden alle 300M-Kerbzugproben mit einer diffusiblen Wasserstoffkonzentration von bis zu 0,5 ppm den Zeitstandversuch. Lag der Messwert oberhalb 1,0 ppm, kam es stets zum Bruch der Proben. Die kritische Grenzkonzentration des verwendeten Werkstoffs 300M für die Auslösung von Wasserstoffversprödung scheint daher im Bereich 0,5 bis 1,0 ppm zu liegen. Proben mit Glanz-Cd-Überzug zeigten ein gesondertes Verhalten. Trotz deutlich geringerer Messwerte (0,04 – 0,12 ppm) war der Werkstoff versprödet. Mögliche Ursachen werden in Kapitel 5.3.3 (S. 147 f.) diskutiert.

Die vergleichsweise hohen Wasserstoffgehalte in verzinkten Proben (1,0 – 2,5 ppm im Grundwerkstoff) erklärte deren Versprödungsverhalten und bestätigte, dass die durchgeführten Effusionsmessungen zur Ermittlung von kritischen Wasserstoffkonzentrationen geeignet sind.

Bei Angabe der kritischen Wasserstoffkonzentration eines Werkstoffs muss jedoch stets bedacht werden, dass bereits geringfügige Veränderungen der Zusammensetzung oder der Mikrostruktur Einfluss auf die Wasserstoffempfindlichkeit haben können. Daher sollten ermittelte Grenzwerte der regelmäßigen Überprüfung unterliegen.

Die hier vorgestellten Konzentrationsangaben berücksichtigen, dass die Proben vor der Zeitstandprüfung und der Wasserstoffeffusionsmessung eine 24-stündige Wärmebehandlung bei 190 °C durchlaufen haben und somit grundsätzlich von einer gleichmäßigen Wasserstoffverteilung im Werkstoff ausgegangen werden kann. Ohne einen solchen Konzentrationsausgleich muss bei der Korrelation von Versprödungsverhalten und Wasserstoffeffusionsmesswerten bedacht werden, dass innerhalb der Proben ein Konzentrationsgradient vorliegen kann. In diesem Fall kann die kritische Wasserstoffkonzentration lokal überschritten werden. Bei entsprechender Zugspannung kann es dann zum Werkstoffschaden durch Wasserstoffversprödung kommen, obwohl die auf das gesamte Probenvolumen gemittelte Konzentration im unkritischen Bereich liegt. Zudem wurden aus den Effusionsmesswerten auch nur dann Konzentrationsangaben berechnet, wenn die Metallüberzüge zuvor entfernt wurden und somit eine ungehemmte Ausgasung sichergestellt war.

Werden diese Überlegungen nicht berücksichtigt, kann die Korrelation zwischen berechneter Wasserstoffkonzentration und Zeitstandergebnissen zu einer fehlerhaften Grenzwertermittlung führen.

5.3.2 Wasserstoffspeicherung in Metallüberzügen

Bei den Effusionsmessungen konnte aus beschichteten Kerbzugproben stets mehr Wasserstoff ausgegast werden als aus gestrippten Proben. Nach Abtrag des Überzugs erreichte der Messwert nur zwischen 43 % (Nickel) und 80 % (ZnNi) der ausgegasten Wasserstoffmenge von noch beschichteten Proben. Dieser Befund deutete darauf hin, dass eine signifikante Menge diffusiblen Wasserstoffs in den Überzügen gespeichert ist.

Grundsätzlich lässt sich hierzu sagen, dass in einem galvanisch, unter Wasserstoffbildung abgeschiedenen Überzug mehr Wasserstoff eingelagert werden kann als in einem metallurgisch produzierten Festkörper des Überzugmetalls. So kann es aufgrund der Störung des Schichtwachstums durch die Wasserstoffproduktion zur vermehrten Bildung von Leerstellen im Metallgitter kommen, in denen sich Wasserstoffatome anlagern können [94]. Eine hohe Anzahl der hierbei entstehenden Leerstellen-Wasserstoff-Cluster konnten durch Fukai et al. in galvanisch abgeschiedenen Metallen (Ni, Cu, Cr, Mn, Fe) nachgewiesen werden [70]. Durch diese zusätzliche Speichermöglichkeit besteht bei Metallüberzügen, die unter Wasserstoffentwicklung abgeschieden wurden, ein erhöhtes Wasserstoffspeicherpotential.

Bei der Untersuchung galvanisch beschichteter Werkstoffe konnten Paatsch [95] und Kossoy [96] nachweisen, dass sich diffusibler Wasserstoff in signifikanten Mengen im Phasengrenzbereich Grundmetall/Überzug und somit auch zum Teil im Überzug aufhält. Hierzu wurden Messungen mit Glimmentladungsspektroskopie (GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) durchgeführt, um das Konzentrationsprofil des Wasserstoffs im Übergang Beschichtung/Grundmaterial zu ermitteln (Abb. 5.1, 5.2). In beiden Fällen wurden kadmierte Stahlproben vor und nach einer Wärmeausgasbehandlung untersucht. Die Differenz der Wasserstoffsignale (in den Abbildungen mit „H“ gekennzeichnet) vor und nach der Ausgasung zeigte, dass eine signifikante Menge an diffusiblem Wasserstoff im Phasenübergangsbereich vorlag, die dann ausgegast wurde. Die Phasengrenze ist in den Abbildungen durch den Anstieg des Eisensignals („Fe“) gekennzeichnet.

Die Wasserstoffaufnahmefähigkeit von galvanischen Überzügen konnte auch innerhalb der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Hierzu wurden Wasserstoffeffusionsmessungen an Kupferstäben durchgeführt, die mit den zuvor betrachteten Überzugsarten beschichtet wurden. Da Kupfer keine nennenswerte Wasserstofflöslichkeit aufweist, konnte so die Speicherfähigkeit des jeweiligen Überzugs ermittelt werden.

Für ZnNi-, Ni- und Zn-Überzüge konnten signifikante Wasserstoffspeicherkapazitäten ermittelt werden, durch die die zuvor beschriebene Differenz zwischen beschichteten und gestrippten Proben erklärt werden kann. Der festgestellte Überzugs-Wasserstoff wurde beim Abtragen des Überzugs mit entfernt und daher nicht bei der Effusionsmessung erfasst. Daher wurde aus beschichteten Proben mehr Wasserstoff ausgegast als bei gestrippten Proben.

Bei den Kupferproben mit Glanz-Cd-Überzug war die ermittelte Wasserstoffeffusion jedoch zu gering, um die Differenz zwischen beschichteten und gestrippten Proben zu erklären. Die hier notwendigen weiteren Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

In den übrigen Überzugsarten zeigten sich dagegen erhebliche Mengen diffusiblen Wasserstoffs, die im Fall von Ni- und Zn-Überzügen sogar die im Grundmaterial vorhandene Wasserstoffmenge übertrafen. Somit besteht grundsätzlich die Gefahr, dass der Wasserstoff aus den Überzügen zeitverzögert in den Werkstoff diffundieren und durch Überschreiten der kritischen Grenzkonzentration Wasserstoffversprödung auslösen kann. Dies muss vor allem dann berücksichtigt werden, wenn galvanisch beschichtete Bauteile keiner Ausgaswärmebehandlung unterzogen werden. Auf der anderen Seite birgt eine Wärmebehandlung grundsätzlich die Gefahr, dass thermisch aktivierter Wasserstoff aus dem Überzug die Wasserstoffkonzentration im Grundwerkstoff in den überkritischen Bereich anhebt. Wird die Konzentration bei fortschreitender Wärmebehandlung nicht wieder durch Diffusion und Effusion auf ein unterkritisches Niveau gesenkt, kann es auch hierdurch zu Werkstoffschäden durch Wasserstoffversprödung kommen.

