

Dipl.-Ing. Bert Gysen

Hamburg

**Anwendung von
Zink-Nickel-Legierungen als
Kadmiumersatz zum Korrosionsschutz
hochfester Stähle**

Anwendung von Zink-Nickel-Legierungen als Kadmiumersatz zum Korrosionsschutz hochfester Stähle

Von der Fakultät Maschinenbau
der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Ing. Bert Gysen
geboren am 6. Juni 1935 in Aachen

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. H.-D. Steffens
Prof. Dr.-Ing. Fr.-W. Bach

Tag der Promotion: 3. April 2000

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand nach meiner Pensionierung in den Labors der Lufthansa Technik AG Hamburg.

Die fachliche Vollendung der Arbeit erfolgte durch hilfreiche Ratschläge von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. H.-D. Steffens sowie mit engagierter Unterstützung von Herrn Prof. Dr.-Ing. F.-W. Bach Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund, denen ich dafür herzlich danke.

Herrn Dr. M. Malik (Lufthansa Technik AG Hamburg) bin ich zu besonderem Dank für wertvolle Anregungen, kritische Anmerkungen und Diskussionen bei der Durchführung der Arbeit verpflichtet.

Den Mitarbeitern des chemischen bzw. werkstofftechnischen Labors (Lufthansa Technik AG Hamburg) danke ich für ihre tatkräftige Mithilfe bei der Durchführung der Arbeiten insbesondere den Herren W. Kimmich, H. Mix und Herrn B. Schweißfurt.

Der Fa Weiland & Cie Gütersloh danke ich für die Überlassung von Betriebschemikalien und -unterlagen.

Hamburg, April 2000

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG	6
2	STAND DER ERKENNTNISSE	11
2.1	DIE WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG BEI GALVANISCHEN PROZESSEN.	11
2.1.1	Wasserstoffaufnahme von Stahl bei der elektrolytischen Metallabscheidung	11
2.1.2	Ursache der Schädigung von Stählen durch Wasserstoff.	12
2.1.3	Maßnahmen zur Verminderung der Wasserstoffversprödung	14
2.1.4	Metallabscheidung und Warmbehandlung	15
2.2	KADMIUMBESCHICHTUNG HOCHFESTER STÄHLE.	15
2.3	ZINK- NICKEL-LEGIERUNGSABSCHIEDUNGEN	16
2.3.1	Zink-Nickel-Legierungen als Korrosionsschutz	17
2.3.2	Eigenschaften der Zink-Nickel-Legierungen	18
2.3.2.1	Struktur, Aufbau, Topographie	18
2.3.2.2	Härte	19
2.3.2.3	Phasenbildung	20
2.3.2.4	Wasserstoffversprödung	21
3	ZIEL UND FESTLEGUNG DES VERSUCHSPROGRAMMES	23
3.1	VERSUCHSPROGRAMM	23
4	DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN	25
4.1	HERSTELLUNG DER BESCHICHTUNGEN.	25
4.2	MECHANISCHE UNTERSUCHUNGEN	33
4.2.1	Zeitstandversuch	33
4.2.2	Innere Spannungen	34
4.2.3	Mikrohärte	34
4.3	METALLKUNDLICHE UNTERSUCHUNGEN DER CD-BZW ZN/Ni-BESCHICHTUNGEN	36
4.3.1	Lichtmikroskop	36
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	36
4.3.3	Bruchflächenanalyse der Kerbzugstäbe	36
4.3.4	Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX)	37
4.3.5	Röntgenstrukturanalyse	37
4.3.6	Transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Untersuchungen	38
4.4	CHEMISCHE ANALYSEN	39
4.4.1	Elektrolyte	39
4.4.2	Beschichtungen	40
4.5	ELEKTRODENPOTENTIALMESSUNGEN	41
4.6	KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT VON CD- UND ZN/Ni-SCHICHTEN	41
5	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN	42
5.1	ERGEBNISSE DER MECHANISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN ZN/Ni-BESCHICHTETEN PROBEN	42
5.1.1	Sprödbbruchverhalten Zn/Ni-beschichteter Kerbzugproben	42
5.1.2	Meßwerte der inneren Spannungen von Zn/Ni-Schichten	45
5.1.3	Härteprüfungsergebnisse von Zn/Ni-Schichten	49
5.2	ERGEBNISSE DER METALLKUNDLICHEN UNTERSUCHUNGEN MIT DEM LICHT- BZW. RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)	52
5.2.1	Cd-Schicht (alkalisch)	52

5.2.2	Zn/Ni -Schicht (sauer)	52
5.2.3	Zn/Ni -Schicht (alkalisch)	68
5.2.4	Bruchflächenanalyse	80
5.3	NICKEL-LEGIERUNGSANTEIL IN ZN/NI-SCHICHTEN MITTELS EDX	94
5.4	ERGEBNISSE DER PHASEN-ANALYSE DER ZN/NI-BESCHICHTUNGEN	94
5.4.1	Hochtemperaturdiffraktometrie	100
5.4.2	TEM-Ergebnisse	103
5.5	ERGEBNISSE DER ELEKTRODENPOTENTIALMESSUNGEN	103
5.6	ABHÄNGIGKEIT DES NICKELGEHALTES IN ZN/NI-SCHICHTEN VON DER STROMDICHTE	114
5.6.1	Abhängigkeit des Nickelgehaltes in Zn/Ni-Schichten (sauer) von der Stromdichte	114
5.6.2	Abhängigkeit des Nickelgehaltes in Zn/Ni-Schichten (alkalisch) von der Stromdichte	114
5.7	ERGEBNISSE DER KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT VON CD-, ZN-, ZN/NI- (ALKALISCH) SOWIE ZN/NI- SCHICHTEN (SAUER)	118
6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	120
6.1	ERGEBNISSE DER MECHANISCHEN UNTERSUCHUNGEN	120
6.1.1	Sprödbruchverhalten hochfester Stähle	120
6.1.2	Innere Spannungen	121
6.1.3	Härte	122
6.2	ERGEBNISSE DER METALLKUNDLICHEN UNTERSUCHUNGEN	122
6.2.1	Kadmium-Schichten	122
6.2.2	Zn/Ni-Schichten	123
6.2.3	Bruchflächenanalyse der Kerbzugstäbe	124
6.2.4	EDX-Ergebnisse	124
6.2.5	Phasenanalyse der Zn/Ni-Schichten	125
6.2.5.1	Phasen der Zn/Ni-Legierung (<u>alkalisch</u>) vor und nach der Warmbehandlung	125
6.2.5.2	Hochtemperatur-Diffraktometrie	125
6.2.5.3	TEM-Ergebnisse	126
6.3	ERGEBNISSE DER CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN	127
6.3.1	Elektrodenpotentiale	127
6.3.2	Nickelgehalt in Zn/Ni-Legierungsschichten abhängig von der Stromdichte	128
6.3.3	Korrosionsschutz Cd, Zn, Zn/Ni	128
7	ZUSAMMENFASSUNG	130
8	ANHANG	133
8.1	ZUSAMMENSTELLUNG DER ABBILDUNGEN UND TABELLEN	133
8.2	SCHRIFTTUMSVERZEICHNIS	138
9	LEBENS LAUF UND BILDUNGSWEG DES VERFASSERS	145

1 Einführung und Problemstellung

Seit Bestehen der Düsenverkehrsflugzeuge sind im Flugzeugbau - ganz besonders im Bereich der Fahrwerke - niedriglegierte, ultrahochfeste Stähle vom Typ AISI 4340 (1.8 Ni 0.80 Cr 0.25 Mo (0.35 - 0.4 C). Vacuum Melted) im Einsatz. Diese Stahlsorten zeichnen sich durch Festigkeiten bis zu 300 KSI (2100 N/mm²) aus. Der Grund für die Verwendung dieser ultrahochfesten Stähle liegt in dem Bedürfnis, die Nutzlast der Verkehrsflugzeuge durch Verringerung des Flugzeugeigengewichtes zu erhöhen und damit die Wirtschaftlichkeit zu verbessern. Bei Anwendung z.B. von hochfestem Stahl AISI 4130 (0.95 Cr 0.20 Mo (0.28 - 0.33 C) 200 KSI bzw. 1500 N/mm²) für das Gesamtfahrwerk einer Boeing 747 B /1/ wäre der absolute Nutzlastverlust durch schwerere Fahrwerksteile 8 Tonnen (Tab.1).Dies entspricht ca 80 Personen.

Flugzeugkennwerte		Flugzeugtyp				
		B 747	DC 10	Concorde	B 707	A 300 B 4
1	Spannweite (m)	59,6	50,4	25,6	44,4	44,8
2	Abhebegeschwindigkeit (Knoten)	178	180	227	168	---
3	Max. Abfluggewicht (t)	350	251	172	150	150
4	Max. Nutzlast (t)	51	38,2	11,4	18,5	33
5	Gewicht des Gesamtfahrwerkes (t)	12	10	6,3	5,3	6
6	(Zeile 4 x 100): Zeile 3 (%)	14,6	15,2	6,6	12,3	22
7	(Zeile 5 x 100) : Zeile3 (%)	3,4	4,0	3,7	3,5	4,0
8	Fahrwerksgewicht bei veränderter niedrigerer Festigkeit (t)	20	16,8	10,6	8,9	10
9	Nutzlastverlust (t)	8	6,8	4,3	3,6	4

Tab.1 Flugzeugkennwerte bezüglich niedriglegierter hochfester Stähle der Fahrwerke

Als dauerhafter Korrosionsschutz auch der ultrahochfesten Stähle hat sich das galvanische Verkadmen seit 1960 bewährt. Herausragende Eigenschaften dieser Kadmiumschichten sind:

- anodische Auflösung bei korrosiver Beanspruchung von Eisenwerkstoffen
- geringvolumige Korrosionsprodukte
- niedriger Reibungskoeffizient
- große Stabilität in salzhaltiger Atmosphäre, d.h. im maritimen Klima

Aufgrund der hohen Wasserstoffempfindlichkeit der hochfesten Stähle ist beim Verkadmen die Gefahr der Wasserstoffversprödung gegeben. Bei der kathodischen Abscheidung von Kadmium ist aufgrund der Wasserstoffüberspannung die Mitabscheidung von Wasserstoff bedingt, der "in statu nascendi" atomar in das Grundmaterial eindringen und diffundieren kann. Der diffundierte Wasserstoff kann nur durch entsprechend permeable Kadmiumschichten wieder effundieren. Eine Gefährdung dieser Stähle durch Wasserstoffversprödung ist besonders bei Raumtemperatur gegeben. Deshalb versucht man, durch eine Warmbehandlung unmittelbar anschließend an das Verkadmen bei Temperaturen von $190\text{ °C} \pm 15\text{ °C}$ und Behandlungszeiten von 23 h den Wasserstoff wieder aus dem Grundmaterial auszutreiben bzw. ihn in diesem unkritisch zu verteilen. Voraussetzung für das Austreiben ist eine "poröse", wasserstoffdurchlässige Kadmiumschicht. Diese kann durch kathodische Abscheidung aus einem zyanidischen, additivfreien Elektrolyten hergestellt werden /2/. Solche Abscheidungen werden deshalb in der Luftfahrt "Porös - Kadmium" genannt. Glanzkadmiumschichten sind für die "Wasserstoffentgasung" ungeeignet. Ein Gesamtschutzsystem, das ausreichenden Korrosionsschutz über lange Zeiträume gewährleisten kann, besteht aus einer Kadmiumschicht mit Chromatierung, Primärlack und Polyurethanlackbeschichtung. Lack übernimmt in diesem System den Schutz gegen Schlag und ist alleine als Korrosionsschutz für hochfeste Stähle ungeeignet. Poren in den Lackschichten begünstigen das schnelle Rosten und Verspröden der hochfesten Stähle.

Seit der Entdeckung der „Itai - Itai“ - Krankheit in Japan in den Jahren 1940 - 58 gilt Kadmium als starkes Umweltgift. Die Krankheit machte sich bemerkbar durch Schädigung der Knochen- und Gelenksubstanz sowie der Nieren und der Leber. Bei der Obduktion von 130 Menschen wurden in Nieren, Leber und Skelett 4000 - 6000 ppm Kadmium gefunden. Es war über chemische Abwässer ins Trinkwasser sowie aus kontaminierter Flußbewässerung von Reisfeldern über die Nahrungskette in den menschlichen Körper gelangt.

In der Bundesrepublik wurden lt. Veröffentlichung des Umweltbundesamtes 1973 3700 Tonnen Kadmium verwendet, wobei der Oberflächenschutz mit 19 % Anteil, also ca 700 Tonnen vertreten war. Der Weltverbrauch war schon 1969 auf 17.000 Tonnen pro Jahr angestiegen. Die World Health Organisation warnte Mitte der 70er Jahre davor, daß Kadmium die Gefahrengrenze bei der Umweltverschmutzung erreicht habe. In Deutschland sowie anderen Industrieländern wurde eine Anreicherung von Kadmium im menschlichen Körper durch Trinkwasser und Nahrung zwischen 50 - 100 Mikrogramm pro Person und Tag erreicht. Die Gefahrengrenze wird mit einem Mikrogramm pro Tag und Kilogramm Körpergewicht angenommen, so daß Maßnahmen notwendig waren /3/.

Diese Erkenntnisse führten in den 80iger Jahren zur schrittweisen Herabsetzung des Abwassergrenzwertes von 5 mg/l auf 0,2 mg/l Kadmium. Mit der Verordnung zur Novellierung der Gefahrstoffverordnung wurde im März 1993 das galvanische Verkadmen in den meisten Industriezweigen in Deutschland verboten. Nur die Luft- und Raumfahrt, die Offshoretechnik, der Bergbau und der Kernenergiebereich sind ausgenommen /4/. Es ist davon auszugehen, daß bei geeigneten Substitutionsverfahren die galvanische Verkadmung generell verboten werden wird.

Zinkschichten sind auf Eisen und Stahl ebenso wie Kadmium als galvanische Beschichtungen zum Rostschutz geeignet, da sie sich infolge ihres niedrigen elektrischen Potentials anodisch auflösen bei korrosiver Beanspruchung. Sie finden aber wegen ihrer großvolumigen Korrosionsprodukte sowie der Wasserlöslichkeit des sich bildenden Zinkkarbonats keine Anwendung in der Luftfahrt. Aluminium funktioniert auf Stahl wegen seines anodischen Verhaltens wie Kadmium. Versuche der Abscheidung von Aluminium gelingen erfolgreich nach dem IVD - Verfahren (Ion - Vapor - Deposition). Ihre Begrenzung findet diese Technologie in dem Mangel an Zugänglichkeit von Teilen mit komplexen Geometrien sowie in der Gefahr der Spannungsrißkorrosion bei Stählen mit einer Festigkeit von 1600 N/mm².

Andere Metallschichten wie Zinn, Nickel, oder Chrom sind bei korrosiver Beanspruchung wenig geeignet, da sie edler sind als Stahl. Fehlstellen und Poren in solchen Schichten initiieren beschleunigte Korrosion.

Zink-Nickellegierungen wurden Mitte der 80er Jahre in der Automobilindustrie vorgeschlagen. Das Anliegen war, über verbesserten Korrosionsschutz die Garantiezeiten dieser Industrieprodukte zu verlängern. Dies kann mit Zinklegierungen und einem Nickelanteil von 6 - 15 % erreicht werden, deren Korrosionsbeständigkeit um das 2 - 3fache von chromatierten Zinkschichten (siehe Abb.1) gesteigert werden kann /5/.

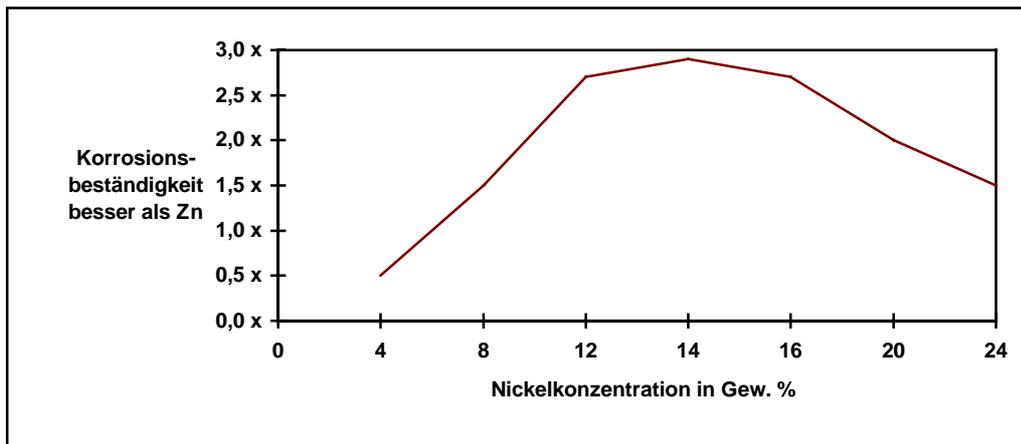


Abb.1 Korrosionsschutzabhängigkeit von Zn/Ni vs Zn /5/

Parallel hierzu laufen in der Luftfahrtindustrie ebenfalls Bemühungen, Zink-Nickel-Abscheidungen mit verbesserten Eigenschaften wie erhöhtem Korrosionsschutz und geringer Wasserstoffversprödung auf hochfesten Stählen zu entwickeln /6/. 1992 wird von Boeing (BAC 5637) ein Zink-Nickel-Elektrolyt für hochfeste Stähle bis 1500 N/mm² beschrieben. Es handelt sich hierbei um ein Zink-Nickel-Beschichtungsverfahren mit einem sauren chloridhaltigen Bad und stromdichteabhängigen Nickel-Gehalten von 6 - 20 % /7/.

Die bisher bekanntgewordenen sauren Elektrolyte zur Zink-Nickel-Legierungsabscheidung wurden in der Luftfahrtindustrie nur für hochfeste Stähle bis 1500 N/mm² empfohlen und zugelassen. Für ultrahochfeste Stähle fehlt bisher eine Alternative zu Kadmium. Es ist das Ziel dieser Arbeit, geeignete Zink-Nickel-Legierungsabscheidungen für ultrahochfeste Stähle auszuwählen, sie unter kontrollierten Elektrolyse-Parametern herzustellen, den Aufbau dieser Schichten zu charakterisieren, ihren Einfluß auf das Wasserstoffversprödungsverhalten zu ermitteln sowie ihre Korrosionsschutzwirkung zu quantifizieren.

Vor allem soll Klarheit erzielt werden über die Anwendung von Zink-Nickel-Beschichtungen aus alkalischen Elektrolyten, die seit Beginn der 90er Jahre in Japan entwickelt wurden und heute produktionsreif verfügbar sind. Diese alkalischen Bäder arbeiten mit Stromausbeuten von 45 - 85 %, abhängig von der angewendeten Stromdichte. Deshalb ist die Eignung von Beschichtungen aus alkalischen Badtypen für die Anwendung auf ultrahochfesten Stählen unter dem Gesichtspunkt des Wasserstoffversprödungsverhaltens genauer zu definieren. In diesem Zusammenhang soll geprüft werden, wie mit geeigneten Zwischenschichten der in das Grundmaterial eindringende Wasserstoffanteil gering gehalten werden kann, um nach entsprechender Warmbehandlung eine Schädigung des Grundwerkstoffes zu vermeiden. Es werden

deshalb dünne Nickelzwischen-schichten aus drei verschiedenen Vorbehandlungsbädern - Nickelsulfamat-, Nickelsulfamat-Strike- und Woods-Strike Bad - in die Untersuchungen einbezogen. Zur Bewertung herangezogen werden im einzelnen die Zusammensetzung der Legierung, die Morphologie der Beschichtung, deren Aufbau, Gefüge- und Kristallstruktur sowie die Wasserstoffversprödungscharakteristik des Verfahrens.

Für die Praxis wichtig ist die Beschreibung einer geeigneten Alternative zu Kadmium zur Anwendung auf ultrahochfesten Stählen in der Luftfahrtindustrie.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Die Wasserstoffversprödung bei galvanischen Prozessen.

Wasserstoff kann unter verschiedenen Umständen in metallische Werkstoffe eintreten und deren mechanische Eigenschaften nachteilig verändern. Eine wesentliche Quelle der Wasserstoffaufnahme ist die Bildung von Wasserstoff bei chemischen und elektrochemischen Prozessen in der Galvanotechnik sowie bei Korrosionsvorgängen /8/.

2.1.1 Wasserstoffaufnahme von Stahl bei der elektrolytischen Metallabscheidung

Die erwünschte oder nicht beabsichtigte Wasserstoffentwicklung an der Kathode kann durch folgende Bruttoreaktionen gekennzeichnet werden /1/9/10/11/:



wobei in sauren Lösungen (1), die ausreichende Mengen an Protonen enthalten, diese unmittelbar entladen werden. In alkalischen Lösungen (2) ergibt sich die Wasserstoffentladung unmittelbar aus dem Wasser. Die Bildung von Wasserstoff vollzieht sich in einzelnen Teilschritten. Der Transport der solvatisierten Protonen an die Phasengrenzen führt zu deren Entladung nach der Gleichung:



wobei die auf der Kathodenoberfläche adsorbierten Wasserstoffatome bei nicht kinetischer Hemmung nach zwei möglichen Reaktionen (4) (5) zu molekularem Wasserstoff rekombinieren:



Das Wasserstoffmolekül wird je nach vorliegenden Bedingungen im Elektrolyten gelöst bzw. als Wasserstoffgas in die Atmosphäre entweichen.

Metalle, die ein grosses Adsorptionsvermögen für Wasserstoffatome besitzen, verzögern die Umsetzung in der Richtung von atomarem zu molekularem Wasserstoff (6)



und neigen deshalb zur Bildung einer grossen Überspannung für die Wasserstoffentladung. Die Metalle jedoch, an denen sich Wasserstoff mit keiner oder nur geringer Überspannung entlädt, katalysieren die Vereinigung von H-Atomen zu H₂-Molekülen am besten /12/ .

Im Hinblick auf die elektrochemische Entladung von Wasserstoff zeigen z.B. die Metalle

Cd, Zn, Sn, Ag, eine hohe - , Co, Ni, Cr eine niedrige Überspannung für die Wasserstoffentladung /13/.

Demnach ist eine Nickeloberfläche geeignet, die Überspannung für die Wasserstoffentladung herabzusetzen und die Bildung von molekularem Wasserstoff zu fördern.

Bei kinetischer Hemmung der Rekombinationsreaktionen nach (4) und (5) kann es durch Aufstauung der adsorbierten Wasserstoffatome vor der Oberfläche zu großem Wasserstoffpartialdruck kommen, wodurch ein Eindringen in das Metall gefördert wird /9/.

Tritt der atomare Wasserstoff in das Metallgitter über, so kann er interstitiell im Gitter gelöst werden, wobei die Menge vom Gittertyp und der Temperatur abhängig ist. Der im Metallgitter verbleibende diffusionsfähige Wasserstoff kann zur irreversiblen oder reversiblen Werkstoffversprödung führen. Bei hochfesten Stählen ergibt sich allgemein bei reversibler Werkstoffversprödung eine Schädigung der mechanischen Eigenschaften im plastischen Bereich /18/. Reversible Wasserstoffschädigung liegt vor /11/, wenn die Aufnahme von Wasserstoff in das Metallgefüge rückgängig gemacht werden kann, bevor eine bleibende Schädigung entstanden ist. Irreversible Schädigung liegt vor, wenn die Wasserstoffaufnahme zu inneren Werkstofftrennungen führt (Blasen, Spaltrisse).

2.1.2 Ursache der Schädigung von Stählen durch Wasserstoff.

Nach Berichten von Bastien /14/ erfolgt der stabile Einbau des Wasserstoffatoms auf Zwischengitterplätzen des Eisens und bildet sogenannte Einlagerungsmischkristalle. Hierbei geben die Wasserstoffatome ihr Elektron zur Auffüllung von Leerplätzen in der 3d-Elektronenschale des Eisens ab und werden als Protonen in das Gitter eingebaut. Dies steht in Übereinstimmung mit

der Tatsache, daß der Radius des Protons nur etwa den 10^{-5} -fachen Wert des Wasserstoffatoms beträgt. Aus Untersuchungen /9/ zur Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur geht hervor, daß die kubischraumzentrierte α -Phase wesentlich weniger Wasserstoff lösen kann als die kubischflächenzentrierte γ -Phase.

Die besonders bei hochfesten Stählen wirksame reversible Wasserstoffversprödung tritt bei Wasserstoffgehalten von unter 10 ppm auf. Z.B. genügt bei Stahl mit einer Streckgrenze von 1000-1500 N/mm² eine Gewichtskonzentration von nur 1 ppm Wasserstoff für eine Versprödung, was dem Verhältnis von einem Wasserstoffatom auf 18000 Eisenatomen entspricht /15/.

Unter den verschiedenen Erklärungen zum Mechanismus der Wasserstoffversprödung ist die Theorie von Troiano /16/ bisher allgemein gültig. Nach ihr ist der Wasserstoff im Gitterbereich verantwortlich für die Wasserstoffversprödung. Der Wasserstoffsprödbruch wird durch die gleichzeitige Wirkung von Wasserstoffkonzentration und Spannung initiiert. Die Rißentstehung ist in der Weise zu verstehen, daß die Wasserstoffatome in die kritische Stelle der mehrachsigen hohen Spannung unterhalb der Oberflächenkerbe während der Inkubationszeit eindiffundieren und bei einer kritischen Kombination von Wasserstoff- und Spannungskonzentration ein diskontinuierlicher Riß stattfindet. Nachdem der Riß zum Stillstand gekommen ist, und Wasserstoff in ausreichender Menge in die neue kritische Stelle unterhalb des entstandenen Risses transportiert worden ist, entsteht ein neuer diskontinuierlicher Riß. Die diskontinuierlichen Risse ermöglichen die Rißausbreitung. Es wurde gezeigt, daß der erste Riß in einer bestimmten Entfernung vor der Rißspitze gebildet wird und während des ersten Teiles der Rißbildung in die Richtung der Kerbspitze wächst /17/.

Der wasserstoffinduzierte Sprödbruch kann nur dann ablaufen, wenn die Wasserstoffatome genügend Zeit haben, in den kritischen Werkstoffbereich hineinzudiffundieren /18/.

Zur Ermittlung der Werkstoffschädigung eignet sich prinzipiell die Messung aller jener mechanischer Kenndaten, die verändert werden /9/. Da die Werkstoffschädigung am deutlichsten bei der Verformung im plastischen Bereich zu erkennen ist, hat sich die Durchführung statischer Zugversuche /11/ oder solcher /19/ mit sehr geringer Ziehgeschwindigkeit (2×10^{-5} mm/s) oder Belastungsänderungsgeschwindigkeit (1 N/mm² s) als sinnvoll erwiesen.

Deshalb werden im allgemeinen in der Luftfahrt Zeitstandversuche über 200 h bei 75% der Kerbzugfestigkeit nach ASTM F 519 durchgeführt /20/.

Kudrjavitsev und Pedan /21/ finden, daß mit steigender Wasserstoffkonzentration im Grundmaterial die Plastizität linear absinkt. Die wichtigsten praktisch relevanten Ergebnisse auf dem Gebiet der Schädigung durch Wasserstoffversprödung von Stahl bei der Elektrolyse wurden anhand der Anwendung verschiedener mechanischer Untersuchungsmethoden gefunden. Die Aussagefähigkeit mechanischer Methoden beschränkt sich allerdings auf die jeweils untersuchte Stahlart.

Paatsch /9/ stellt fest, daß es in der Galvanotechnik oftmals nicht notwendig ist, absolute Daten über die Wasserstoffversprödung zu ermitteln. Die Kenntnis, daß eine bestimmte Oberflächenbehandlung keine Schädigung des Werkstoffs bei einer kritischen Belastung zur Folge hat, ist in vielen Fällen ausreichend. Für jeden Werkstoffzustand (Gefüge, Wasserstoffkonzentration) ist eine kritische Spannung zulässig, bei deren Überschreiten ein Versagen durch Sprödbruch eintritt. Im allgemeinen nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Sprödbruches mit steigender Wasserstoffkonzentration zu. Bei mechanischer Belastung treten unterhalb werkstoffspezifischer Schwellenwerte keine Wasserstoffsprödbrüche auf /23/.

2.1.3 Maßnahmen zur Verminderung der Wasserstoffversprödung

Beim galvanischen Beschichten sowie bei der Vorbehandlung /9/ gehärteter, vergüteter und hochfester Stähle sind besondere Maßnahmen zur Vermeidung einer Wasserstoffversprödung vorzusehen. Die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffversprödung /11/ steigt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung mit zunehmender Festigkeit des Stahles. Als kritischer Wert für niedriglegierte, hochfeste Vergütungsstähle gilt eine Zugfestigkeit von 1000 N/mm^2 .

Generell sind solche Verfahren anzuwenden, bei denen die Wasserstoffentwicklung möglichst gering ist. Zur Vorbehandlung sind die Beizbehandlung in sauren Elektrolyten sowie das kathodische Entfetten möglichst auszuschließen. Für das galvanische Beschichten /18/23/ sind deshalb Elektrolyte mit hoher Stromausbeute zu verwenden, die möglichst wenig Wasserstoff entwickeln, um kritische Konzentrationen im Werkstoff zu vermeiden.

Grundsätzlich sind verfestigte, kugelgestrahlte Oberflächen geeignet /1/9/22/, die Aufnahme von Wasserstoff gering zu halten, wobei in Abhängigkeit vom Grundmaterial, Strahlmittel und von der Strahlintensität signifikante Oberflächenverdichtungen erreicht werden /24/.

Außerdem wirkt die durch das Kugelstrahlen /22/ hervorgerufene Druckspannung in der Werkstückoberfläche einer durch Fremdeinwirkung hervorgerufenen Zugspannung entgegen.

2.1.4 Metallabscheidung und Warmbehandlung

Das Eindringen von Wasserstoff /9/10/25/ ins Grundmaterial kann bei den verschiedenen Prozeßschritten der galvanischen Beschichtung minimiert, aber nie ganz ausgeschlossen werden. Solange der Wasserstoff atomar im Eisen gelöst ist, kann er aber bis zu einem gewissen Grade durch Auslagern bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen wieder ausgetrieben bzw. unkritisch verteilt werden. Dabei ist zu beachten, daß die Warmbehandlung so schnell wie möglich nach der Beschichtung einsetzt, um das hohe Anfangskonzentrationsgefälle in Richtung Phasengrenze (Stahl/Beschichtung) auszunutzen.

Für vergütete, hochfeste Stähle /18/22/ sind -unter Berücksichtigung möglicher Gefügeumwandlungen in kritischen Temperaturbereichen verbunden mit dem Abfall der Festigkeitswerte sowie erhöhter Rißanfälligkeit- Warmbehandlungen von 8-24 h bei 190°-210°C, je nach Werkstofffestigkeit, festgelegt.

2.2 Kadmiumbeschichtung hochfester Stähle.

Hochfeste Stähle der Luftfahrt werden seit 1960 mit Kadmium dauerhaft gegen Korrosion geschützt, wobei eine bei der Abscheidung auftretende Wasserstoffversprödung durch eine geeignete Warmbehandlung bei 190°C, 23 h, wieder aufgehoben wird. Die hierfür nötige wasserstoffdurchlässige Kadmiumschicht kann in zyanidischen, zusatzfreien Kadmium-Bädern erzielt werden, wobei in Abhängigkeit von Stromdichte und Elektrolytzusammensetzung die Beschichtungen grobkörnig und kugelförmig ausfallen, und die Körner kolumnar und dicht aneinander angeordnet sind /2/26/27/28/. Diese Vorteile haben u.a. zu der weltweiten Akzeptanz von Cd als nicht versprödende, elektrolytische Schicht für hoch- und ultrahochfeste Stähle in der Luftfahrtindustrie geführt /29/.

Zink und Kadmium haben sich als Korrosionsschutzbeschichtungen auf Stahl auf Grund ihres kathodischen Verhaltens hervorragend bewährt. Obwohl Cd mit einem Standardpotential von -0,403 V auf Fe kathodische Überzüge bildet, verschiebt sich in Gegenwart von Cl⁻-Ionen sein Gleichgewichtspotential als Folge der Komplexbildung auf -0,519 V, so daß Cd auf Stahl in maritimer Atmosphäre einen ausgezeichneten, anodischen Überzug darstellt, d.h. es schützt Stahl kathodisch /30/.

2.3 Zink- Nickel-Legierungsabscheidungen

Nach Vater /5/ sind Zink-Nickel-Legierungsüberzüge zwar seit ca 90 Jahren bekannt, wurden aber erst Mitte der 80er Jahre für die Automobilindustrie funktionstüchtig entwickelt und zunächst aus sauren Elektrolyten abgeschieden.

Boeing /6/ entwickelte Mitte der 80er Jahre ein Zink-Nickel- Verfahren mit saurem Elektrolyt als Alternative zum umweltgiftigen Kadmium, dessen Leistungscharakteristika /31/32/33/ gegenüber Kadmium auf äquivalente oder verbesserte Eigenschaften wie geringe Wasserstoffversprödung, gute Lackadhäsion und gute Verträglichkeit mit Aluminium hinweisen. Ende 92 wird dieses Verfahren /7/34/ für hochfeste Stähle bis 1500N/mm^2 (SAE 0,95Cr 0,20Mo (0,28-0,33C), 200 KSI) zugelassen und beschrieben in Übereinstimmung mit der Luftfahrtspezifikation BAC 5637 /7/ .

Seit Ende der 80er Jahre werden zunehmend Berichte /35/36/37/38/39/40/ über alkalische Zn/Ni-Beschichtungsverfahren veröffentlicht, die außer erheblichen technischen Vorteilen - Korrosionsbeständigkeit, bessere Metallverteilung und Mikrostruktur - die einfachere Handhabung der Verfahren beschreiben.

Grundsätzlich arbeiten die sauren Verfahren nach Hsu /31/ und Bates /37/ mit 85-100% Stromausbeute zwischen 1 und 8 A/dm^2 und erreichen Ni-Anteile in der Beschichtung von 6-20%, wobei nach Römer und Loar /35/ der Anteil an Ni in den unteren Stromdichtebereichen zwischen $0,5$ und 3 A/dm^2 von 18% auf 9% stark abfällt. Graham /41/ findet in sauren Zn/Ni-Schichten sogar Schwankungen von 14-25% Ni.

Dagegen werden Zn/Ni-Beschichtungen aus alkalischen Elektrolyten /35/37/ mit Stromausbeuten von 40-80% zwischen 1 und 8 A/dm^2 hergestellt und erreichen elektrolytabhängig Ni-Gehalte von 5-9%. Dabei soll der Ni-Gehalt nach Zaki /36/, Tindall /38/ und Loar /39/42/ von der kathodischen Stromdichte nahezu unabhängig konstant bleiben.