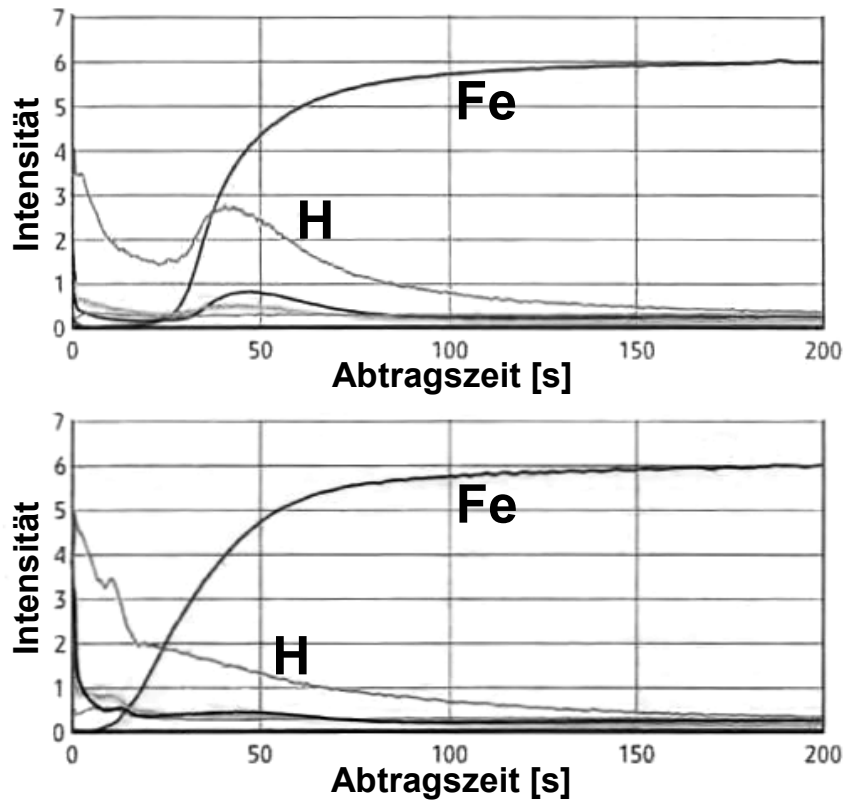


Abb. 5.1: GDOES-Messungen von kadmiertem Stahl zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration

oben: vor der Wärmebehandlung; **unten:** nach der Wärmebehandlung [95]

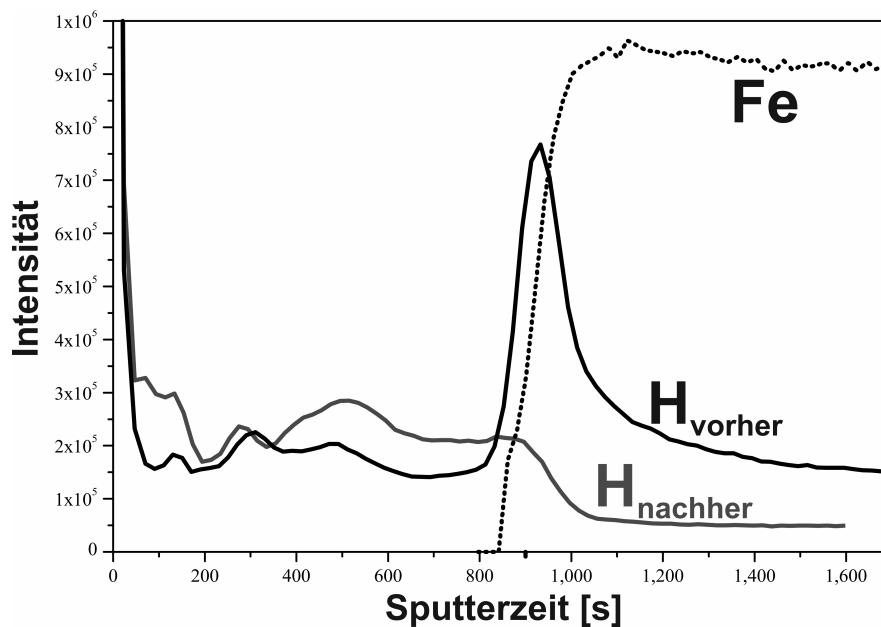


Abb. 5.2: SIMS-Messungen von kadmiertem Stahl zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration; Vergleich des Wasserstoffsignals vor und nach der Ausgaswärmebehandlung [96]

5.3.3 Versprödungsverhalten von kadmiertem 300M-Stahl

Kerbzugproben mit Glanz-Cadmiumüberzug dienten bei den durchgeführten Untersuchungen als Negativ-Referenz, da diese erfahrungsgemäß im Zeitstandversuch nach der Standardausgasung versagen. Als Ursache hierfür wurde zunächst die Schädigung durch Wasserstoffversprödung angenommen. Daher wurde bei den Effusionsmessungen erwartet, dass nach versagtem Versprödungstest wesentlich mehr Wasserstoff ausgegast werden kann als bei Proben, die den Zeitstandversuch bestanden haben. Genau dieser Befund lag erwartungsgemäß bei galvanisch verzinkten Proben vor. Hier wurde eine deutliche Versprödung des Werkstoffs festgestellt und eine entsprechend große Wasserstoffmenge bei der Ausgasung ermittelt. Dagegen wurde bei Glanz-Cadmium nach dem Bruch der Proben eine geringere Wasserstoffmenge im Grundmaterial gemessen als bei bestandenen beschichteten Proben. Da die Überzüge vor den Wasserstoffeffusionsmessungen abgetragen wurden, kann das Messergebnis nicht mit einer Hemmung der Wasserstoffausgasung erklärt werden. Bei glanzkadmiierten Proben scheint demnach ein anderer Schadensmechanismus für die Versprödung verantwortlich zu sein.