Nach Graham /41/ ist die Streufähigkeit des alkalischen Elektrolyten besser, so daß Bauteile mit komplexen Geometrien eine einheitlichere Deckung der Oberfläche erhalten.

2.3.1 Zink-Nickel-Legierungen als Korrosionsschutz

Seit Beginn der 80er Jahre besteht eine intensive Berichterstattung über Forschungsarbeiten /6/31/32/33/40/43/47/, die die galvanische Zink-Nickel-Abscheidung zum Gegenstand haben, ausgehend von den Forderungen der Automobilindustrie, den Korrosionsschutz verzinkter Bauteile zu verbessern.

Nach Kurpjoweit /44/ ist davon auszugehen, daß Zinklegierungsüberzüge (Zn/Fe, Zn/Co, Zn/Ni) die Anforderungen hinsichtlich der Resistenz von Zink gegen Schicht- und Grundmetallkorrosion unter Beibehaltung der Fernschutzwirkung und des Opfermechanismus (Potential der Legierung deutlich unedler als das des Eisens) erfüllen.

Es wird zunächst von sauren Elektrolyten /5/29/35/37/45/46/ auf Ammoniumchlorid-Basis mit Gehalten von 6-20% Ni in der Abscheidung berichtet, die bei 10-15% Ni- Anteil den Korrosionsschutz von Zink um das 3-5fache verbessert. Hierbei wird die Korrosionsverlangsamung durch den Potentialunterschied zwischen Ni und Zn erklärt. Nach Hoffmann /47/ setzt die Anwesenheit von Ni die Auflösungsgeschwindigkeit der Zn/Ni-Überzüge und dadurch den Korrosionsvorgang herab.

Die Autoren Oki /48/, Tenaka /49/, Payer /50/, und Schantz /52/ finden, daß der Korrosionswiderstand der galvanischen Zn/Ni-Beschichtungen mit 11-18% Ni-Gehalt am höchsten ist. Römer /35/ und Loar /51/ sowie andere /40/ finden im Salzsprühstest ebenfalls herausragende Korrosionsschutzeigenschaften für Zn/Ni-Schichten sowohl aus dem alkalischen Elektrolyt mit Ni-Gehalten von 9-10%, als auch aus dem sauren Elektrolyt mit Ni-Gehalten von 9 bis 16%. Knack /53/ schreibt den Zn/Ni-Überzügen auch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Salzbelastung und Temperaturwechselbeständigkeit bis 150°C zu, wobei Zn/Ni-Legierungen mit 12% Ni-Anteil optimalen Korrosionsschutz bieten sollen und zwar sowohl aus schwachsauren, ammoniumhaltigen, als auch aus alkalischen Elektrolyten.

Die Angaben zur Korrosionsbeständigkeit von Zn/Ni-Schichten im Salzsprühstest variieren sowohl für Abscheidungen aus sauren als auch aus alkalischen Elektrolyten bis zum Weiß- bzw Rotrost deutlich /37/42/54/55/56/. Diese Schwankungen sind auf unterschiedliche Elektrolyte und Abscheidungsbedingungen zurückzuführen.

Grundsätzlich verbessern dickere (>25µm) Zn/Ni-Überzüge den Korrosionsschutz, aber auf hochfesten Stählen sollten sie wegen ihrer Bruchanfälligkeit vermieden werden /54/. Römer und Aoe /35/, Bates /37/ und Kurpjoweit /44/ berichten, daß Zn/Ni-Beschichtungen bis zu einem Anteil von 14 bis 16% Ni als Opferanode wirken, d.h. sie verhalten sich unter Korrosionsbedingungen auf Eisen anodisch.

Experten einer DGO-Podiumsdiskussion /40/ ordnen galvanische Zn- und Zn-Legierungs-Beschichtungen in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit nach DIN 5002-SS - beginnend mit dem geringsten Korrosionswiderstand - wie folgt, ein:

Zn(schwachsauer)- Zn(alkalisch)- Zn/Fe<Zn/Co<< Zn/Ni(alkalisch)<Zn/Ni(schwachsauer).

Vater /5/ berichtet, daß bei Temperung der Zn/Ni-Legierungen von 160°C, 3-10 h Gefügehomoogenisierungen, teilweise sogar Umkristallisierungen stattfinden, die eine Korrosionsschutzverbesserung herbeiführen. Bates /37/ findet, daß Cd- Korrosionsprodukte leichter abbröckeln, wohingegen die von Zn/Ni zu besserem Verbund neigen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Zn/Ni-Schichten aus sauren sowie alkalischen Elektrolyten geeignet sein können, Cd-Schichten als Korrosionsschutz zu ersetzen. Eine Bewertung der Korrosionsbeständigkeit sowie der Elektrodenpotentialmessungen von galvanischen Zn/Ni-Legierungen mit unterschiedlichen Nickelgehalten aus alkalischen und sauren Bädern fehlen.

2.3.2 Eigenschaften der Zink-Nickel-Legierungen

Nachdem galvanisch abgeschiedene Zink-Legierungen Anfang der 80er Jahre und insbesondere Zn/Ni-Abscheidungen Mitte der 80er Jahre als Kadmiumersatz eine größere Bedeutung erlangten, beschäftigen sich zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten mit den unterschiedlichen Eigenschaften der Zn/Ni-Legierungen.

2.3.2.1 Struktur, Aufbau, Topographie

Hsu /6/ beschreibt die Zn/Ni-Schichten aus einem sauren Elektrolyt als feinkörnig, regelmäßig und mikrorissig, wobei nach Knaak und Läser /57/ ab 10% Ni-Gehalt eine stärkere Mikrorissigkeit auftritt. Bates /37/ trifft die grundsätzliche Feststellung, daß die Zn/Ni-Schicht grobkörnig mit hoher Plastizität und guter Haftung zum Grundmaterial abgeschieden wird. Nach Wright /29/ sind Mikrorißkanäle in der Zn/Ni-Schicht charakteristisch und erleichtern das Entweichen des Wasserstoffs.

Wright und Wilson /19/ beschreiben die Struktur der Zn/Ni-Abscheidungen des sauren Bades mit 8 bis 10% Ni als lamellar und der Oberflächentopographie des Grundmaterials folgend. Die Mikrorisse lassen die lamellare Basisstruktur pseudokolumnar erscheinen. Bates /37/ beschreibt

diese Zn/Ni-Schichten dagegen als homogen ohne Defekte und Einschlüsse mit kolumnarer, pyramidaler Struktur der Kristallite. Ebenso berichtet Oki /48/ von homogenen, aus säulenförmigen Kristalliten bestehenden Zn/Ni-Strukturen. Die mikrorissige Struktur der Zn/Ni -Legierung prädestiniert die Beschichtungen als Kadmiumersatz für höherfeste Stähle, da sie durch die feinen Rißkanäle das Effundieren des Wasserstoffes bei niedrigen Temperaturen erleichtert. Abscheidungen mit mehr als 15% Ni sind ärmer an Mikrorissen /19/29/. Malik /58/ schreibt die Entstehung von Mikrorissen in warmbehandelten Zn/Ni-Legierungen (sequentielle, elektrolytische Abscheidung von Ni und Zn, Warmbehandlung 300-600°C, 20-200h) einer gemeinsamen Wirkung von vorhandenen und erzeugten Eigenspannungen zu, die sich als Folge von Volumenänderungen bei Phasenumwandlungen zusätzlich ergeben.

Stropki und Graham /54/ identifizieren in REM-Aufnahmen die Topographie der alkalischen Zn/Ni-Schichten als kompakte Ansammlung von knötchenartigen Körnern, die in der Größe variieren und eine feinkörnige Textur bilden.

Nach Tindall /38/ haben alkalische Abscheidungen eine gute Mikrostruktur.

Untersuchungen zu Struktur und Aufbau von Zn/Ni-Schichten beschränken sich vorwiegend auf Legierungsabscheidungen aus sauren Elektrolyten, von denen REM-Aufnahmen nicht bekannt sind, so daß Vergleiche zu Zn/Ni-Schichten aus alkalischen Elektrolyten nicht gezogen werden können.

2.3.2.2 Härte

Loar /42/ und Bates /37/ finden, daß Zn/Ni- Legierungen grundsätzlich härter als Kadmium- und Zink-Schichten abgeschieden werden. Hierbei werden von Römer /56/ und Loar /39/ für unterschiedliche Legierungen und Elektrolyttypen folgende repräsentative Härten gemessen:

Zn/Co (sauer)	HV _{0,1}	180- 230
Zn/Ni (sauer)	"	300-400
Zn/Ni (alkalisch)	"	200-250

Für Galvanische Zn- und Cd-Schichten messen Loar /39/ bzw Hardley /45/ folgende Härten:

Zn (alkalisch)	HV _{0,1}	80-150
Zn (sauer)	"	150
Cd (alkalisch)	"	50- 65

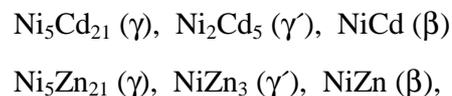
Bei mechanischen Verschleißbeanspruchungen bieten deshalb die Zn/Ni-Legierungen mit ihren höheren Härten einen zusätzlichen besseren Widerstand.

Malik M. /58/ fand in Zn/Ni Legierungen für die γ -Phase ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) Härten von HV_{0,005} 260-370.

Die Härtemessungen lassen den Einfluß von Legierungselementen wie Co oder Ni auf Zn deutlich werden. Messungen zur Wirkung von notwendigen bauteil- bzw. verfahrensbedingten thermischen Behandlungen auf die Härte der Zn/Ni-Beschichtungen sind zu ergänzen. Messungen der inneren Spannungen (Eigenspannungen) fehlen.

2.3.2.3 Phasenbildung

Malik /58/59/ identifiziert in warmbehandelten Cd/Ni- und Zn/Ni-Legierungen (sequentielle, elektrolytische Abscheidung von Ni und Cd bzw Ni und Zn, Warmbehandlung 200-300°C,10min-500h bzw 300-600°C, 20-200h) die intermetallischen Phasen:



die sich gegenüber Nickel (elektrolytisch) als Basis anodisch verhalten. Knaak und Läser /57/ ermitteln in Röntgendiffraktogrammen von Zn/Ni-Abscheidungen aus einem sauren Bad zinkreiche Phasen der vermutlichen Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{Zn}_{23}$ mit Anteilen $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ) und Zn.

Wright und Gage /29/ finden ebenfalls in Zn/Ni-Schichten aus einem sauren Elektrolyt mit 8 bis 20% Ni ausschließlich die zinkreiche γ -Phase ohne δ - und η -Anteile. Bei Schichten mit 6% Ni werden γ -(47,6%) und η -(52,4%) Phasen gefunden.

Oki und Younan /48/ sowie Kurimoto /60/ berichten auch, daß in Zn/Ni-Niederschlägen aus sauren Elektrolyten von 11 bis 18% Ni nur die γ -Phase auftritt, was nach Feststellungen von Nagasaki und Shibuya /61/ in Einklang mit dem Zustandsdiagramm des Systems Zn/Ni /62/ steht.

Die Röntgen-Diffraktogramme wurden aus Zn/Ni-Schichten mit dem sauren Elektrolyt gewonnen. Zum Vergleich sind solche aus alkalischen zu ergänzen. Aussagen über die Beeinflussung der Phasen durch verfahrens- bzw bauteilbedingte Warmbehandlungen fehlen.

2.3.2.4 Wasserstoffversprödung

Grundsätzlich wird bei der Zn/Ni-Beschichtung aus sauren /6/33/ sowie aus alkalischen Bädern /37/ genug Wasserstoff generiert, um geringe bis größere Wasserstoffversprödung bei hochfesten Stählen zu verursachen, die aber in vielen Fällen und unter besonderen Bedingungen durch eine Warmbehandlung -24 h, 190°C- rückgängig gemacht werden kann. Hsu /6/ berichtet, daß dies im Falle von leicht sauren Zn/Ni-Verfahren gelingt, wenn die Wasserstoffaufnahme in hochfesten Stählen unter 1ppm bleibt. Robinson und Carr /63/ stellen fest, daß es in sauren Zn/Ni-Elektrolyten bei $\text{pH}=1-2$ zur höchsten, bei $\text{pH}=5-6$ zur niedrigsten Wasserstoffaufnahme bei hochfesten Stählen kommt. Nach Wright und Gage /64/65/ gibt es zum Zwecke des Wasserstoffaustreibens durch nachträgliches Tempern spezielle, versprödungsarme Beschichtungsverfahren aus sulfat- bzw chloridhaltigen Elektrolyten. Nach Untersuchungen von Bates /37/ bestehen Zn/Ni-beschichtete Kerbzugproben AISI 4340 (1,8Ni 0,80Cr 0,25Mo (0,38-0,43C), in sauren sowie alkalischen Bädern beschichtet, den Wasserstoffversprödungstest nach ASTM F 519 1a. Es werden zusätzliche statistische Tests empfohlen, um den Einfluß der Prozessunterschiede (sauer bzw. alkalisch) auf die Zn/Ni-Schicht bezüglich der Wasserstoffversprödungsempfindlichkeit zu quantifizieren.

Loar /39/42/66/ berichtet, daß Zn/Ni-Beschichtungen, aus unterschiedlichen alkalischen Elektrolyten hergestellt, und zwar sowohl die mit 7-9% Ni als auch solche mit höheren Ni-Gehalten (um 12%) Wasserstoffversprödung verursachen, die auch mit einer Warmbehandlung (24 h, 205°C) nicht rückgängig gemacht werden kann. Der Elektrolyt mit dem höheren Nickelgehalt scheint den Ergebnissen zufolge bezüglich der Wasserstoffversprödung empfindlicher zu sein als der mit niedrigeren Nickelgehalten in der Schicht. Verantwortlich hierfür erscheinen dem Autor der verbesserte Glanz der Schicht, die dichtere laminare Abscheidung oder auch der erhöhte Nickelgehalt.

Loar /39/ vermutet, daß eine Anschlagnickelsulfamatschicht (1-5µm) bei der Zn/Ni-Beschichtung aus dem alkalischen Elektrolyt geeignet sein kann, die Wasserstoffversprödung von hochfesten Stählen so stark herabzusetzen, daß sie durch eine Warmbehandlung wieder aufgehoben werden kann. Als Grund gibt der Autor die Reduzierung der Wasserstoffüberspannung an der Nickeloberfläche an, die die Rekombination der Wasserstoffatome zu molekularem Wasserstoff begünstigt, so daß der atomare nicht ins Grundmaterial diffundieren kann. Diese Feststellung liegt auch den unter /12/13/ angeführten Erkenntnissen zugrunde.

Auch Graham /41/ stellt eine kritische Wasserstoffversprödung bei Anwendung eines kommerziellen alkalischen Zn/Ni-Elektrolyten fest.

Es fehlt eine eindeutige Aussage zur Verhinderung des wasserstoffinduzierten Sprödbruchs bei der Beschichtung von hochfesten Stählen aus dem alkalischen Zn/Ni-Bad. Theoretische Überlegungen /12/13/ legen die Anwendung von Nickelzwichenschichten nahe. Zur Feststellung der Eignung solcher Zwischenschichten werden Zeitstandversuche mit entsprechend beschichteten Kerbzugstäben nach ASTM-F-519 empfohlen /20/.

3 Ziel und Festlegung des Versuchsprogrammes

Mit einem gezielten Versuchsprogramm sollen aussagefähige Erkenntnisse sowohl über Aufbau, Struktur und Zusammensetzung der Zn/Ni-Schichten, mit und ohne Warmbehandlung, als auch über den Einfluß der Beschichtungen auf das Grundmaterial gewonnen werden. Zink-Nickel-Legierungen sind als Kadmiumersatz zur Beschichtung ultrahochfester Stähle grundsätzlich geeignet, wenn sie das Grundmaterial dauerhaft gegen Korrosion schützen und sich aus ihren Beschichtungsverfahren wasserstoffversprödungsarm abscheiden lassen sowie keine bleibenden Schädigungen des Grundwerkstoffes hervorrufen. Deshalb werden Zn/Ni-Schichten aus einem handelsüblichen alkalischen Elektrolyten „Reflektalloy 200 Ni-J“ untersucht und mit solchen aus dem sauren Boeing-Verfahren „CorroBan“ sowie mit Kadmiumschichten aus einem typischen, alkalischen Low Hydrogen Embrittlement (LHE)-Kadmium-Elektrolyten nach Tab.2 verglichen.

Die Untersuchungen sollen den Zusammenhang der Einflüsse der Verfahrensparameter auf die Eigenschaften der Zn/Ni-Legierungen und deren Abhängigkeiten untereinander - wie Zusammensetzung, Phasenbildung, Mikrohärtigkeit, innere Spannungen, sowie Korrosionsschutzpotential - beschreiben. Hierbei sind auch die Wirkungen von verfahrens- und bauteilbedingten, thermischen Behandlungen auf mögliche Phasenumwandlungen im Vergleich zu denen im Abscheidungszustand zu präzisieren.

Besondere Aufmerksamkeit wird dem Einfluß von dünnen Nickel-Zwischenschichten auf das Wasserstoffversprödungsverhalten von hochfesten Stählen gewidmet. Hierzu werden Kerbzugstäbe vor der Zn/Ni-Beschichtung mit dünnen Ni-Zwischenschichten aus 3 unterschiedlichen Nickel-Anschlagbädern nach Tab.3 versehen und im Zeitstandversuch geprüft.

3.1 Versuchsprogramm

Metallkundliche Untersuchungen, an Zn/Ni-beschichteten (saurer bzw alkalischer Elektrolyt) Blechen bzw. Kerbzug- und Kerbschlagproben (bei -173°C behandelt) werden metallkundliche Untersuchungen zur Topographie bzw Morphologie der Schichten, deren Aufbau, Gefüge- und Kristallstruktur sowie ihrer Legierungszusammensetzung durchgeführt mit:

- Lichtmikroskop
- REM, TEM
- EDX-Analyse

Bruchflächenanalyse, Zn/Ni-beschichtete, gebrochene Kerbzugstäbe werden zur Darstellung der Bruchursache untersucht.

Mikrohärteprüfung, zur Ermittlung des Einflusses von Nickel auf die Härte der Legierungen werden von Zn/Ni-Schichten die Mikrohärten im Querschliff gemessen.

Messungen der inneren Spannungen, bei der Abscheidung der Zn/Ni-Schichten werden mit dem Brenner-Senderoff-Kontraktometer die inneren Spannungen gemessen (zur Darstellung der inneren Spannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte).

Phasenanalysen, zur Charakterisierung der Zn/Ni-Legierungsphasen sowie deren mögliche Umwandlungen durch gezielte thermische Behandlungen werden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Messungen der Elektrodenpotentiale, nach DIN 50900 werden in künstlichem Meerwasser die Elektrodenpotentiale an Cd-, Zn-, Ni-, Zn/Ni-Schichten sowie ultrahochfestem Stahl SAE 4340 (1,8Ni 0,80Cr 0,25Mo (0,38-0,43C) gemessen (zur Abschätzung des Korrosionsschutzes dieser Schichten).

Zeitstandversuche, nach ASTM-F-519 1a werden zur Feststellung des Wasserstoffversprödungsverhaltens Zn/Ni-beschichtete ultrahochfeste Kerbzugstäbe (SAE 4340) geprüft:

- nicht warmbehandelt
- warmbehandelt 23 h, 190°C
- warmbehandelt 50 h, 190°C

Ein grosser Teil der (alkalisch) beschichteten Kerbzugstäbe wird mit dünnen Nickel-Zwischenschichten von 1-3µm aus einem (Tab.3):

- Nickelsulfamat
- Nickelsulfamat-Strike-Bad
- Woods-Strike-Bad

vor der Zn/Ni-Beschichtung versehen, um deren Einfluß auf das Wasserstoffversprödungs-verhalten zu ermitteln.

Chemische Untersuchungen, zur Ermittlung der Elektrolytbestandteile sowie der Schichtzusammensetzung werden Analysen durchgeführt:

- Titrimetrisch bzw. mit dem Atomadsorptionsspektrometer (AAS).

Salzprühtes, nach ASTM-B 117 werden bekannte Ergebnisse von Cd- und Zn-Schichten mit solchen der untersuchten Zn/Ni-Schichten verglichen.

4 Durchführung der Untersuchungen

Alle für die Durchführung nötigen Proben wurden bei der Lufthansa-Technik AG (LTAG) Hamburg nach DIN-Norm bzw MIL-Spezifikation hergestellt und bearbeitet.

Im einzelnen handelt es sich um Bleche sowie Kerbschlagproben aus Stahl AMS 5040 bzw. AMS 6415 und Kerbzugproben, ebenfalls aus ultrahochfestem Stahl AMS 6415 (MIL-S-5000) mit einer Festigkeit von 2100 N/mm².

4.1 Herstellung der Beschichtungen.

Alle Abscheidungen werden aus luftfahrtspezifischen elektrolytischen Verfahren /7/ bzw. handelsüblichem Elektrolyt /67/ nach festgelegten Verfahrensparametern hergestellt.

Alle hochfesten Stahl-Proben werden zwecks einheitlichen Oberflächenzustandes vor dem elektrolytischen Beschichten mit Aluminiumoxid Korn 230 raugestrahlt. Grundsätzlich dient das Rauhstrahlen bei hochfesten Stählen als einzige Reinigung der Oberfläche vor dem Beschichten, um Wasserstoffversprödung durch elektrolytisch-kathodische oder beizchemische Vorgänge auszuschliessen.

Die Kadmiumbeschichtungen werden aus einem alkalischen LHE(Low-Hydrogen-Embrittlement)-Bad nach Boeing (ohne Elektrolytbewegung) abgeschieden mit Stromdichten von 2 bis 7 A/dm², einer Temperatur von 21 bis 30°C und Schichtdicken von 10 bis 20 µm. Eine Glanzkadmiumschicht wird durch Anwenden eines handelsüblichen Glanzzusatzes erreicht.

Die Zn/Ni-Beschichtungen werden sowohl aus einem handelsüblichen alkalischen Bad „Reflectalloy 200 Ni-J“ als auch aus dem von Boeing lizenzierten sauren Bad „CorroBan“, allgemein mit Anwendungsschichtdicken von 10-20µm, hergestellt. Die Elektrolyte sind in Tab.2 zusammengefasst.

Die Nickelzwichenschichten werden aus drei unterschiedlichen Anschlagbädern: Nickelsulfamat-, Nickelsulfamat-Strike- und Woods-Strike-Bad mit 1-3µm abgeschieden. Die Elektrolyte sind in Tab.3 wiedergegeben.

Alle Beschichtungen werden in einer Galvanisierereinrichtung nach Abb.2 mit automatischer Kathodenstangen-Bewegung, Temperatur- und Stromdichte-Konstanthaltung und Badinhalten von 5 Litern durchgeführt.



Abb.2 Galvanisierereinrichtung

	LHE*-Cd (alkalisch)	CorroBan (sauer)	Reflektalloy 200 Ni-J (alkalisch)
Referenz	BAC* 5718	BAC* 5637	Weiland&Cie
Konzentrationen	g/l	g/l	g/l
<u>Badkomponenten</u>			
CdO	37,5	–	–
Cd	33	-	-
Zn	–	5-15	7,5-10
Ni	–	10-30	1,8-2
NaCN gesamt	100	–	–
NaOH	23	–	100-120
Na ₂ CO ₃	max 60	–	–
NiCl ₂ .6H ₂ O	–	74	–
Cl ⁻	–	120-150	–

Additive

BOE-NiZ	–	30ml/l	-
Reflektalloy NiT	–	–	90-110ml/l
Reflektalloy NiS/NiT	–	–	55ml/l
Reflektalloy 75	–	–	2ml/l
Reflektalloy Zn-200A	–	–	8ml/l
Reflektalloy HIS	–	–	1,2ml/l

Abscheidungsparameter

Temperatur °C	21-30	24-36	22-25
kathodische Stromdichte A/dm ²	2-7	1-4	3-5
Anodenverh. Ni:Zn	–	1:3	nur Ni
Oberfläche Anod:Kath.	1 : 1	2 : 1	1 : 1
Kathodenbewegung	–	1,5-3 m/min	1,5-2 m/min

*BAC=Boeing Aircraft Company, *LHE=Low Hydrogen Embrittlement

Tab.2 Zusammensetzung, Verfahrensparameter der Cd-bzw Zn/Ni-Elektrolyte

	Nickelsulfamat-Bad	Nickelsulfamat-Strike Bad	Weeks-Strike Bad
Ni als Ni (NH ₂ SO ₃) ₂	75-90 g/l	70-90 g/l	-
Ni als NiCl ₂ ·6H ₂ O	-	-	-
NiCl ₂ ·6H ₂ O	8-30 g/l	8-30 g/l	49-190g/l
H ₃ BO ₃	40 g/l	40 g/l	
SNP A/M	0,5 ml/l		
HCl chem rein 36%	-	-	100 ml/l

Bedingungen

Temperatur	40-50°C	55-60°C	30-35°C
pH	3,5-4.5	1,4	0,5
Expositionszeit	3 min	5 min	5 min
Kathodenbewegung	2-3 m/min	-	-

Tab.3 Vorbehandlungsbäder für Nickelzwischen-schichten

Im einzelnen lagen für die Beschichtungen der unterschiedlichen Proben folgende Verfahrensabläufe zugrunde: Abb.3 Bleche, Abb.4 Kerbschlagproben, Abb.5 Kerbzugproben, Abb. 6 Folien, Plättchen.

1. Elektrolytisch Entfetten kathodisch 3 min
2. Spülen
3. Dekapieren in HCl techn. verdünnt 1:2
4. Spülen
5. Beschichten elektrolytisch
alternativ:
 - a) LHE Cd (alkalisch) 20-30°C, 2-7 A/dm², 10-20µm,
 - b) Zn/Ni (alkalisch) „Reflectalloy“ 200 Ni-J 22-25°C, 3-5 A/dm², 10-20µm,
Kathodenbewegung
 - c) Zn/Ni (sauer) „CorroBan“ (Boeing) 24-28°C, 2,2-3,2 A/dm², 10-20µm
Kathodenbewegung
6. Spülen
7. Trocknen
8. Warmbehandeln
alternativ:
 - a) ohne Warmbehandeln
 - b) mit Warmbehandeln 190°C, 23h
9. Metallographische Untersuchung.

Abb.3 Verfahrensablauf: Bleche, Diffraktometer-, TEM-Proben

1. Elektrolytisch Entfetten kathodisch 3 min
2. Spülen
3. Dekapieren in HCl techn. verdünnt 1:2
4. Spülen
5. Zwischenbeschichten elektrolytisch
 - alternativ: A) ohne
 - B) mit
 - a) Nickelsulfamat-Bad
 - b) Nickelsulfamat-Strike-Bad
 - c) Woods-Strike-Bad
6. Spülen
7. Zn/Ni-Beschichten elektrolytisch
 - alternativ: a) (alkalisch) „Reflektalloy 200 Ni-J“ 22-25°C, 3-5A/dm², 10-20µm Kathodenbewegung
 - b) (sauer) „CorroBan“ (Boeing) 24-28°C, 2,2-3,2A/dm², 10-20µm Kathodenbewegung
8. Spülen
9. Trocknen
10. Abkühlen -173°C (fl. Stickstoff), 1h
11. Kerbschlagproben brechen
12. Metallographische Untersuchung

Abb.4 Verfahrensablauf: Kerbschlagproben

1. Rauh- bzw. Reinigungsstrahlen (230 mesh)
2. Abblasen mit reiner, ölfreier Pressluft
3. Zwischenbeschichten elektrolytisch
alternativ:
 - A) ohne
 - B) mit
 - a) Nickelsulfamat-Bad
 - b) Nickelsulfamat-Strike-Bad
 - c) Woods-Strike-Bad
4. Spülen
5. Zn/Ni-Beschichten elektrolytisch
alternativ:
 - a) (alkalisch) „Reflektalloy 200 Ni-J“ 22-25°C, 5A/dm², 10-15µm Kathodenbewegung
 - b) (sauer) „CorroBan“ 24-28°C, 4A/dm², 10-15µm bzw. ~40µm, Kathodenbewegung
6. Spülen
7. Trocknen
8. Warmbehandeln
alternativ:
 - a) ohne Warmbehandeln
 - b) mit Warmbehandeln 190°C, 23h
9. Zeitstandversuch nach ASTM-F-519

Abb. 5 Verfahrensablauf: Kerbzugproben

1. Poliertes Messingblech in Perchloräthylen entfetten
2. Entfetten elektrolytisch kathodisch
3. Spülen
4. Passivieren in 100g/l CrO₃, 2min, 20-25°C
5. Spülen
6. Zn/Ni-Beschichten elektrolytisch
alternativ:
 - a) (alkalisch) „Reflektalloy 200 Ni-J“ 22-25°C,
3-5A/dm², 10-15µm
 - b) (sauer) „CorroBan“ 24-28°C, 2-4A/dm², 10-
15µm
7. Spülen
8. Spülen in Reinstwasser
9. Trocknen
10. Schichtablösen durch Deformieren des Messingblechs
11. TEM-Untersuchungen

Abb. 6 Verfahrensablauf: Folien, Plättchen

4.2 Mechanische Untersuchungen

4.2.1 Zeitstandversuch

Zum Erfassen eventueller Werkstoffschäden durch Wasserstoffversprödung beim galvanischen Zn/Ni-Beschichten werden genormte beschichtete Kerbzugproben gemäß Abb.7 AMS 6415 (AISI 4340) (1,8Ni, 0,80Cr, 0,25Mo,(0,35-0,4C) nach ASTM-F 519 mit 75% (1875 N/mm^2) ihrer Kerbzugfestigkeit ($2500\text{-}2800 \text{ N/mm}^2$) in einem kalibrierten Spannring belastet. Das galvanische Beschichtungsverfahren wird als nicht wasserstoffversprödend bewertet, wenn 3 Proben innerhalb von 200h nicht brechen. Bei Bruch von nur einer Probe ist eine Wiederholung mit 3 neuen Kerbzugstäben erforderlich. Wenn alle Kerbzugstäbe in der Wiederholung 200h halten, gilt das Beschichtungsverfahren als nicht wasserstoffversprödend. Bei nur einem weiteren Bruch wird der Beschichtungsprozeß als wasserstoffversprödend bewertet.

Zur Beurteilung des sauren bzw. alkalischen Zn/Ni-Verfahrens einschließlich der unterschiedlichen Nickelzwischen-schichten werden jeweils 10 Kerbzugproben zur Bewertung herangezogen, um eine erhöhte Sicherheit der Aussage zu gewährleisten.

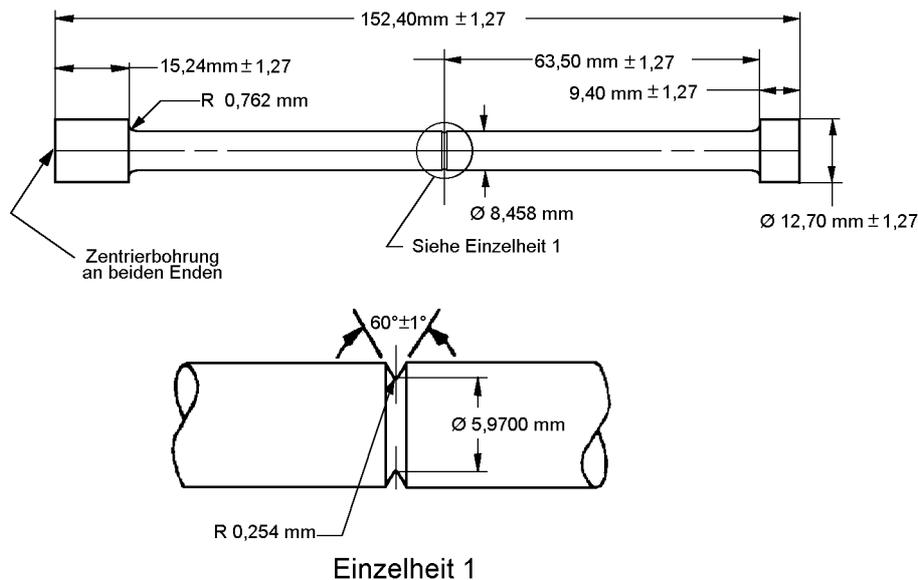


Abb. 7 Kerbzugprobe gem. ASTM-F-519 /20/

4.2.2 Innere Spannungen

Die inneren Spannungen, im allgemeinen Eigenspannungen genannt, werden mit dem Spiralkontraktometer nach Brenner-Senderoff ermittelt /68/ (Abb.8).

Beim Spiralkontraktometer wird eine Spirale aus Edelstahl in dem alkalischen bzw. sauren Elektrolyten mit Zn/Ni beschichtet. Die auftretende Druck- bzw. Zugspannung in der Beschichtung wird direkt durch Spannung oder Dehnung der Feder auf ein Zeigerwerk übertragen. Durch Eichung dieser Skala mit Gewichten läßt sich die innere Spannung vergleichen. Sie errechnet sich als S aus der Beziehung:

$$S = \frac{2 KD}{t \cdot p (0,0003)} \text{ (psi)}$$

wobei

K = Federkonstante

D = die errechnete Skalenabweichung bei 0,0003 inch Schichtdicke

t = Dicke der Feder (inch)

p = Breite der Feder (inch)

bedeuten.

Es werden für die beiden Beschichtungsverfahren (alkalischer bzw. saurer Elektrolyt) jeweils drei repräsentative Stromdichten angewendet, um deren Einfluß auf die inneren Spannungen zu ermitteln.

4.2.3 Mikrohärt

Die Mikrohärtprüfungen werden an den verschiedenen Zn/Ni-Beschichtungen (10-20 µm) nach Vickers mit dem Härteprüfgerät HNV 2000 (Shimatzu) im Querschliff durchgeführt, wobei Schichten im Abscheidungs Zustand sowie nach Warmbehandlung bei 190°C, 23h berücksichtigt werden. Die Belastungen werden mit 2 bzw 5 Pond wegen der dünnen Schichten gewählt, so daß sie als vergleichende Messungen gewertet werden können. Es werden jeweils 5 Meßpunkte pro Schichtquerschnitt gewählt.