Glanzkadmierte Kerbzugproben wurden insgesamt mit vier verschiedenen Vorgehensweisen untersucht. Die jeweiligen Untersuchungsabläufe sind in Abb. 5.3 aufgeführt. Beschichtete Proben versagten nach der Standardwärmebehandlung im Zeitstandversuch, während alle Proben bestanden, deren Überzug direkt nach der Abscheidung wieder mechanisch entfernt wurde. Selbst ein Verzicht auf die Wärmeausgasbehandlung führte hier nicht zur Werkstoffschädigung. Die Versprödung liegt demnach nicht direkt nach dem Abscheidevorgang vor, sondern wird erst nachträglich hervorgerufen. Die Ursache muss dabei vom Überzug ausgehen. Wurde der Cadmiumüberzug jedoch nach der Wärmebehandlung abgetragen, versagten die Proben im Zeitstandversuch. Demnach muss die Schädigung des Werkstoffes ausgelöst werden, wenn der noch vorhandene Cadmiumüberzug einer Wärmebehandlung unterzogen wird. Bei der 24-stündigen Erwärmung der beschichteten Proben auf 190 °C muss der Überzug die Werkstoffschädigung des Stahls verursachen. Die Diffusion einer kritischen Menge Wasserstoff vom Überzug in den Stahl scheint jedoch nicht die Ursache zu sein, da die nach Abtrag des Überzugs aus den gebrochenen Proben ausgegaste Wasserstoffmenge deutlich geringer ist als bei

bestandenen Proben. Dies führte zur These, dass der untersuchte höchstfeste Stahl nicht durch Wasserstoffversprödung geschädigt wurde.

Falls die Werkstoffschädigung des kadmierten Stahls nicht durch Wasserstoffversprödung hervorgerufen wird, könnte die Eindiffusion von Cadmium-Atomen in den Stahl eine mögliche Erklärung sein, bei der es ebenfalls zur Versprödung des Werkstoffs kommen kann. Dieses als „solid metal-induced embrittlement“ (SME/SMIE) bezeichnete Phänomen konnte bereits bei Temperaturen unterhalb 190 °C beobachtet werden [92, 97]. Dies würde jedoch bedeuten, dass dieser Vorgang unter den hier gegebenen Bedingungen nur bei Glanz-Cadmium-Überzügen abläuft, jedoch nicht bei LHE-Cadmium-Überzügen. Demnach müssten signifikante Unterschiede zwischen den beiden Überzugsarten vorliegen, die bewirken, dass der Übergang von Cadmium-Atomen in den Stahl je nach Überzugsart gehemmt oder begünstigt wird.

Dieser Theorie zufolge würde die Schädigung höchstfester Werkstoffe beim LHE-Cadmium-Prozess nicht aufgrund einer geringeren Wasserstoffbeladung vermieden, sondern durch eine geringere oder ausbleibende Cadmium-Eindiffusion bei 190 °C. Diese These konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr überprüft werden. Weitere Untersuchungen hierzu sind jedoch geplant.

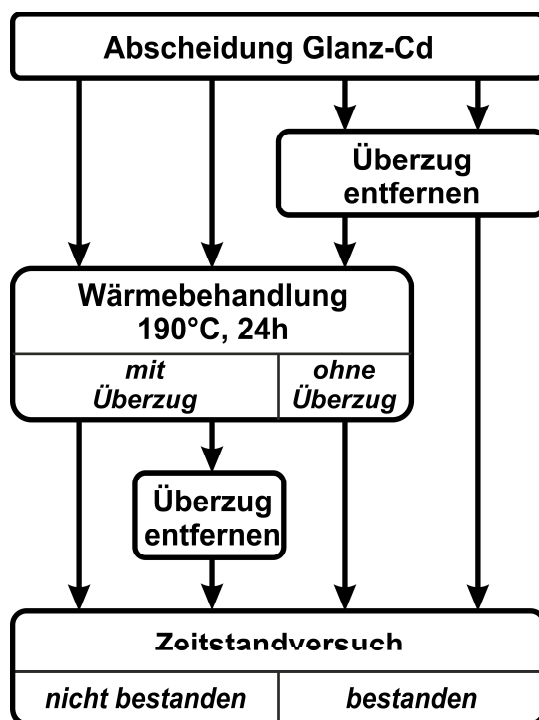


Abb. 5.3: Vorgehensweisen bei der Untersuchung glanzkadmierter Kerbzugproben

6 Schlussfolgerungen

Um die Wasserstoffversprödung von höchstfestem Stahl beim ZnNi-Abscheidungsprozess zu vermeiden, wurde die Wasserstoffaufnahme in den Stahl quantitativ mit In-situ-Wasserstoffpermeationsversuchen ermittelt und mit dem entsprechenden Versprödungsverhalten korreliert. Die Permeationsmessungen wurden durch eine Wasserstoffbilanzierung ergänzt, bei der unter anderem ermittelt wurde, wie viel Wasserstoff bei der ZnNi-Abscheidung entsteht und welcher Anteil hiervon in den Stahl eindringt.

Zudem wurde der diffusible Wasserstoff in galvanisch beschichteten 300M-Stahlproben mit Effusionsmessungen ermittelt. Hierbei wurden neben ZnNi-beschichteten Proben auch Proben mit Glanz-Cd-, LHE-Cd-, Ni- und Zn-Überzügen untersucht, um aufgrund der unterschiedlichen Versprödungspotentiale Informationen zur kritischen Wasserstoffkonzentration zu erhalten.

Die wesentlichen Erkenntnisse der Arbeit können wie folgt zusammengefasst werden:

Vermeidung der Wasserstoffversprödung des Stahls 300M bei der ZnNi-Abscheidung

- Die bei der ZnNi-Abscheidung vom Stahl absorbierte Wasserstoffmenge ist von untergeordneter Bedeutung für das spätere Auftreten von Wasserstoffversprödung. Um die Werkstoffschädigung zu vermeiden, ist vielmehr entscheidend, dass der aufgenommene Wasserstoff im Zuge der Wärmebehandlung im ausreichenden Maße wieder ausgegast werden kann.
- Eine hinreichende Ausgasbarkeit wird vor allem durch eine porenreiche, zergliederte Überzugsmorphologie gewährleistet, die den Verzicht auf glanzbildende Elektrolytzusätze voraussetzt. Dies und die Strahlvorbehandlung der Werkstoffoberfläche waren die wesentlichen Bedingungen für das Bestehen des Versprödungstests. War nur eine der beiden Voraussetzungen nicht erfüllt, wurde meist Wasserstoffversprödung festgestellt.

- Die optimale Abscheidestromdichte für die ZnNi-Beschichtung des höchstfesten Stahls 300M liegt bei 4 A/dm². Eine Verringerung der Abscheidestromdichte erhöht das Gefährdungspotential für Wasserstoffversprödung, da hierdurch ein geschlossenerer Überzug abgeschieden wird, der wiederum die Wasserstoffausgasung erschwert. Zudem dringt mit verringerter Stromdichte mehr Wasserstoff bei der Abscheidung in den Stahl ein. Diese Effekte zeigten oberhalb einer Abscheidestromdichte von 4 A/dm² nur noch geringfügige Auswirkungen. Da ab 5 A/dm² auch Haftungsprobleme zwischen Überzug und Stahlsubstrat auftreten können, ist der Bereich um 4 A/dm² als optimal anzusehen.
- Der entwickelte galvanische ZnNi-Prozess zeichnet sich letztendlich durch folgende zentrale Bedingungen aus:
 - a) Strahlvorbehandlung der Werkstoffoberfläche
 - b) Verzicht auf glanzbildende Elektrolytzusätze
 - c) Abscheidestromdichte 4 A/dm²

Unter diesen Parametern wurde nach der Abscheidung eines 10 – 15 µm dicken ZnNi-Überzugs und einer anschließenden 24-stündigen Wärmeausgasbehandlung bei 190 °C keine Schädigung des höchstfesten Stahls 300M festgestellt. Das Verfahren ist daher eine geeignete Alternative zum immer noch eingesetzten LHE-Cadmium-Verfahren und soll bereits in Kürze bei der Beschichtung von Flugzeugfahrwerken zur Anwendung kommen. Der Prozess befindet sich derzeit in der Industrialisierungsphase.