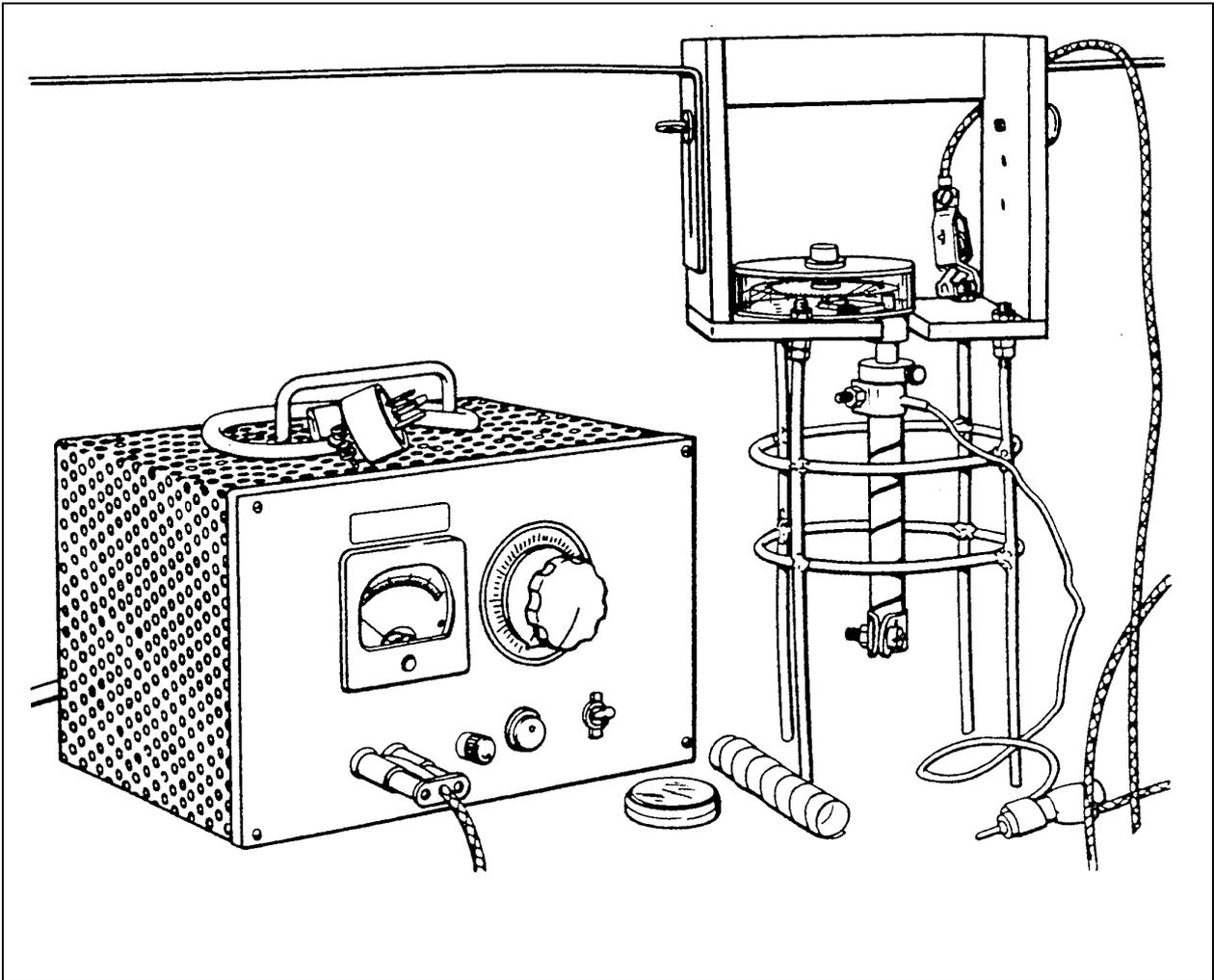


Abb. 8 Skizze - Spiralkontraktometer nach Brenner - Senderoff /68/

4.3 Metallkundliche Untersuchungen der Cd-bzw Zn/Ni-Beschichtungen

Es werden an Cd- (alkalischer Elektrolyt) bzw Zn/Ni-Schichten (saurer bzw. alkalischer Elektrolyt) unter variablen Herstellungsbedingungen (Stromdichte, Kathodenbewegung, Warmbehandlung) licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen an metallographischen Querschliffen sowie an der Oberfläche durchgeführt, wobei Schichten von 10-15µm auf Stahlblechen angewendet werden. Zur besseren Darstellung des Bruchbildes der Legierungsschichtstruktur werden mit Zn/Ni beschichtete Kerbschlagproben 1h bei -173°C nach DIN 50115 im Kerbschlagbiegeversuch behandelt, um einen verformungsarmen Bruch zu gewährleisten.

4.3.1 Lichtmikroskop

Die Schichtstruktur und der Schichtaufbau werden mit dem Polyvarmet (Leica) unter Vergrößerungen von 100-1500fach sichtbar gemacht.

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Oberflächentopographie wird mit dem Elektronenmikroskop SEM 505 (Philips) unter Vergrößerungen von 200-4000fach abgebildet. Zur besseren Erkennung von Schichtstrukturen im Querschliff werden Vergrößerungen von 7000-13000fach gewählt.

4.3.3 Bruchflächenanalyse der Kerbzugstäbe

Zur Ermittlung der Bruchursache werden von gebrochenen Kerbzugstäben Übersichtsaufnahmen sowie REM-Aufnahmen der Bruchflächen mit Vergrößerungen von 100-8000fach hergestellt.

Als repräsentative Proben werden im alkalischen Elektrolyt Zn/Ni beschichtete Stäbe ohne und mit Nickelsulfamat-Zwischenschicht, warmbehandelt sowie nicht warmbehandelt (Test Nr.14, 20 sowie Nr.2, Tab.7), herangezogen. Ebenso wird ein im sauren Elektrolyt Zn/Ni beschichteter warmbehandelter Stab (Test Nr.1, Tab.6) ausgewählt.

4.3.4 Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX)

Die Nickelgehalte in Zn/Ni-Legierungsschichten (saurer bzw. alkalischer Elektrolyt) in Abhängigkeit von mittleren Stromdichten werden mittels der energiedispersiven Röntgenstrahlanalyse (EDX) mit dem Gerät EDAX PV 9900 bzw DX4 ermittelt.

Die Zn/Ni-Legierungen werden auf Blechen 50×20×2mm aus AMS 5040 abgeschieden nach dem Verfahrensablauf Abb. 3.

Ihre Ni-Gehalte werden im Querschliff der Beschichtung an 3 Stellen gemessen: nahe der Basisoberfläche in der Mitte sowie nahe der Decklage der Schicht.

4.3.5 Röntgenstrukturanalyse

Zur Identifizierung möglicher Zn/Ni-Phasen in der Zn/Ni-Legierung aus dem alkalischen Bad sowie zu erwartender Phasenumwandlungen derselben nach einer Warmbehandlung (190°C,23h) kommt die Röntgenfeinstrukturanalyse mit dem Diffraktometer D5000 (Siemens -Cu K α -Strahlung, Ni Filter) zur Anwendung.

Hierbei dienen die in der ASTM-Datei bekannten röntgenographischen Daten von Zn/Ni-Phasen als Grundlage zu vergleichenden Aussagen über mögliche Zn/Ni-Phasen bei der elektrolytischen Herstellung und ihrer vermutlichen Umwandlung durch thermische Behandlungen.

Hochtemperaturdiffraktometrie

Um den Einfluß einer Warmbehandlung genauer beschreiben zu können, kommt die Hochtemperatur-Diffraktometrie (in situ Thermobehandlung mit Beugungsaufnahme) zur Anwendung.

Es wird von Zn/Ni (saurer bzw. alkalischer Elektrolyt) Schichten auf Stahlproben (50×20×10 mm) eine Phasenanalyse für eine Reihe von schrittweise zu erhöhenden Temperaturen durchgeführt. Hierzu werden Standard $\omega/2\Theta$ -Messungen an einem Einkristalldiffraktometer mit Sollerblenden auf der Eintritts- und Austrittsseite durchgeführt; als Strahlung wurde Cu-K α benutzt. Die Warmbehandlung erfolgt in einem Ofen innerhalb des Diffraktometers. Die Proben werden zwischen zwei Temperaturschritten nicht auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei während der Warmbehandlung (Stufen A-D) und auch während der Messungen Temperaturschwankungen in einem Bereich von max. 8°C auftreten. Die Anstiegszeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen für die Warmbehandlung beträgt 15-20 min., danach folgt ein ca 30-minütiger

Zeitabschnitt zur Temperaturstabilisierung und Warmbehandlung. Danach folgt die 75-90-minütige Messung.

Bei der Warmbehandlung der sauren Zn/Ni-Probe werden oberhalb der Temperaturstufe C wesentlich kürzere Meßzeiten gewählt, wobei auch größere Temperaturschwankungen toleriert werden. Die gesamte Temperaturbehandlung oberhalb der Stufe C bis zum Abschluß der Messung G wird innerhalb von ca. 2h durchgeführt. Abschliessend werden die Proben auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt und erneut eine Phasenanalyse durchgeführt.

4.3.6 Transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Untersuchungen

Zur genaueren Identifizierung der Zn/Ni Phasen im Abscheidungszustand werden von „Reflektalloy 200 Ni-J“, sowie CorroBan (Boeing) Zn/Ni-Schichten TEM-Aufnahmen hergestellt mit dem Gerät der Fa. Jeol, Typ 2000 FX, und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV im Bereich von 10.000-100.000 facher Vergrößerung.

Die Folienpräparation der zu untersuchenden Zn/Ni-Proben erfolgt auf zwei unterschiedliche Arten:

a) Mittels Diamantdrahtsäge werden Probenstücke tangential zur Schichtoberfläche in einer Stärke von etwa 0,3 mm abgetrennt. Das Fixieren der abgeschnittenen Plättchen erfolgt mit Hilfe von Einbettmasse in einem Messingröhrchen, das einen Durchmesser von 3 mm besitzt. Durch Absägen des Röhrchens entstehen Probenkörper von 0,1 mm Dicke. Durch die „dimple grinding“-Methode wird im Probenzentrum die Schicht bis auf eine Dicke von 5µm gedünnt. Die notwendige Stärke der Folie von 10 nm erfolgt nach der Ion-Miller-Methode.

b) Mittels Skalpell werden blattförmige Teilchen abgerieben, die auf einem mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Kupfernetz aufgebracht sind. Obwohl die abgeriebenen Teilchen von unterschiedlicher Größe sind und damit nicht alle transparent, treten aufgrund der niedrigen Extinktionsdichte von Zn bei Untersuchungen keine Probleme auf.

Von den zugehörigen Folienproben werden Elektronen-Beugungsbilder sowie indizierte Beugungsreflexe angefertigt.

4.4 Chemische Analysen

Zur Bestimmung der Elektrolyt- bzw der Schichtbestandteile werden die Methoden der Titimetrie bzw der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS-Polarized Zeemann Atomic Absorption Spectrometer) angewendet.

4.4.1 Elektrolyte

Zur Ermittlung der Metallgehalte mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) werden Elektrolytverdünnungen von 1:10000 gewählt. Die Genauigkeit der AAS-Analyse liegt bei $\pm 5\%$ und ist ebenso wie ihre Störungsfreiheit mit Lösungen bekannten Gehaltes ermittelt und sichergestellt. Sie ist - bezogen auf die gültigen Toleranzen der Badparameter - ausreichend. Die Tab. 4 zeigt eine Zusammenstellung typischer Analysenergebnisse.

Zn/Ni-Elektrolyt „Reflektalloy 200 Ni-J“ (alkalisch)				
	Toleranz g/l	Ergebnisse g/l		
Zink	7,5-10	8,2	7,2	8,2
Nickel	1,8-2,2	1,8	1,9	2,0
Natriumhydroxid	100-120	106,4	109,6	110
Probe		1	2	3
		6/94	2/95	2/96

Zn/Ni-Elektrolyt „CorroBan“ (sauer)				
	Toleranz g/l	Ergebnisse g/l		
Zink	5,2-1,5	11,6	8,2	8,2
Nickel	10,5-30	20,6	22	18,2
Probe		1	2	3
Datum		7/95	8/95	2/96

Tab. 4 Zusammenstellung der Elektrolytanalyse (AAS)

4.4.2 Beschichtungen

Zur Messung der Legierungsbestandteile Zn und Ni werden elektrolytische Zn/Ni-Niederschläge auf polierten Messing- bzw. auf Stahlblechen erzeugt (Abb.6) und durch Deformieren als Folien abgelöst. Die dabei entstehenden Folienplättchen werden in verdünnter Salpetersäure (1:1) gelöst und entsprechend der AAS-Standardlösungen 1 und 3 ppm für die Ni- bzw. Zn-Analyse in Wasser verdünnt. Die Ni- bzw. Zn-Gehalte werden - prozentual auf die Folieneinwaage bezogen - berechnet. Typische Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Um den Einfluß der Stromdichte auf den Nickelgehalt in der Legierungsabscheidung zu ermitteln, wurde Stabmaterial (AMS 6415) in einem Anodenkäfig unter idealen Elektrolysebedingungen (gleichmäßiger Anoden-Kathodenabstand) mit 3 unterschiedlichen, verfahrens-repräsentativen Stromdichten beschichtet. Die Beschichtungen wurden in Salzsäure (1:1) abgelöst und die Nickelgehalte mittels AAS - auf die Niederschlagseinwaage bezogen - prozentual berechnet.

Zn/Ni - Schichten „Reflectalloy 200 Ni-J“ (alkalisch $-4A/dm^2$)		
Zink	ca 90,5%	ca 91%
Nickel	ca 8%	ca 8%
Probe	1	2
Datum	2/95	2/95

Zn/Ni Schichten „CoroBan“ (sauer $-2A/dm^2$)		
Zink	ca 84%	ca 85%
Nickel	ca 13,9%	ca 16%
Probe	1	2
Datum	8/95	7/95

Tab.5 Zusammenstellung der Schichtanalyse (AAS)

4.5 Elektrodenpotentialmessungen

Zur Abschätzung des Korrosionsschutzverhaltens werden die Elektrodenpotentiale von Zn/Ni-Schichten aus dem sauren bzw. alkalischen Elektrolyt mit unterschiedlichen Nickelgehalten gemessen und mit denen von Cd- und Zn-Schichten aus alkalischen Elektrolyten sowie Ni (Sulfamat-Bad) und hochfestem Stahl SAE 4340 (AMS 6415) verglichen.

Die Elektrodenpotentiale werden mit Hilfe einer gesättigten Calomel-Referenzelektrode gemessen. Ihr Elektrodenpotential bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode beträgt +250 mV. Als Elektrolyt wird künstliches Meerwasser nach DIN 50900 bei 25°C gewählt.

Unter idealen Elektrolysebedingungen -gleichmässiger Anoden-/Kathodenabstand- werden beschichtete Rundstäbe in dem Prüfelektrolyten solange gehalten, bis sich ein konstantes Potential eingestellt hat.

4.6 Korrosionsbeständigkeit von Cd- und Zn/Ni-Schichten

Zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeit werden nach ASTM-B 117 ermittelte bekannte Ergebnisse der untersuchten Zn/Ni-Schichten aus dem sauren „CorroBan“- (Boeing) bzw. alkalischen „Reflectalloy-Bad miteinander verglichen und solchen von reinen Zn- bzw. Cd- (Low Hydrogen Embrittlement) Schichten aus alkalischen Elektrolyten gegenübergestellt. Die Abhängigkeit der Schichtdicke auf die Korrosionsbeständigkeit wird an Schichten aus alkalischen Zn/Ni- bzw. Zn-Elektrolyten mit 3, 5, und 8 µm verglichen.

5 Ergebnisse der Untersuchungen

5.1 Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen an Zn/Ni-beschichteten Proben

5.1.1 Sprödbruchverhalten Zn/Ni-beschichteter Kerbzugproben

Die Ergebnisse der Kerbzugtests nach ASTM-F 519 der im sauren bzw. alkalischen Elektrolyt Zn/Ni beschichteten Stäbe sind in den Tabellen 6 bzw. 7 zusammengestellt und in den Abb.9 und Abb. 10 dargestellt.

Zn/Ni -Schicht (sauer)

10 Kerbzugstäbe - im „CorroBan“-Bad mit 10 bis 15µm Zn/Ni beschichtet, warmbehandelt 190°C, 23h - bleiben innerhalb des Zeitlimits von 200h ohne Bruch (Tab.6 und Abb.9). Von 5 Kerbzugstäben - im „CorroBan“-Bad mit ~40µm Zn/Ni beschichtet, warmbehandelt 190°C, 23h - brechen 4 innerhalb des Zeitlimits zwischen 2 und 7h (Tab.6 bzw Abb.9).

Zn/Ni-Schicht (alkalisch)

Jeweils 2 Kerbzugstäbe - mit oder ohne Ni-Zwischenschichten, nicht warmbehandelt - brechen grundsätzlich beim Einspannen bzw. innerhalb von 0,1-0,2h (Abb.10a).

Von 10 Kerbzugstäben - im alkalischen Bad „Reflectalloy 200 Ni-J“ mit 10 bis 15µm Zn/Ni beschichtet, warmbehandelt 190°C, 23h - brechen 8 innerhalb des Zeitlimits von 200h zwischen 13-194h (Tab.7 bzw. Abb.10c).

Auch bei verlängerten Warmbehandlungen bis 50h brechen 3 Kerbzugstäbe innerhalb des Zeitlimits zwischen 3 und 4h (Tab.7 bzw. Abb.10b).

Jeweils 10 Kerbzugstäbe - in 3 unterschiedlichen Nickelbädern 1-3µm zwischenbeschichtet, im „Reflectalloy 200 Ni-J“ 10-15µm Zn/Ni beschichtet, warmbehandelt 190°C, 23h - bleiben innerhalb des Zeitlimits von 200h bis auf eine Ausnahme (Ni-Sulfamat-Zwischenschicht) ohne Bruch (Tab.7 bzw. Abb.10c).