- Das entwickelte LHE-ZnNi-Verfahren wurde sowohl im Elektrolytbad mit konventionellen Ni-Anoden als auch beim Membranverfahren erfolgreich getestet, bei dem Anoden- und Kathodenraum durch spezielle Membrananoden voneinander getrennt sind. Der Baddurchsatz zeigte im untersuchten Bereich (2 – 300 Ah/l) unter den optimierten Abscheidebedingungen keinen Einfluss auf das Versprödungsverhalten.
- Als Nachbehandlung zur ZnNi-Abscheidung stellte sich eine Cr(VI)-freie Transparentpassivierung grundsätzlich als geeigneter Ersatz für die konventionelle Gelbchromatierung heraus. Die Wirksamkeit des Korrosionsschutzes wurde mit elektrochemischen Rauschmessungen nachgewiesen. Es sind jedoch noch Detailuntersuchungen notwendig.

- Zeitstandversuche mit In-situ-Wasserstoffpermeationsmessungen und Wasserstoffbilanzierung zu begleiten, erwies sich als effiziente Methodik zur Untersuchung der Wasserstoffgefährdung bei galvanischen Abscheidungsprozessen.

Diffusibler Wasserstoff im Metallüberzug

- ZnNi-, Ni-, und Zn-Überzüge können erhebliche Mengen diffusiblen Wasserstoffs speichern. Zum Teil wurden sogar größere Mengen im Überzug festgestellt als im Grundwerkstoff.
- Wasserstoff aus den Überzügen kann zeitverzögert in den Werkstoff diffundieren und durch Überschreiten der kritischen Grenzkonzentration Wasserstoffversprödung auslösen. Dies muss vor allem dann berücksichtigt werden, wenn galvanisch beschichtete Bauteile keiner Ausgaswärmebehandlung unterzogen werden.
- Ausgaswärmebehandlungen können im Überzug getrappten Wasserstoff thermisch aktivieren. Auch hier besteht grundsätzlich die Gefahr, die Wasserstoffkonzentration im Grundwerkstoff durch Diffusion auf ein überkritisches Niveau anzuheben. Wird die Konzentration bei fortschreitender Wärmebehandlung nicht wieder durch Diffusion und Effusion in den unterkritischen Bereich gesenkt, kann es auch hier zu Werkstoffschäden durch Wasserstoffversprödung kommen.

Kritische Wasserstoffkonzentration des Werkstoffs 300M

- Der kritische Grenzwert für die Wasserstoffversprödung des verwendeten höchstfesten Stahls 300M liegt im Bereich zwischen 0,5 und 1,0 ppm. Bei allen Überzugsarten bis auf Glanz-Cd zeigten die Kerbzugproben keine Versprödung, wenn durch die Effusionsmessung höchstens 0,5 ppm diffusibler Wasserstoff im Werkstoff nachgewiesen wurde. Ab einem Messwert von 1,0 ppm kam es bei allen Proben im Versprödungstest zum Bruch.

- Nur im Fall von Glanz-Cd wurde trotz deutlich geringerer Wasserstoffgehalte eine Versprödung des Werkstoffs festgestellt. Daher muss hier von einem gesonderten Schadensmechanismus ausgegangen werden.

Abweichendes Schädigungsverhalten bei Glanz-Cadmium-Überzügen

- Glanzkadmiierte 300M-Kerbzugproben versagten im Zeitstandtest, obwohl maximal 0,12 ppm diffusibler Wasserstoff durch die Effusionsmessungen im Stahl nachgewiesen werden konnte. Bei gleichem Wasserstoffgehalt bestanden die Proben aber den Versprödungstest, wenn der Glanz-Cd-Überzug vor der Wärmebehandlung entfernt wurde.
- Eine mögliche Erklärung für diesen Befund wäre der bei Cadmium grundsätzlich bekannte Mechanismus des „solid metal-induced embrittlements“ (SME/SMIE). Bei diesem Phänomen diffundieren Cadmium-Atome unterhalb der Schmelztemperatur aus dem Glanz-Cadmiumüberzug in den Stahl und führen dort zur Versprödung. Zu dieser Hypothese müssen jedoch noch weitere Untersuchungen erfolgen.

Insgesamt haben die durchgeführten Untersuchungen also nicht nur dazu beigetragen, ein galvanisches ZnNi-Abscheidungsverfahren für höchstfeste Stähle zu entwickeln. Es konnten auch wichtige Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Abscheideparametern, Wasserstoffabsorption, Wasserstoffeffusion und Wasserstoffversprödung erlangt werden. Die verwendeten Untersuchungsmethoden und Vorgehensweisen erwiesen sich hierbei als sehr effizient und dienen zukünftig als Grundlage für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet.

7 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde ein galvanischer LHE-ZnNi-Abscheidungsprozess (LHE: „low hydrogen embrittlement“) für den höchstfesten Stahl 300M entwickelt. ZnNi-Legierungsüberzüge dienen dem Werkstoff als Korrosionsschutz und sollen die ökologisch bedenklichen Cadmium-Überzüge ersetzen, die immer noch im Luftfahrt- und Militärbereich eingesetzt werden. Da die bisherigen kommerziellen ZnNi-Abscheidungsverfahren zur Wasserstoffversprödung des höchstfesten Werkstoffs führten, musste die Wasserstoffbelastung bei der ZnNi-Abscheidung durch Optimierung der Prozessparameter in den unkritischen Bereich herabgesenkt werden. Für die Quantifizierung der Wasserstoffaufnahme des Stahls wurden In-situ-Wasserstoffpermeationsmessungen durchgeführt. Zusätzlich konnte durch eine Wasserstoffbilanzierung ermittelt werden, wie viel Wasserstoff insgesamt gebildet wird und wie groß der vom Stahl absorbierte Anteil ist.

Die bei der ZnNi-Abscheidung vom Stahl absorbierte Wasserstoffmenge zeigte sich hinsichtlich der Wasserstoffversprödung von untergeordneter Bedeutung. Vielmehr ist entscheidend, dass der aufgenommene Wasserstoff bei der Wärmenachbehandlung wieder ausgegast werden kann. Als Grundvoraussetzung hierfür erwies sich eine porenreiche, zergliederte Überzugsmorphologie, die durch den Verzicht auf Glanzbildner, die Strahlvorbehandlung der Werkstoffoberfläche sowie eine Abscheidungsstromdichte von etwa 4 A/dm^2 erreicht wurde. Diese Erkenntnisse führten zur erfolgreichen Entwicklung eines galvanischen LHE-ZnNi-Prozesses, bei dem der höchstfeste Stahl nach einer anschließenden Wärmeausgasbehandlung ($190 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h) verspröpfungsfrei ist. Das zusätzliche Ziel, die konventionelle Gelbchromatierung der Metallüberzüge zu ersetzen, wurde ebenfalls erreicht. Hier stellte sich eine Cr(VI)-freie Transparentpassivierung als geeignet heraus.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der diffusible Wasserstoff in galvanisch beschichteten höchstfesten 300M-Stahlproben mit Effusionsmessungen quantitativ ermittelt. Die Untersuchungen an ZnNi-, LHE-Cd-, Ni- und Zn-Überzügen zeigten, dass der kritische Grenzwert für die Wasserstoffversprödung des verwendeten höchstfesten Stahls 300M im Bereich zwischen 0,5 und 1,0 ppm liegt.

Proben mit Glanz-Cd-Überzug zeigten ein gesondertes Verhalten, da hier bereits bei vergleichsweise geringen Wasserstoffgehalten eine Versprödung des Stahls beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund wäre ein „solid metal-induced embrittlement“ (SME/SMIE), bei dem Cadmium bei 190 °C versprödend in den Stahl diffundiert. Weitere Untersuchungen zum Nachweis dieser Theorie sind geplant.

Ein weiteres Ergebnis der Effusionsmessungen war, dass ZnNi-, Ni-, und Zn-Überzüge erhebliche Mengen diffusiblen Wasserstoffs speichern können. Dieser kann zeitverzögert in den Werkstoff diffundieren und durch Überschreiten der kritischen Grenzkonzentration zu Wasserstoffversprödung führen. Demnach kann es vorkommen, dass Werkstoffproben nach der Beschichtung zunächst den Versprödungstest bestehen, es später aber trotzdem zu Werkstoffschäden durch nachträglich eindiffundierten Wasserstoff kommt. Dies kann durch Diffusion bei Raumtemperatur, aber auch durch eine Wärmeausgasbehandlung ausgelöst werden. Hierbei kann thermisch aktivierter Wasserstoff aus dem Überzug in den Stahl eindringen und zu einer überkritischen Wasserstoffkonzentration führen. Wird die Konzentration bei andauernder Wärmebehandlung nicht wieder durch Diffusion und Effusion auf ein unterkritisches Niveau gesenkt, kann es zu Wasserstoffversprödung und verzögertem Bruch kommen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen führten letztlich zur erfolgreichen Entwicklung eines LHE-ZnNi-Abscheideverfahrens für höchstfeste Stähle, mit dem die ökologisch bedenklichen Cadmium-Überzüge ersetzt werden können. Bei der Beschichtung von Flugzeugfahrwerken befindet sich das Verfahren bereits in der Industrialisierungsphase.

8 Literaturverzeichnis

- [1] N. KANANI. *Galvanotechnik. Grundlagen, Verfahren, Praxis einer Schlüsseltechnologie*. München [u.a.]: Hanser 2009.
- [2] T.W. JELINEK. *Praktische Galvanotechnik. Ein Lehr-und Handbuch*. Lehrbuchreihe Galvanotechnik. Bad Saulgau: Leuze 2005.
- [3] W. PAATSCH. *Korrosionsschutz durch galvanisch erzeugte Metallschichten*. In: Galvanotechnik 71 (1980) 6, S. 566 – 570.
- [4] R. SUCHENTRUNK. *Beispiele zum Korrosionsschutz durch galvanische Überzüge*. In: Galvanotechnik 74 (1983) 3, S. 263 – 268.
- [5] *Bericht über die Informationstagung der DGO: Korrosionsschutz ohne Chrom(VI) - Nur noch 739 Tage Chromatierung - und dann?* In: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2674 – 2685.
- [6] T.W. JELINEK. *Galvanische Verzinkung. Elektrolyte, Nachbehandlung, Anwendung*. Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Bd. 32. Bad Saulgau: Leuze 2003.
- [7] Institut Feuerverzinken, 2015. *Arbeitsblätter Feuerverzinken. E.1 Lagern und Transport*. <http://www.feuerverzinken.com/index.php?id=353&type=777>, abgerufen am: 15.03.2015.
- [8] K.-P. MÜLLER. *Praktische Oberflächentechnik. Vorbehandeln - Beschichten - Beschichtungsfehler - Umweltschutz*. Braunschweig [u.a.]: Vieweg 2003.
- [9] K. ORZESSEK, W.J.M. van TILBORG, G.H.J. REIMERINK. *Verminderter Zink-Abtrag durch reduzierte Schwefeldioxidkonzentrationen in der Luft*. In: Galvanotechnik 87 (1996) 12, S. 3979 – 3981.
- [10] H.J. KOEPPEN. *Korrosionsverhalten von Zinksystemen und Duplexbeschichtungen in der Praxis*. In: Galvanotechnik 88 (1997) 7, S. 2239 – 2246.
- [11] E. KNAAK, J.S. HADLEY, D. CROTTY. *Chromatierungen für Zink auf Chrom-III-Basis*. In: Metalloberfläche 40 (1986) 8, S. 340 – 342.

- [12] W. IMMEL. *Galvanisch Verzinken und Chromatieren. Einflußgrößen der galvanischen Verzinkung und Nachbehandlung auf das Korrosionsverhalten*. In: *Metalloberfläche* 37 (1983) 4, S. 149 – 152.
- [13] W.D. SCHULZ, C. VOIGT, W. KABNER, D. GEISLER. *Zum Mechanismus der Korrosion chromatierter Zinkschichten*. In: *Metalloberfläche* 34 (1980) 5, S. 204 – 206.
- [14] K. BEYER, W. RÖDER. *Korrosionsbeständigkeit von Zink- und Chromatierschichten unter definierten betrieblichen Herstellungsbedingungen (Teil 1)*. In: *Metalloberfläche* 33 (1979) 12, S. 530 – 539.
- [15] H.W. BELZ. *Beschichtete und verzinkte Schrauben im technischen und wirtschaftlichen Vergleich*. In: *Metalloberfläche* 43 (1989) 2, S. 81 – 82.
- [16] W. STIEFLER. *Galvanizing in Relation to Labour Costs*. In: *Oberfläche + JOT* 11 (1988) 28
- [17] K. BEYER. *Galvanische Verzinkung, Chromatierung und Versiegelung. Stand der Technik und der Qualitätssicherung*. In: *Galvanotechnik* 77 (1986) 5, S. 1083 – 1086.
- [18] M. KURPJOWEIT. *Einsatzmöglichkeiten moderner Zinklegierungselektrolyte*. In: *Galvanotechnik* 85 (1994) 10, S. 3252 – 3256.
- [19] L.D. VATER. *Die Zink-Nickel-Abscheidung. Funktionelle Schichteigenschaften und Merkmale eines neuen Verfahrens*. In: *Metalloberfläche* 43 (1989) 5, S. 201 – 205.
- [20] G.F. HSU. *Zinc-Nickel Alloy Plating - An Alternative to Cadmium*. In: *Plat. Surf. Finish.* 71 (1984) 4, S. 52 – 55.
- [21] K.R. RÖMER, G.W. LOAR, T.J. AOE. *Schwachsaure und alkalische Zink-Legierungselektrolyte*. In: *Galvanotechnik* 81 (1990) 6, S. 1986 – 1993.
- [22] *LPW-Taschenbuch für Galvanotechnik. Band 1: Verfahrenstechnik*. Neuss: LPW-Chemie 1988.
- [23] W. PAATSCH. *ZnNi-Legierungsschichten. Alkalische und saure Elektrolyte im Vergleich*. In: *JOT: Journal für Oberflächentechnik* 49 (2009) 6, S. 50 – 53.
- [24] N. ZAKI. *Zinc-Nickel Alloy Plating*. In: *Met. Finish.* 93 (1989) 6, S. 57 – 60.
- [25] *Podiumsdiskussion DGO-Jahrestagung 1995: Tendenzen des Einsatzes von Zinklegierungen*. In: *Galvanotechnik* 86 (1995) 12, S. 3965 – 3966.