Test Nr	Anschlag Nickel	Zn/Ni-Schichtdicke (5A/dm ²) µm	Warmbehandlung 190°C, 23 h h	Standzeit h
1	nein	~40	23	2
2	nein	~40	23	2
3	nein	~40	23	3
4	nein	~40	23	7
5	nein	~40	23	>200
6	nein	10-15	23	>200
7	nein	10-15	23	>200
8	nein	10-15	23	>200
9	nein	10-15	23	>200
10	nein	10-15	23	>200
11	nein	10-15	23	>200
12	nein	10-15	23	>200
13	nein	10-15	23	>200
14	nein	10-15	23	>200
15	nein	10-15	23	>200

Tab.6 Ergebnisse der mit „CorroBan“ (sauer) Zn/Ni-beschichteten Kerbzugstäbe nach ASTM-F-519

Test Nr.	Anschlag-Nickel	Schichtdicke Zn/Ni(5A/dm ²) µm	Warmbehandlung 190°C, 23 h h	Standzeit h
1	nein	10-15	nein	0
2	nein	10-15	nein	0,2
3	Ni-Sulfamat	10-15	nein	0,1
4	Ni-Sulfamat	10-15	nein	0,1
5	Woods	10-15	nein	0,2
6	Woods	10-15	nein	0
7	nein	13-14	50	3
8	nein	13-14	50	4
9	nein	13-14	50	4
10	nein	10-15	23	13
11	nein	10-15	23	16
12	nein	10-15	23	18
13	nein	10-15	23	35
14	nein	10-15	23	35,5
15	nein	10-15	23	63
16	nein	10-15	23	66
17	nein	10-15	23	194
18	nein	10-15	23	>200
19	nein	10-15	23	>200
20	Ni-Sulfamat	10-15	23	17,5
21	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200
22	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200
23	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200
24	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200
25	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200
26	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200
27	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200
28	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200
29	Ni-Sulfamat	10-15	23	>200

Tab.7 Ergebnisse der mit Reflectalloy 200 Ni-J (alkalisch) Zn/Ni-beschichteten Kerbzugstäbe nach ASTM-F 519

30	Woods	10-15	23	>200
31	Woods	10-15	23	>200
32	Woods	10-15	23	>200
33	Woods	10-15	23	>200
34	Woods	10-15	23	>200
35	Woods	10-15	23	>200
36	Woods	10-15	23	>200
37	Woods	10-15	23	>200
38	Woods	10-15	23	>200
39	Woods	10-15	23	>200
40	Woods	10-15	23	>200
41	Ni-Sulfamat-Strike	10-15	23	>200
42	Ni-Sulfamat-Strike	10-15	23	>200
43	Ni-Sulfamat-Strike	10-15	23	>200
44	Ni-sulfamat-Strike	10-15	23	>200
45	Ni-Sulfamat-Strike	10-15	23	>200
46	Ni-Sulfamat-Strike	10-15	23	>200
47	Ni-Sulfamat-strike	10-15	23	>200
48	Ni-Sulfamat-Strike	10-15	23	>200
49	Ni-Sulfamat-Strike	10-15	23	>200
50	Ni-Sulfamat-Strike	10-15	23	>200

Forts.

Tab.7 Ergebnisse der mit Reflectalloy 200 Ni-J (alkalisch) Zn/Ni-beschichteten Kerbzugstäbe nach ASTM-F 519

5.1.2 Meßwerte der inneren Spannungen von Zn/Ni-Schichten

Die Ergebnisse der inneren Spannungen der Zn/Ni-Schichten aus dem sauren bzw. alkalischen Elektrolyt sind in der Tab.8 zusammengefasst und in Abb.11 dargestellt.

Die inneren Spannungen der Schichten aus dem alkalischen Bad liegen deutlich im Druckspannungsbereich und bleiben weitgehend konstant mit steigender Stromdichte (Tab.8 und Abb.11), die der Schichten aus dem sauren Bad liegen dagegen im Zugspannungsbereich und werden mit steigender Stromdichte größer (Tab.8 und Abb.11).

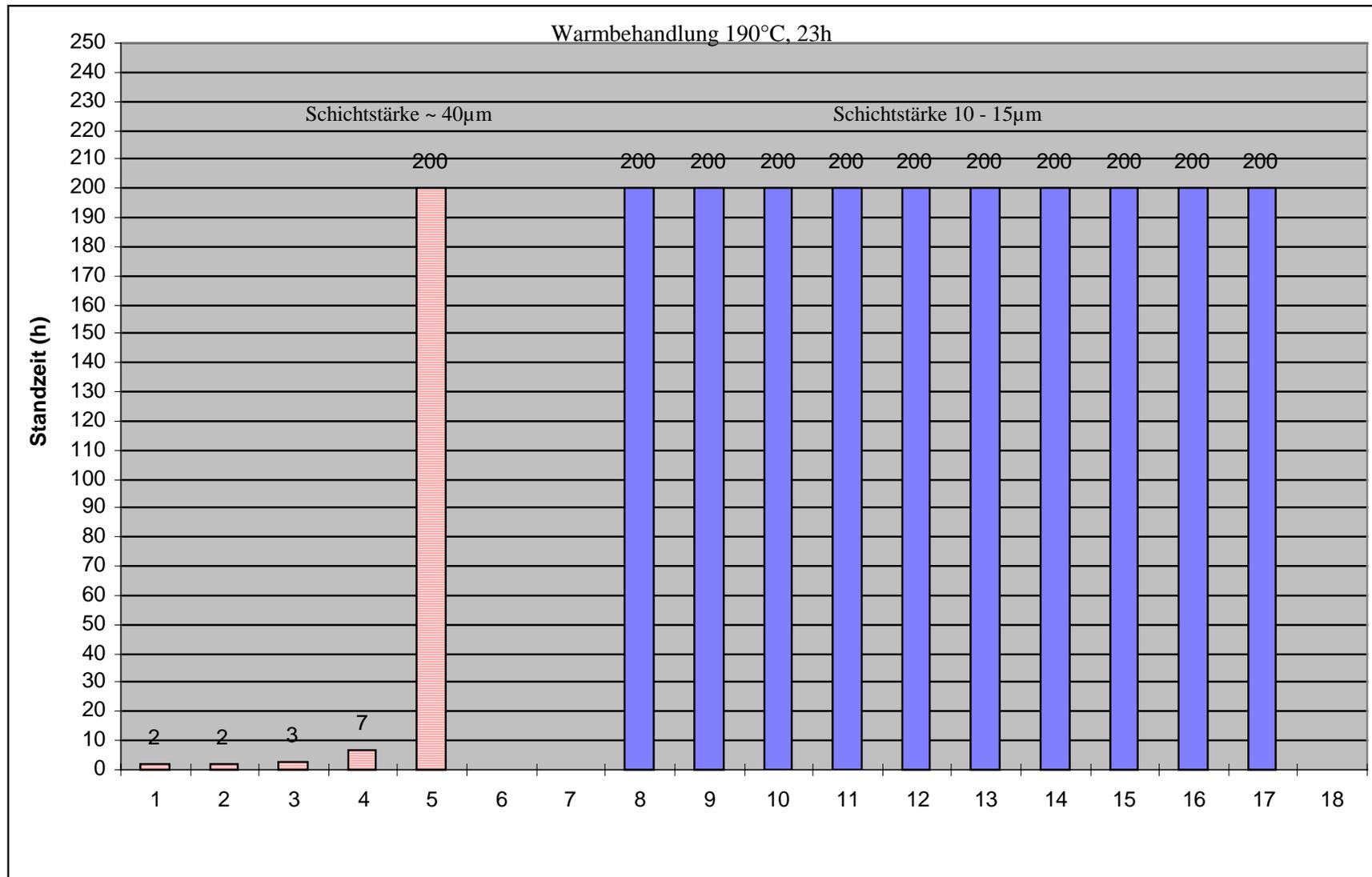


Abb.9 Zeitstandversuch nach ASTM F 519 an (sauer) ZnNi beschichteten Kerbzugproben SAE 4340

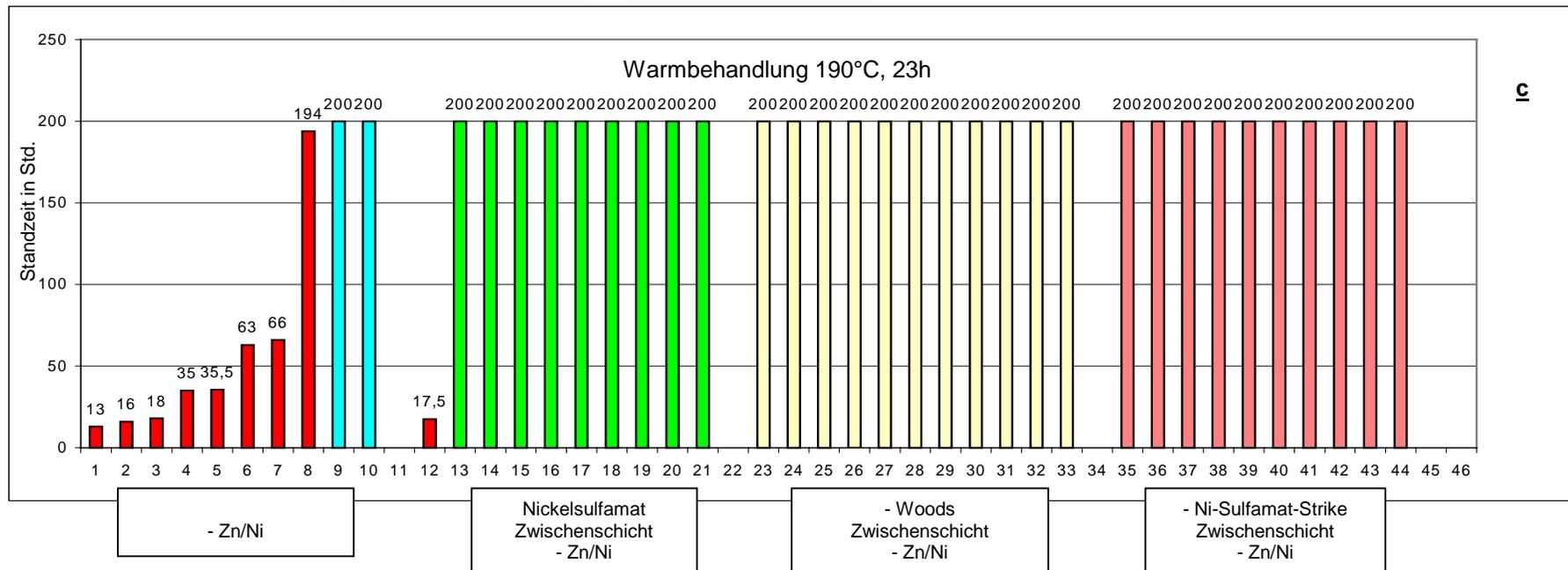
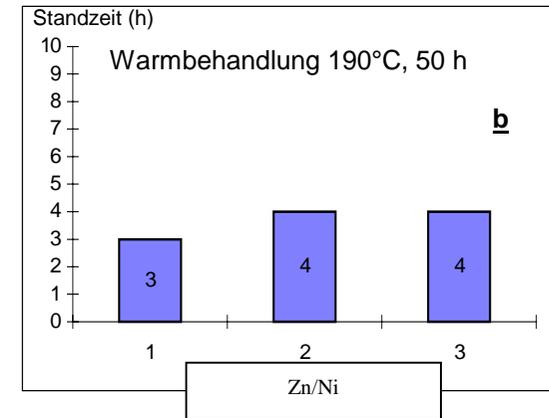
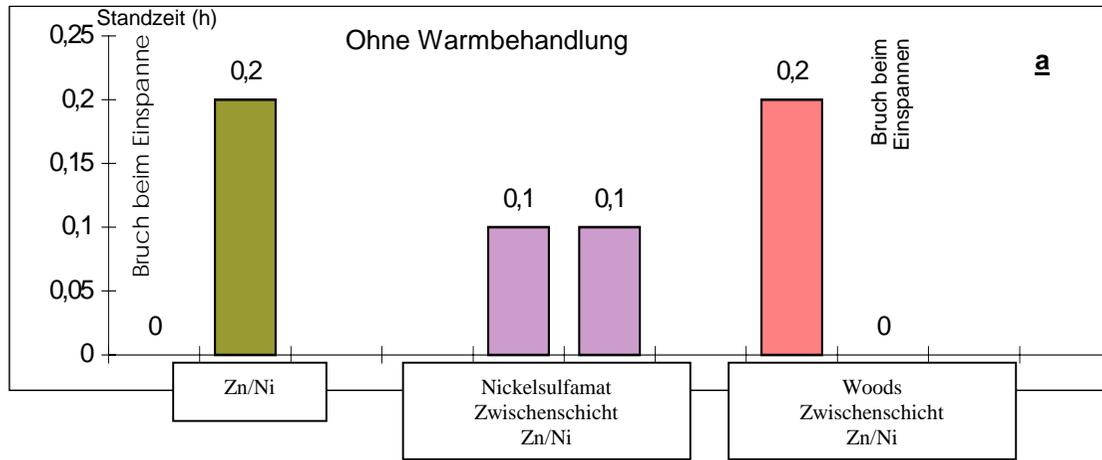


Abb. 10 Zeitstandversuch nach ASTM F 519 (alkalisch) Zn/Ni (~15µm) beschichtete Kerbzugproben SAE 4340

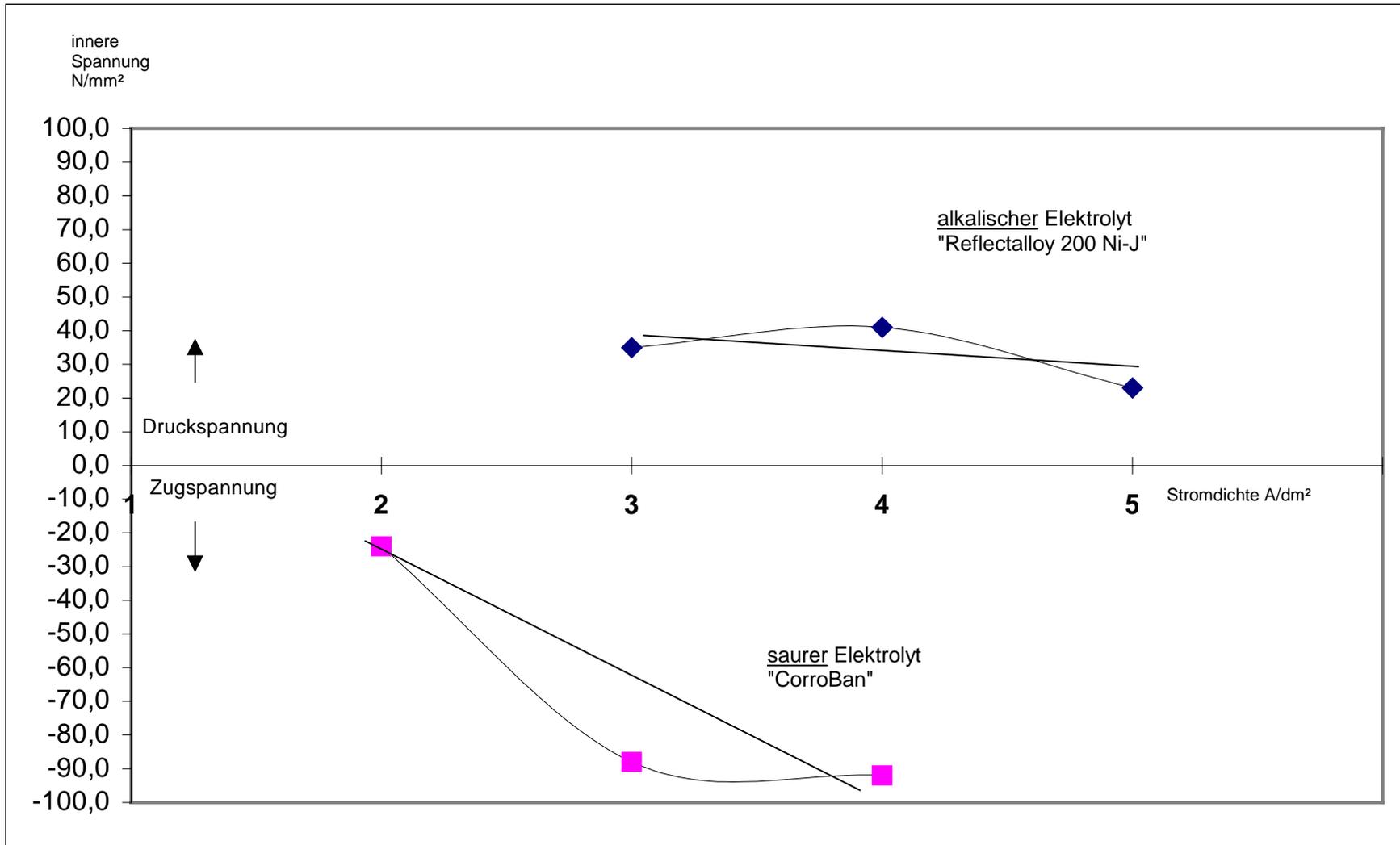


Abb. 11 Innere Spannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte in Zn/Ni-Schichten

alkalische Schicht „Reflectalloy 200Ni-J“

Stromdichte A/dm ²	innere Spannungen			
	Druck		Zug	
	psi	N/mm ²	psi	N/mm ²
3	4998	34,3		
4	5868	40,2		
5	2680	17,8		
5	3695	25,3		
s_{mittel}	3187	22,5		

saure Schicht „CorroBan“

Stromdichte A/dm ²	innere Spannungen			
	Druck		Zug	
	psi	N/mm ²	psi	N/mm ²
2			3477	23,5
3			12605	86,2
4			13257	90,2

Tab. 8 Ergebnisse der inneren Spannungen in alkalischen bzw sauren Zn/Ni-Schichten

5.1.3 Härteprüfungsergebnisse von Zn/Ni-Schichten

Die Ergebnisse der Mikrohärtmessungen von Zn/Ni-Schichten in HV_{0,002} bzw HV_{0,005} sind in Abb.12 bzw. Abb.13 zusammengefasst und dargestellt.