- [26] B. GAIDA, K. ARBMAN. *Technologie der Galvanotechnik*. Lehrbuchreihe Galvanotechnik. Saulgau: Leuze 1996.
- [27] G. FACSKO. *Korrosionsschutz durch galvanische Überzüge. Teil 3: Unterschiedliches Verhalten von galvanischen Überzügen*. In: Galvanotechnik 86 (1995) 10, S. 3187 – 3194.
- [28] P. BAEYENS. *Nicht mehr Verkadmen? - Gibt es dafür Ersatzverfahren?* In: Galvanotechnik 68 (1977) 7, S. 590 – 597.
- [29] G. STRUBE. *Kritische Betrachtung eines Austausches von Cadmium durch Zink oder andere Überzugssysteme im Bereich der Galvanotechnik*. In: Metalloberfläche 37 (1983) 4, S. 157 – 160.
- [30] Die Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland. *Verordnung zur Novellierung der Gefahrstoffverordnung, zur Aufhebung der Gefährlichkeitsmerkmaleverordnung und zur Änderung der Ersten Verordnung zum Sprengstoffgesetz*. Drucksache 200/93. 1993.
- [31] C.H. KO, C.C. CHANG, L.C. CHEN, T.S. LEE. *A Comparison of Cadmium Electroplate and some Alternatives*. In: Plat. Surf. Finish. 78 (1991) 10, S. 46 – 50.
- [32] H. SIMON. *Alternativen zu Cadmiumschichten*. In: Metalloberfläche 39 (1985) 1, S. 13 – 18.
- [33] E. KUNZE. *Kadmierung von Stahl (Kurzfassung)*. In: Galvanotechnik 66 (1975) 4, S. 322.
- [34] R. BRUGGER. *Die galvanische Vernicklung. Glanz- und Halbglanzvernicklung, Korrosionsfragen, Dickvernicklung, Nickelgalvanoplastik und Dispersions-schichten*. Schriftenreihe Galvanotechnik, Bd. 12. Saulgau: Leuze 1984.
- [35] J. ELZE. *Korrosionsschutz durch galvanisch abgeschiedene Metallüberzüge*. In: Metall 12 (1958) 1, S. 32 – 38.
- [36] H.M. HEILING. *Das Korrosionsverhalten von dekorativen Kupfer-Nickel-Chrom-Schichten auf Stahl*. In: Metall 14 (1960) 6, S. 549 – 561.
- [37] G.K. SCHWARZ. *Korrosionsschutz mit Nickel-Chromschichten*. In: Oberfläche-Surface 23 (1982) 12, S. 427 – 432.

- [38] G. FACSKO. *Korrosionsschutz durch galvanische Überzüge. Teil 1: Thermodynamische und kinetische Grundlagen.* In: *Galvanotechnik* 86 (1995) 8, S. 2436 – 2444.
- [39] H. BENNINGHOFF. *Funktionelle Galvanotechnik. Eigenschaften galvanisch abgeschiedener Metall- und Legierungsschichten. Teil 2. Chrom, Chrom-Eisen-Nickel-Legierungen, Kupfer + Nickel + Chrom-Schichtfolgen, Nickel + Chrom-Schichtfolgen, Dispersionsschichten.* In: *Metalloberfläche* 33 (1979) 9, S. 361 – 371.
- [40] W. METZGER, H.P. SASSE, R. OTT. *Kupfer-Nickel-Chrom-Überzüge. Neuere Verfahren und Anwendungen.* In: *Galvanotechnik* 68 (1977) 1, S. 23 – 32.
- [41] H. BENNINGHOFF. *Erfolgreich im Kampf gegen Korrosion und Verschleiß: Dicknickelschichten.* In: *Metalloberfläche* 33 (1979) 11, S. 521 – 523.
- [42] H. SIMON, M. THOMA. *Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe. Eignung - Verfahren - Prüfung.* München [u.a.]: Hanser 1989.
- [43] W. MÜLLER. *Galvanische Schichten und ihre Prüfung.* Viewegs Fachbücher der Technik. Braunschweig: Vieweg 1972.
- [44] J. BILLITER. *Galvanotechnik.* Wien: Springer 1957.
- [45] B. ILSCHNER, G. WRANGLÉN (Hrsg.). *Korrosion und Korrosionsschutz*, Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer 1985.
- [46] R. MÜLLER. *Allgemeine und technische Elektrometallurgie.* Berlin [u.a.]: Springer 1932.
- [47] E. HEITZ, R. HENKHAUS, A. RAHMEL. *Korrosionskunde im Experiment. Untersuchungsverfahren - Messtechnik - Aussagen.* Weinheim: Verlag Chemie 1983.
- [48] E. WENDLER-KALSCH. *Grundlagen und Mechanismen der Wasserstoff-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe.* In: D. KURON (Hrsg.): *Wasserstoff und Korrosion.* Bonn: Irene Kuron 2000, S. 7 – 52.
- [49] A. PUNDT, R. KIRCHHEIM. *Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects.* In: *Annu. Rev. Mater. Res.* 36 (2006) 1, S. 555 – 608.
- [50] J.D. SPEIGHT. *The Hydrogen Cycle.* In: A. ZÜTTEL, A. BORGSCHULTE, L. SCHLAPBACH (Hrsg.): *Hydrogen as a Future Energy Carrier.* Weinheim: Wiley-VCH 2008, S. 43 – 67.