Im Vergleich liegen die mittleren Mikrohärten HV_{0,002} der Schichten des alkalischen Bades im Abscheidungszustand mit 20 bzw. 65 Vickersseinheiten leicht, dagegen im warmbehandelten Zustand (190°C, 23h) mit 200 bzw. 240 Vickersseinheiten erheblich unter denen der Schichten des sauren Bades (Abb.12 und Abb.13).

Die Zn/Ni-Schichten (alkalisch) werden mit steigender Stromdichte von 3 auf 5A/dm² um ca. 50 Vickersseinheiten härter (Abb.12).

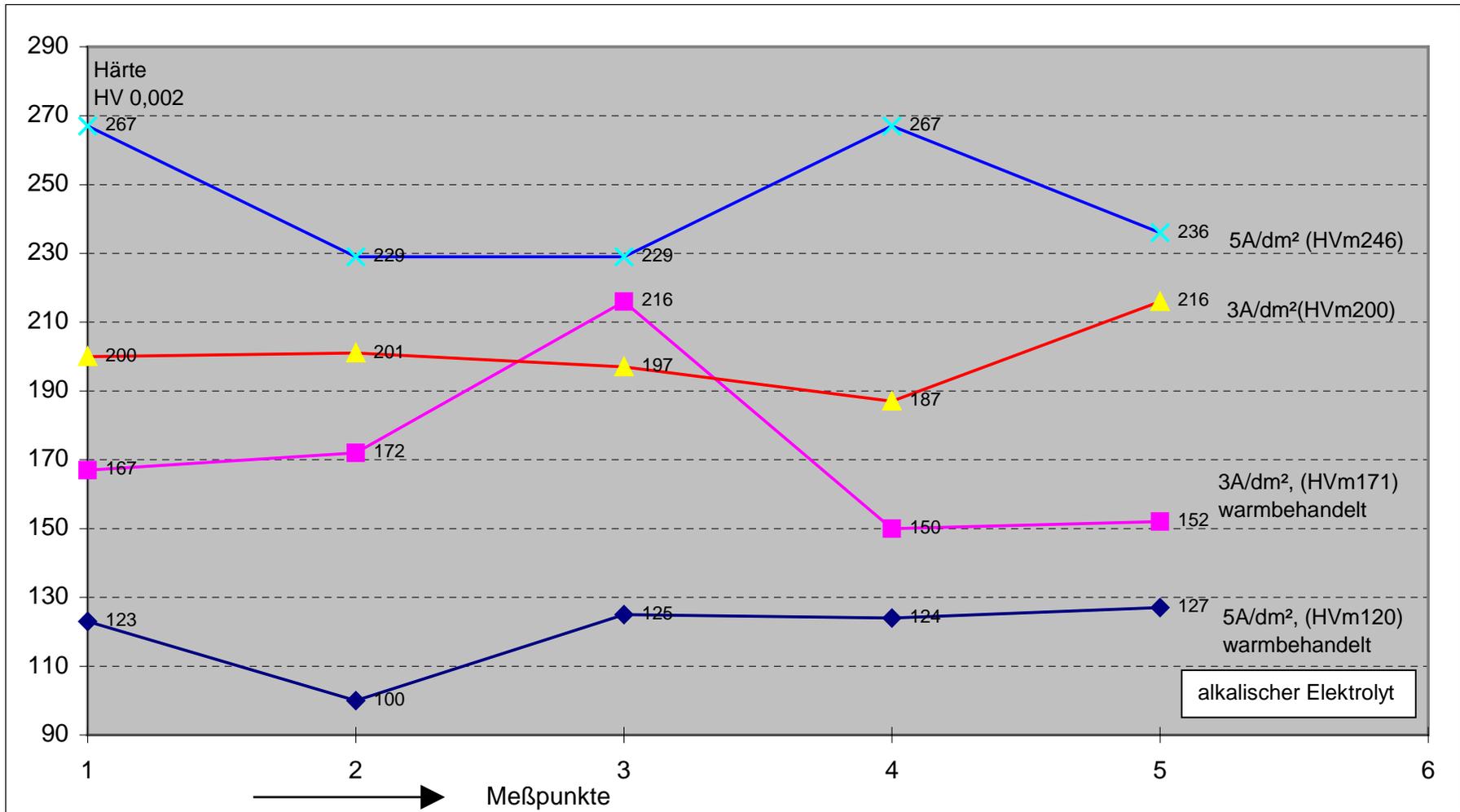


Abb. 12 Mikrohärteprüfung an alkalischen Zn/Ni - Schichten

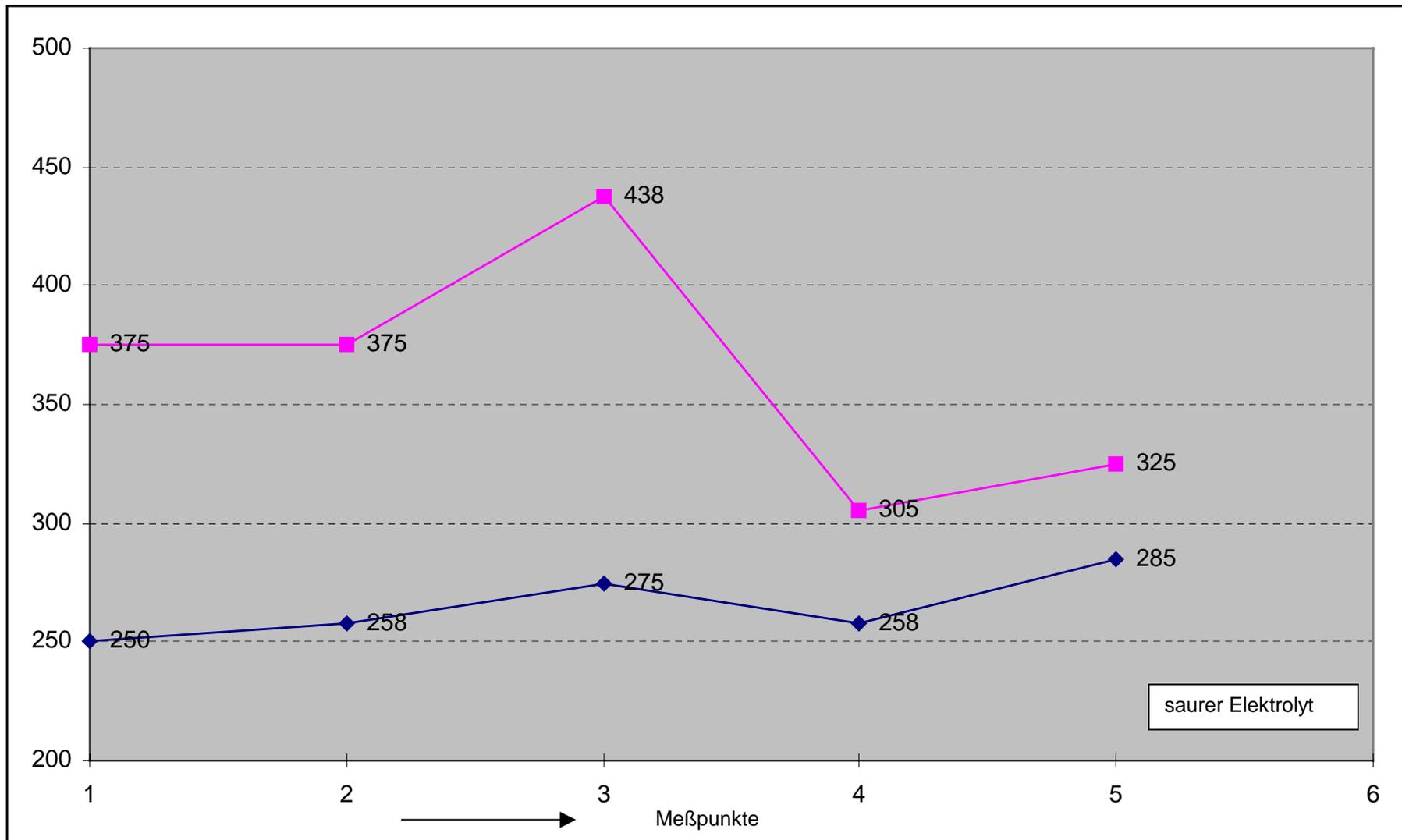


Abb. 13 Mikrohärteprüfung an Zn/Ni - Schichten (2-3A/dm²)

Eine Warmbehandlung (190°C, 23h) hat gegenteilige Wirkung auf die Mikrohärtungen der Zn/Ni-Schichten aus dem alkalischen bzw. sauren Bad. Während die mittleren Mikrohärtungen der Schichten des alkalischen um 30-120 Vickers-Einheiten abhängig von der angewendeten Stromdichte abnehmen (Abb.12), steigen sie bei denen des sauren Bades um ca HV100 (Abb.13)

5.2 Ergebnisse der metallkundlichen Untersuchungen mit dem Licht- bzw. Rasterelektronenmikroskop (REM)

5.2.1 Cd-Schicht (alkalisch)

Die Strukturen bzw. topographischen Merkmale der (LHE) Cd-Schicht sind in Abhängigkeit von der Stromdichte in den Abb.14,15,16,17 zu erkennen.

Die Mikrostrukturen der Cd-Schicht bei 6 bis 7 A/dm² besteht aus groben Körnern, die zueinander wahllos angeordnet sind (Abb.14A). Die Oberfläche der Schicht ist relativ rau und die Körner sind individuell gewachsen (Abb.14B,C). Zum Blechrand hin ist die Körnung eher kugelförmig und loser gepackt (Abb.15A,B).

Bei geringerer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm² ist die Mikrostruktur aus kolumnar angeordneten Körnern zusammengesetzt (Abb.16A,B). Die Oberflächentopographie der Schicht zeigt individuelle, kugelförmige Körnung eng gepackt (Abb.16B,C), wobei die Körner im Randbereich (Abb.17A,B) etwas größer ausfallen als die in der Mitte (Abb.16B,C). Die Körner zeigen deutlich dendritischen Kristallcharakter.

Im Vergleich ist die Cd-Schicht bei niedrigerer Stromdichte etwas glatter und hat eine höhere Packungsdichte der Körner. Insgesamt aber sind sich die Schichten bei unterschiedlichen Stromdichten relativ ähnlich in der Mikrostruktur sowie Topographie.

Die Mikrostruktur einer Glanzkadmiumschicht zeigt dagegen feine nadelförmige Körner, die senkrecht zur Basisoberfläche (Abb.18A,B) orientiert sind. Die Schichtoberfläche ist leicht gewellt und durchgehend geschlossen ohne Andeutung von Einzelkornkonturen (Abb.18C). Im Gegensatz zu den Abscheidungen aus dem Low-Hydrogen-Embrittlement (LHE) Kadmium-Typ ist die Schichtoberfläche signifikant geschlossen und eingeebnet.

5.2.2 Zn/Ni -Schicht (sauer)

Die Zn/Ni-Schichten sind in Aufbau, Struktur und Topographie sowohl im Abscheidungs-, als auch im warmbehandelten Zustand (190°C, 23h) in den Abb.19-26 dargestellt.

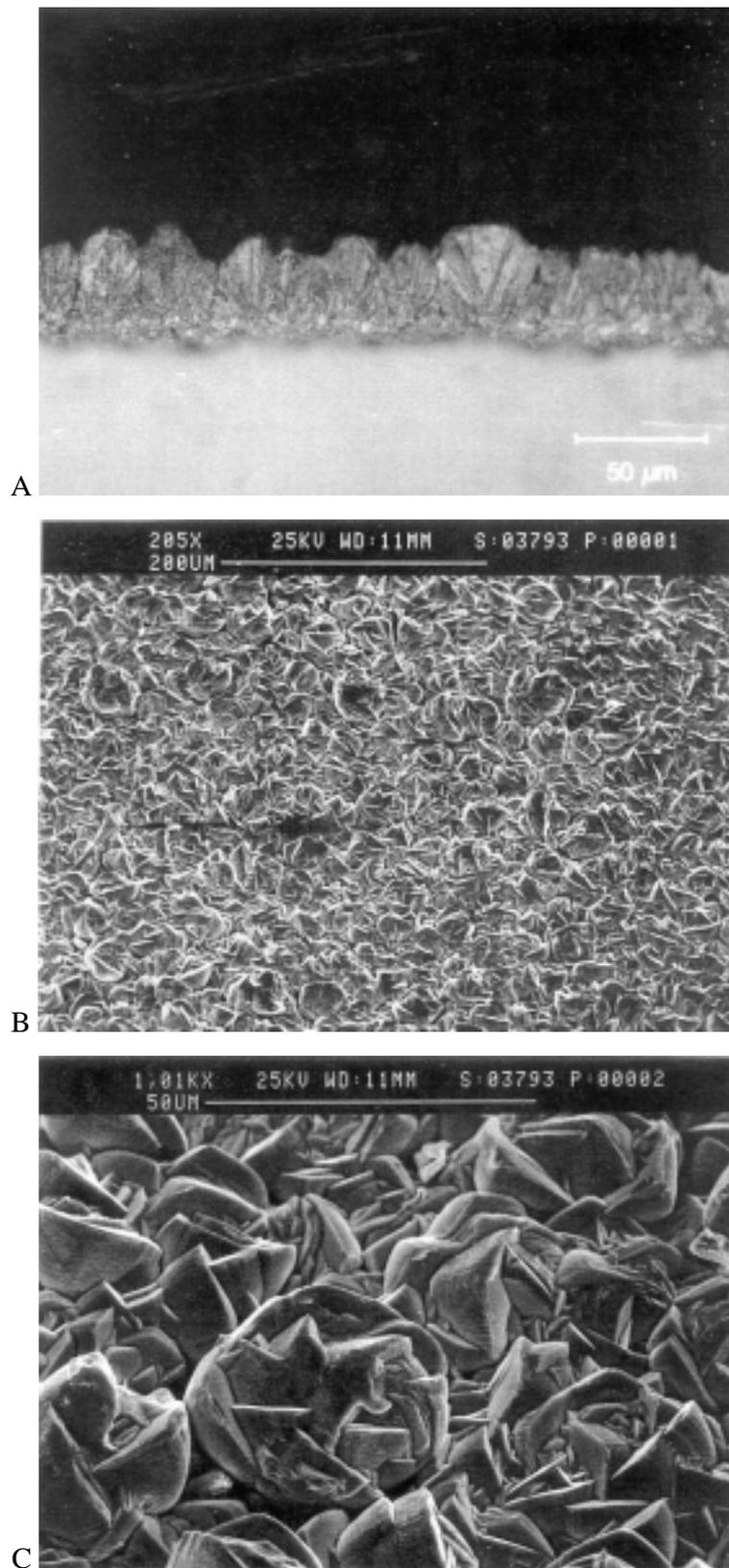


Abb.14 Cd-Schicht (LHE-Bad, alkalisch) Tab. 2, Stromdichte 6-7 A/dm²,
 A geätzter Querschliff, lichtoptisch, B und C Schichtoberflächen, REM

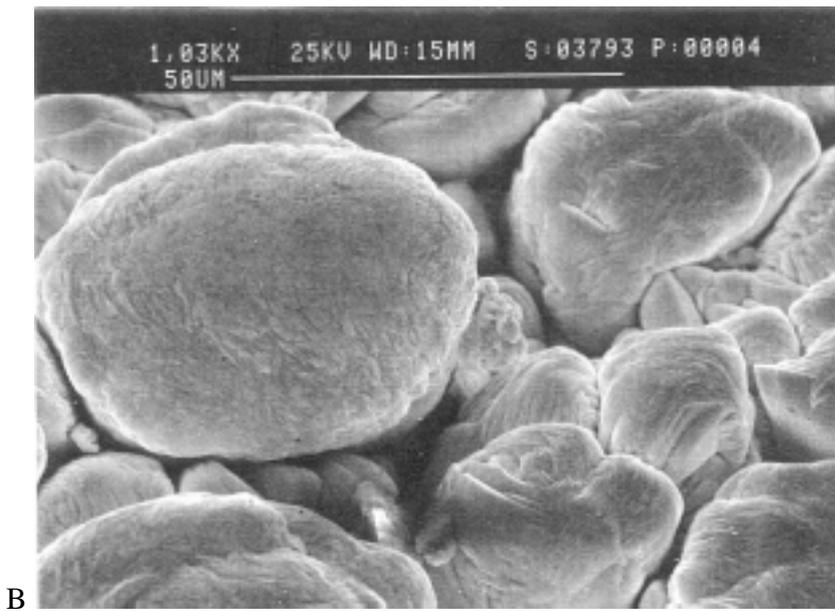
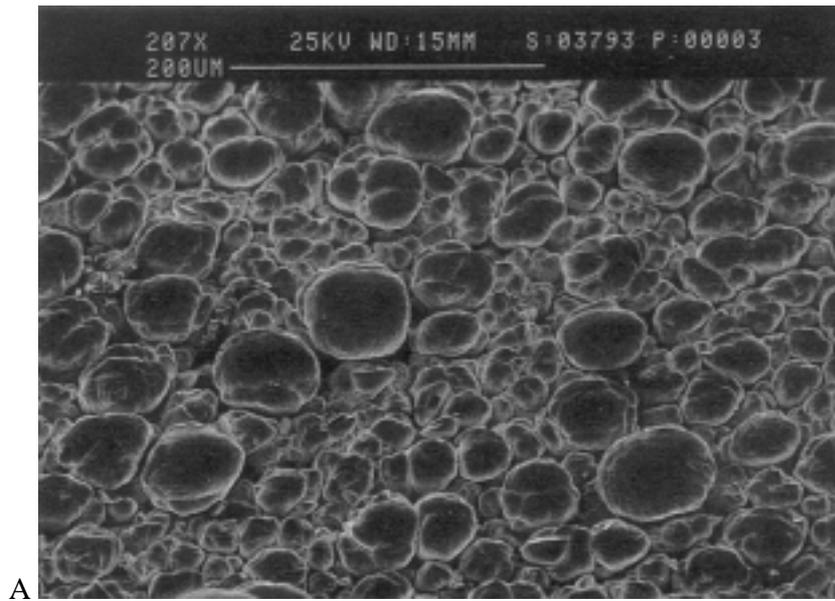