- [51] W. PAATSCH. *Einfluß des Wasserstoffs bei galvanischen Prozessen*. In: D. KURON (Hrsg.): *Wasserstoff und Korrosion*. Bonn: Irene Kuron 2000, S. 273 – 294.
- [52] A. SIEVERTS. *Die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer, Eisen und Nickel*. In: Z. Phys. Chem. 77 (1911), S. 591 – 623.
- [53] H. PIRCHER, R. GROßTERLINDEN. *Wasserstoffinduzierte Korrosion von niedriglegierten Stählen in wäßrigen Medien*. In: Werkstoffe und Korrosion 38 (1987) 2, S. 57 – 64.
- [54] G. GOTTSTEIN. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Berlin [u.a.]: Springer 2007.
- [55] T. ZAKROCZYMSKI. *Electrochemical determination of hydrogen in metals*. In: J. Electroanal. Chem. (1999) 475, S. 82 – 88.
- [56] R.A. ORIANI. *Hydrogen in Metals*. Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of SCC. 1969, S. 32 – 50.
- [57] J. VÖLKL, G. ALEFELD. *Diffusion of Hydrogen in Metals*. In: G. ALEFELD, J. VÖLKL (Hrsg.): *Hydrogen in Metals I. Basic Properties*. Topics in applied physics, Bd. 28. Berlin [u.a.]: Springer 1978, S. 321 – 348.
- [58] D. RICHTER, R. HEMPELMANN, R.C. BOWMAN, JR. *Dynamics of Hydrogen in Intermetallic Hydrides*. In: L. SCHLAPBACH (Hrsg.): *Hydrogen in Intermetallic Compounds II. Surface and Dynamic Properties, Applications*. Topics in applied physics, Bd. 67. Berlin [u.a.]: Springer 1992, S. 97 – 164.
- [59] H.-J. MEYER. *Festkörperchemie*. In: E. RIEDEL (Hrsg.): *Moderne anorganische Chemie*. Berlin [u.a.]: Gruyter 2007, S. 169 – 371.
- [60] E. RIEDEL, C. JANIAK. *Anorganische Chemie*. Berlin [u.a.]: de Gruyter 2007.
- [61] A. ZÜTTEL. *Metal Hydrides*. In: A. ZÜTTEL, A. BORGSCHULTE, L. SCHLAPBACH (Hrsg.): *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim: Wiley-VCH 2008, S. 188 – 194.
- [62] G.D. BARBARAS, C. DILLARD, A.E. FINHOLT, T. WARTIK, K.E. WILZBACH, H.I. SCHLESINGER. *The Preparation of the Hydrides of Zinc, Cadmium, Beryllium, Magnesium and Lithium by the Use of Lithium Aluminum Hydride*. In: J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 10, S. 4585 – 4590.

- [63] E. WIBERG, W. HENLE, W. BAUER. *Zur Kenntnis eines Zinkwasserstoffs ZnH_2* . In: Z. Naturforsch. B 6 (1951), S. 393.
- [64] E. WIBERG, W. HENLE. *Zur Kenntnis eines Cadmiumwasserstoffs CdH_2* . In: Z. Naturforsch. B 6 (1951), S. 461.
- [65] H.J. BAUER, E. PFRENGER, K. STIERSTADT. *Untersuchung des Barkhausen-Effekts während des Zerfalls von Nickelhydrid*. In: Z. Naturforsch. A 22 (1967), S. 546 – 548.
- [66] I.M. BERNSTEIN, A.W. THOMPSON (Hrsg.). *Hydrogen effects in metals*. Proceedings of the Third International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials. New York, USA: Metallurgical Soc. of AIME 1981.
- [67] F. GEHRMANN. *Einfluß der Nitride von Mo, V, Nb, Ti und Zr auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Stählen im Vergleich mit deren Karbiden*. Dissertation. Universität Dortmund 1994.
- [68] E. RIECKE, K. BOHNENKAMP. *Über den Einfluß von Gitterstörstellen in Eisen auf die Wasserstoffdiffusion*. In: Z. Metallk. 75 (1984) 1, S. 76 – 81.
- [69] C.A. ZAPFFE, C.E. SIMS. *Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel*. In: Trans. AIME 145 (1941), S. 225 – 271.
- [70] Y. FUKAI, M. MIZUTANI, S. YOKOTA, M. KANAZAWA, Y. MIURA, T. WATANABE. *Superabundant vacancy-hydrogen clusters in electrodeposited Ni and Cu*. In: J. Alloys Comp. (2003) 356-357, S. 270 – 273.
- [71] N.J. PETCH, P. STABLES. *Delayed Fracture of Metals under Static Load*. In: Nature 169 (1952), S. 842 – 843.
- [72] H.J. ENGELL, M.O. SPEIDEL. *Ursachen und Mechanismen der Spannungsrißkorrosion*. In: Werkstoffe und Korrosion 20 (1969), S. 281 – 282.
- [73] A.R. TROIANO. *The Role of Hydrogen and other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals*. In: Trans. ASM 52 (1960) 1, S. 54 – 80.
- [74] R.A. ORIANI. *A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels*. In: Berichte der Bunsengesellschaft 76 (1972), S. 848 – 857.
- [75] J.P. HIRTH. *Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel*. In: Metall. Trans. A 11 (1980) 6, S. 861 – 890.

- [76] H.G. NELSON. *Hydrogen Embrittlement*. In: C.L. BRIANT, S.K. BANERJI (Hrsg.): *Embrittlement of Engineering Alloys. Treatise on materials science and technology*, Bd. 25. New York: Academic Press 1983, 275-360.
- [77] C.D. BEACHEM. *A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement")*. In: *Metall. Trans.* 3 (1972) 2, S. 437 – 451.
- [78] S.K. ALBERT, V. RAMASUBBU, N. PARVATHAVARTHINI, T.P.S. GILL. *Influence of alloying on hydrogen-assisted cracking and diffusible hydrogen content in Cr–Mo steel welds*. In: *Sādhanā* 28 (2003) 3&4, S. 383 – 393.
- [79] H.J. GRABKE, E. RIECKE. *Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels*. In: *Mater. Technol.* 34 (2000) 6, S. 331 – 342.
- [80] K.-K. MA. *Zur Wasserstoffaufnahme von Stahl bei Hemmung der Wasserstoffeffusion durch Metallüberzüge sowie unter kritischen Strömungsintensitäten in Gegenwart von Schwefelwasserstoff*. Dissertation. RWTH Aachen 2004.
- [81] Norm AMS2401J. *Plating, Cadmium - Low Hydrogen Content Deposit*. SAE International 2013-02.
- [82] Walter Hillebrand GmbH & Co. KG, 2000. *Alkalisches Zink-Nickelbad*. Erfinder: E.-W. HILLEBRAND. DE, Patentschrift DE19834353 C2. 17.08.2000.
- [83] Norm ASTM F519-13. *Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environments*. ASTM International 2013.
- [84] M.A.V. DEVANATHAN, Z. STACHURSKI, W. BECK. *A Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Baths*. In: *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 8, S. 886 – 890.
- [85] M.A.V. DEVANATHAN, Z. STACHURSKI. *The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium*. In: *Proc. R. Soc. A* 270 (1962) 1340, S. 90 – 102.
- [86] G. SCHMITT. *Wasserstoff-Permeationsmessungen*. In: D. KURON (Hrsg.): *Wasserstoff und Korrosion*. Bonn: Irene Kuron 2000, S. 407 – 419.
- [87] H. SCHWEVERS. *Untersuchung zum Wirkprofil von Säureinhibitoren*. Dissertation. RWTH Aachen 1986.

- [88] G. SCHMITT, K. MÖLLER, P. PLAGEMANN. *A New Service Oriented Method for Evaluation of Electrochemical Noise Data for Online Monitoring of Crevice Corrosion*. CORROSION 2004. Houston, TX, USA 2004
- [89] B. MOTKO. *Studium des Informationsgehaltes elektrochemischer Rauschsignale für die Sensorik von Korrosionsvorgängen*. Dissertation. RWTH Aachen 2010.
- [90] S. KÜHN, A. LUTHLE, F. UNTERUMSBERGER, M. POHL. *Ein neues Verfahren zur präzisen Analyse des diffusiblen Wasserstoffanteils in Stählen*. In: Mater. Test. 54 (2012) 4, S. 222 – 227.
- [91] D.A. WRIGHT, N. GAGE, B.A. WILSON. *Zinc-Nickel Electroplate as a Replacement for Cadmium on High-Strength Steels*. In: Plat. Surf. Finish. 81 (1994) 7, S. 18 – 21.
- [92] M.H. KAMDAR. *Liquid Metal Embrittlement*. In: C.L. BRIANT, S.K. BANERJI (Hrsg.): *Embrittlement of Engineering Alloys. Treatise on materials science and technology*, Bd. 25. New York: Academic Press 1983, S. 360 – 459.
- [93] W. PAATSCH, R. LANDGREBE, M.M. LOHRENGEL. *Wasserstoffgefährdungspotential von Zink- und Zink-Nickel-Beschichtungen bei hochfesten Bauteilen aus Stahl*. In: Galvanotechnik 100 (2009) 6, S. 1280 – 1287.
- [94] Y. FUKAI, N. ŌKUMA. *Evidence of Copious Vacancy Formation in Ni and Pd under a High Hydrogen Pressure*. In: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) Part 2, 9A, L1256-L1259.
- [95] W. PAATSCH, V.-D. HODOROABA. *Lokale Wasserstoffkonzentration: kritisch oder harmlos? GDOES – ein Verfahren zur Messung von Wasserstoffprofilen an beschichteten Bauteilen*. In: Metalloberfläche 56 (2002) 2, S. 41 – 44.
- [96] E. KOSSOY, Y. KHOPTIAR, C. CYTERMANN, G. SHEMESH, H. KATZ, H. SHEINKOPF, I. COHEN, N. ELIAZ. *The use of SIMS in quality control and failure analysis of electrodeposited items inspected for hydrogen effects*. In: Corros. Sci. 50 (2008) 5, S. 1481 – 1491.
- [97] J.C. LYNN, W.R. WARKE, P. GORDON. *Solid Metal-Induced Embrittlement of Steel*. In: Materials Science and Engineering 18 (1975), S. 51 – 62.

Kurzzusammenfassung

Zum Korrosionsschutz höchstfester Stähle werden bei sicherheitsrelevanten Anwendungen wie z. B. im Militär- und Luftfahrtbereich aufgrund der guten technischen Eigenschaften immer noch Cadmium-Überzüge eingesetzt. Aufgrund seiner Toxizität soll Cadmium jedoch möglichst ersetzt werden. Als vielversprechendste Alternative gelten Zink-Nickel-Legierungen mit 10 – 14 % Nickel. Wie bei der Cadmium-Abscheidung besteht jedoch auch bei der Herstellung von ZnNi-Überzügen die Gefahr der Wasserstoffversprödung des höchstfesten Stahls. Während dieses Problem bei der Cadmium-Abscheidung seit Jahrzehnten gelöst ist, konnte für die ZnNi-Abscheidung bisher noch kein versprödungssicheres Verfahren entwickelt werden. Dies sollte in der vorliegenden Arbeit im Rahmen eines öffentlich geförderten industriellen Kooperationsprojektes erfolgen.

Durch Quantifizierung der Wasserstoffabsorption des höchstfesten Stahls 300M mit In-situ-Wasserstoffpermeationsmessungen konnten die Abscheideparameter mit dem Ziel der Minimierung der Wasserstoffbelastung modifiziert werden. Durch vollständige Wasserstoffbilanzierung wurde erstmals ermittelt, welcher Anteil des insgesamt gebildeten Wasserstoffs vom Stahl absorbiert wird und wie dieser Anteil das Versprödungsverhalten des Stahls beeinflusst.

Als grundlegend für die erfolgreiche Vermeidung von Wasserstoffversprödung erwies sich, dass die Parameter des ZnNi-Beschichtungsverfahrens so eingestellt werden, dass eine geeignete ZnNi-Überzugsmorphologie entsteht, welche das Ausgasen des aufgenommenen Wasserstoffs durch Wärmebehandlung erleichtert. Durch Wasserstoffeffusionsmessungen wurde der kritische Wasserstoffkonzentrationsbereich im Stahl 300M bestimmt. Dabei wurde auch festgestellt, dass ZnNi-, Ni-, und Zn-Überzüge erhebliche Mengen an diffusiblem Wasserstoff speichern können, der zeitverzögert in den Werkstoff diffundieren und Wasserstoffversprödung auslösen kann. Bei Glanz-Cadmium-Überzügen wurde ein abweichendes Verhalten festgestellt, welches einen gesonderten Schadensmechanismus vermuten lässt.

Als Resultat der Untersuchungen steht nunmehr ein galvanisches ZnNi-Abscheidungsverfahren für höchstfesten Stahl zur Verfügung, das sich derzeit in der Industrialisierungsphase befindet.

Abstract

For corrosion protection of high strength steels electroplated cadmium coatings are still applied in safety relevant applications like in the military and aviation sector because of their excellent characteristics. But cadmium should be replaced due to its toxicity. The most promising alternative are zinc-nickel alloy coatings with 10 – 14% nickel. However, like cadmium deposition also ZnNi plating implicates the risk of hydrogen embrittlement of high strength steel base material. While for cadmium electroplating this problem has been solved since decades, a non-embrittling process for ZnNi electrodeposition has not yet been developed. This was the aim of the present work performed within a publicly funded joint industry project.

By in-situ hydrogen permeation measurements the parameters of a commercial ZnNi deposition process were modified to minimize the hydrogen uptake of the high strength steel 300M. By total hydrogen balancing it was determined for the first time, which percentage of the total amount of hydrogen produced was absorbed by the material and how this percentage influences the embrittlement behaviour of the steel.

For successful prevention of hydrogen embrittlement it was proved to be fundamental to choose process parameters that yield an appropriate morphology of the ZnNi coating which facilitates the effusion of the absorbed hydrogen during thermal treatment. By measurements of hydrogen effusion the critical hydrogen concentration range was determined. Thus, it was found that ZnNi, Ni and Zn coatings can store significant amounts of diffusible hydrogen which can diffuse into the steel base material at a later time and cause hydrogen embrittlement. In case of bright-Cd coatings a differing behaviour was found indicating a separate failure mechanism.

The investigations performed resulted in a non-embrittling galvanic ZnNi deposition process for high strength steels which currently is in the industrialization phase.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Tim Gommlich
Geburtstag	31. Januar 1983
Geburtsort	Soest

Schulausbildung

1989 – 1993	Grundschule in Soest
1993 – 2002	Archigymnasium in Soest
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

2002 – 2003	LWL-Berufsbildungswerk in Soest
-------------	---------------------------------

Hochschulausbildung

Sep. 2003 – Aug. 2007	Diplom-Studium „Bio- und Nanotechnologien“ an der Fachhochschule Südwestfalen in Iserlohn Schwerpunkt: Oberflächen- und Nanotechnologie Abschluss: Diplom-Ingenieur (FH)
Sep. 2007 – Aug. 2011	Master-Studium „Corrosion Protection Technology“ an der Fachhochschule Südwestfalen in Iserlohn Abschluss: Master of Science

Berufserfahrung

Nov. 2006 – Jul. 2007	Studentische Hilfskraft am Institut für Instandhaltung und Korrosionsschutztechnik gGmbH in Iserlohn
seit Sep. 2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Instandhaltung und Korrosionsschutztechnik gGmbH in Iserlohn