Abb. 15 Cd-Schicht (LHE-Bad, alkalisch) Tab.2, Stromdichte $6-7 \text{ A/dm}^2$, Randbereich der Probe,
A und B Schichtoberflächen, REM

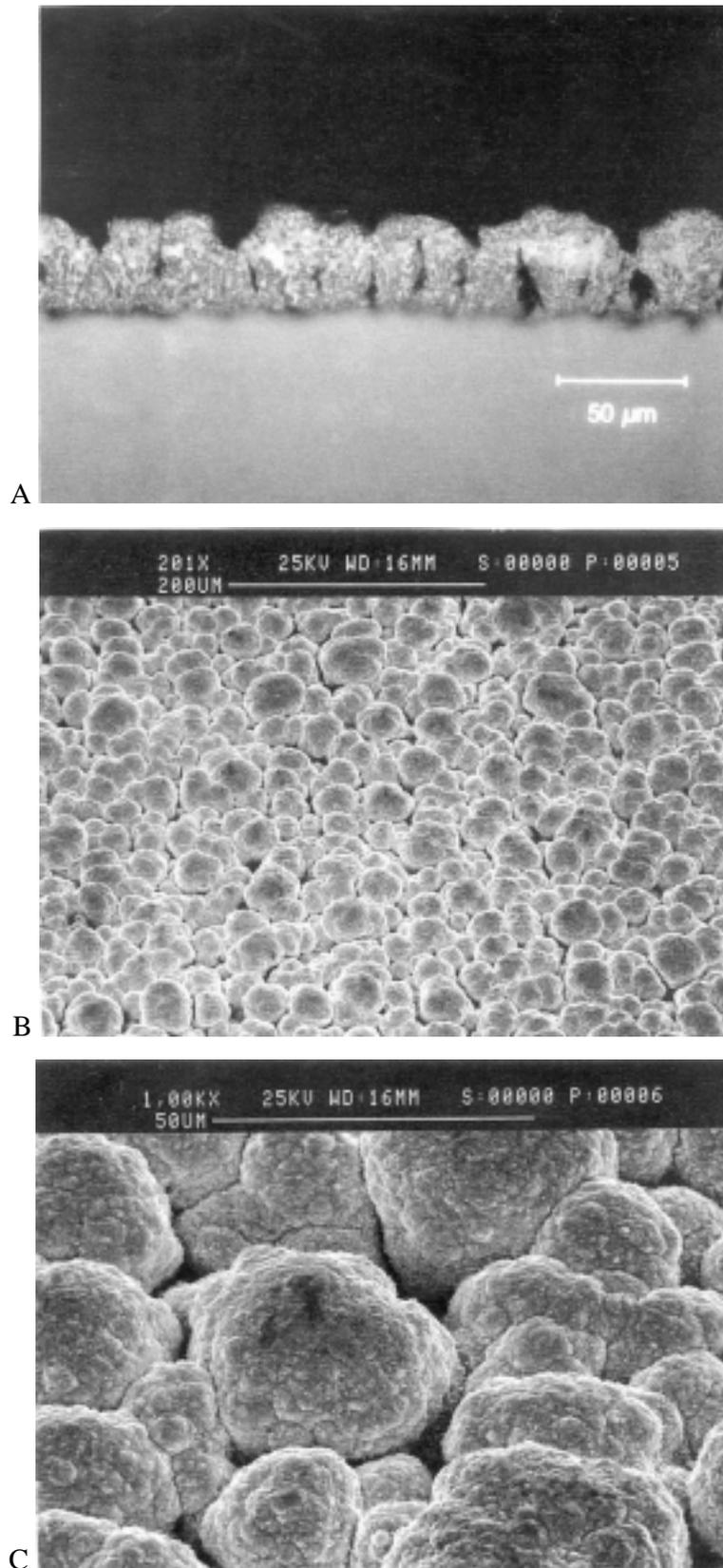


Abb.16 Cd-Schicht (LHE-Bad, alkalisch) Tab.2, Stromdichte $2-3\text{A}/\text{dm}^2$,
A geätzter Querschliff der Schicht, lichtoptisch, B und C Schichtoberflächen, REM

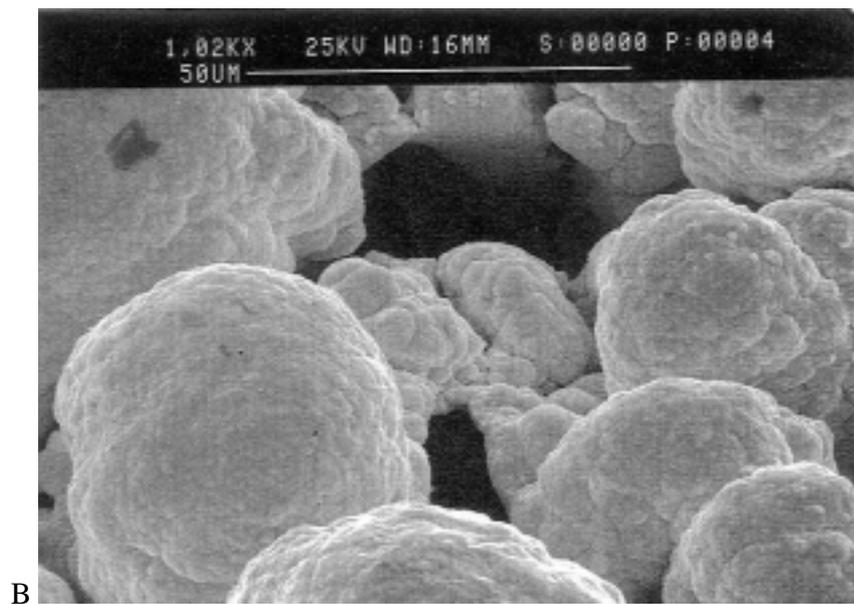
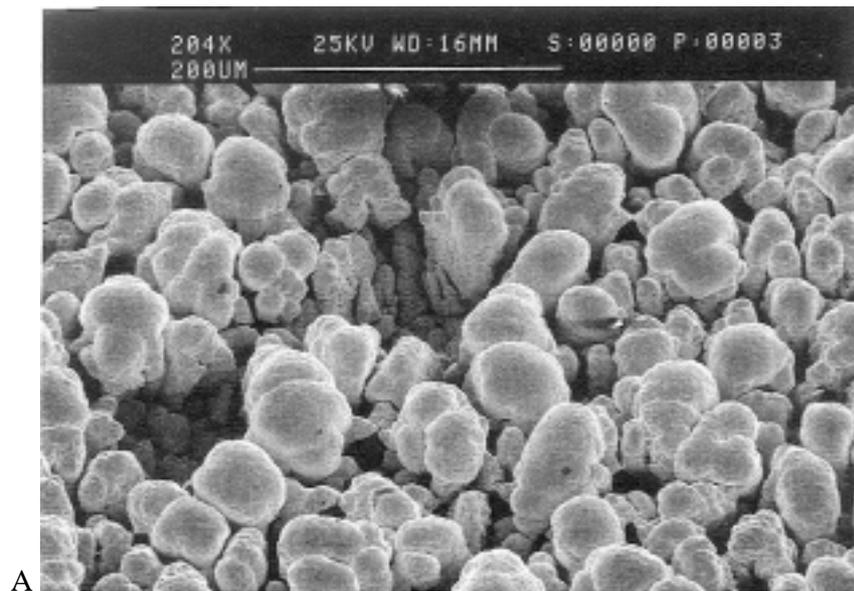


Abb.17 Cd-Schicht (LHE-Bad, alkalisch) Tab.2, Stromdichte $2-3 \text{ A/dm}^2$, Randbereich der Probe,
A und B Schichtoberflächen, REM

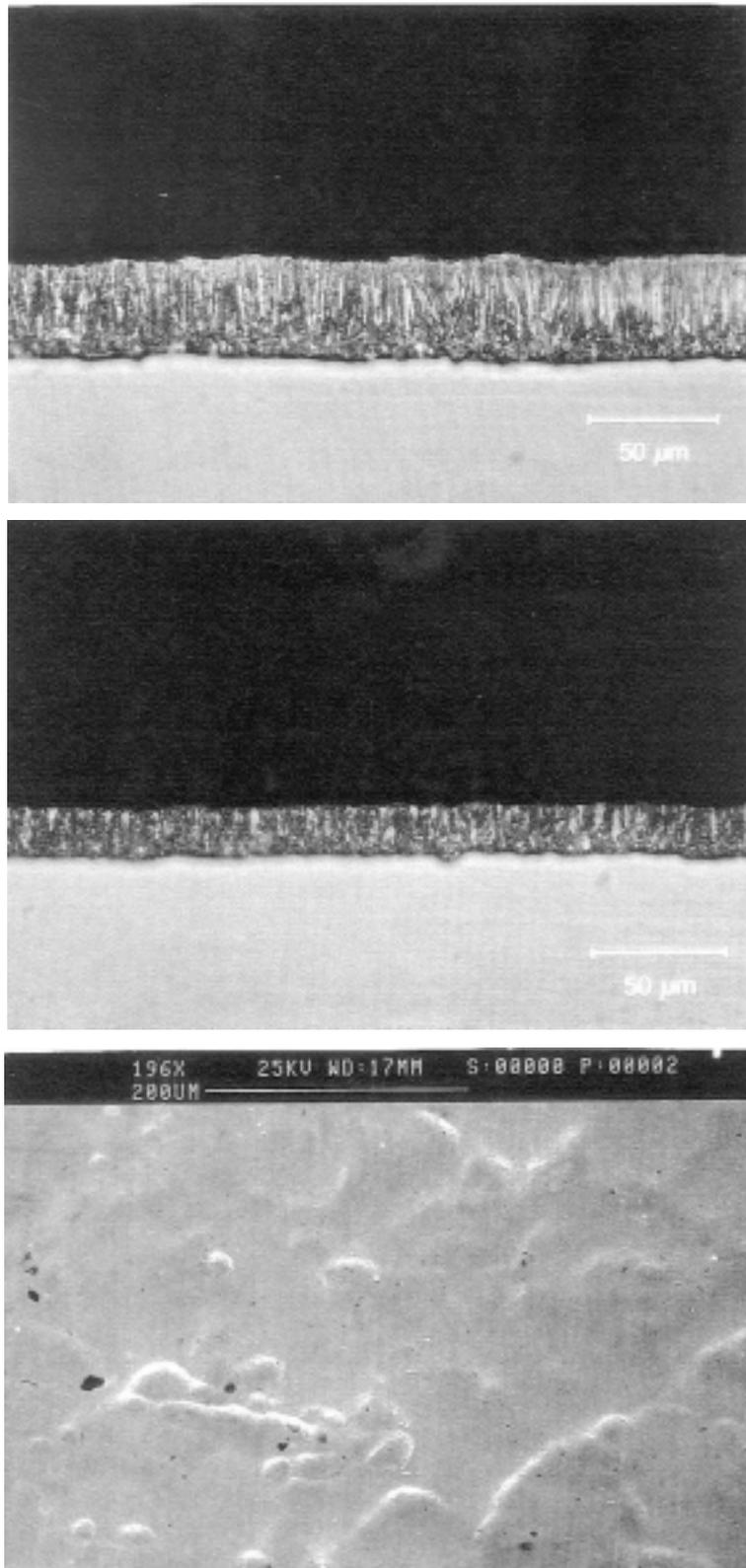


Abb.18 Glanz-Cd-Schicht (alkalisch) Stromdichte 2 A/dm^2 ,
A und B geätzte Querschliffe der Schicht, lichtoptisch, C Schichtoberfläche, REM

Bei einer mittleren Stromdichte von $3\text{A}/\text{dm}^2$ und einer leichten Kathodenbewegung (1,5-3 m/sec) besteht die Zn/Ni-Schicht (sauer) im Abscheidungs Zustand aus einer wahllos angeordneten, teils kugelförmigen Körnung (Abb.19A,B), die in sich leicht eingeebnet wirkt (Abb.19B), aber deutlich Korngrenzen und kantige Dendritkristalle erkennen läßt (Abb.19B, 20). Ein Mikroriß, der quer durch die Körner geht (Abb.19B), wird deutlich sichtbar.

Die Struktur ist kolumnar und von unregelmäßigen Mikrospalten senkrecht in Richtung Basisoberfläche durchsetzt (Abb.21A). Auch die verformungsfreie Bruchfläche zeigt die kolumnare Struktur (Abb.21B).

Nach der Warmbehandlung treten die wahllos angeordneten Körner in ihrer Kontur eher etwas stärker hervor (Abb.22A,B) und die kugelförmigen Korngrenzen werden deutlicher. Die einzelnen Kristallite verlieren an Scharfkantigkeit (Abb.23A). Es werden vermehrt Mikrosrisse erkennbar (Abb.23A), die auch die Körner sichtbar teilen. Die Abb.23B,C,D zeigen solche quer durchgehenden Risse in 20-30µm dicken Schichten, die bei der metallographischen Präparation abplatzen. Die Struktur ist auch nach der Warmbehandlung als kolumnar erkennbar (Abb.24). Die erkennbaren Schichtbildungen sind auf kurze, nicht beabsichtigte Stromunterbrechungen während der Elektrolyse zurückzuführen.

Die Abb.25A, B zeigen in zwei Vergrößerungen 204x und 1020x den Einfluß der Basisoberfläche auf die Struktur und Topographie der Zn/Ni-Schicht (sauer). Die auf 25 RMS geschliffene Blechoberfläche dient zur Orientierung der Kornanordnung und wird quasi nachgebildet, indem die Körner entlang der Schleifriefen aufwachsen. Dies zeigt gleichzeitig die mangelnde Fähigkeit des sauren Elektrolyten „CorroBan“ zur Einebnung.

Im Gegensatz zu den Abb.19A,B sind die Körner der Abb.25A,B etwas größer infolge erhöhter Stromdichte durch Stromlinienhäufung im Randbereich. Darüber hinaus lassen die Abb.25B und 26 die kugelförmige Gestalt der Einzelkörner sichtbar werden.

In der Abb.26 sind auf der Kornoberfläche die Einzelkristallite besonders deutlich zu erkennen.

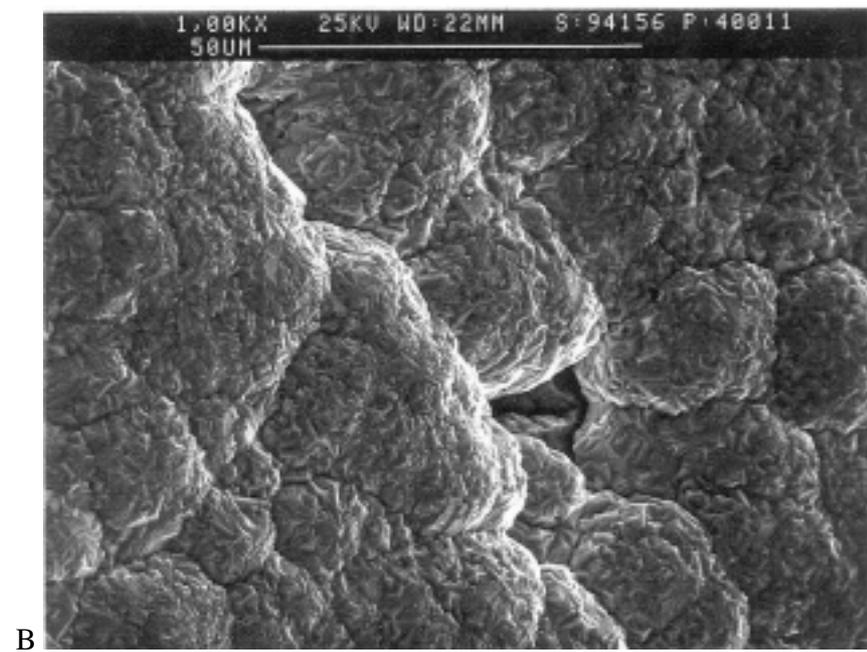
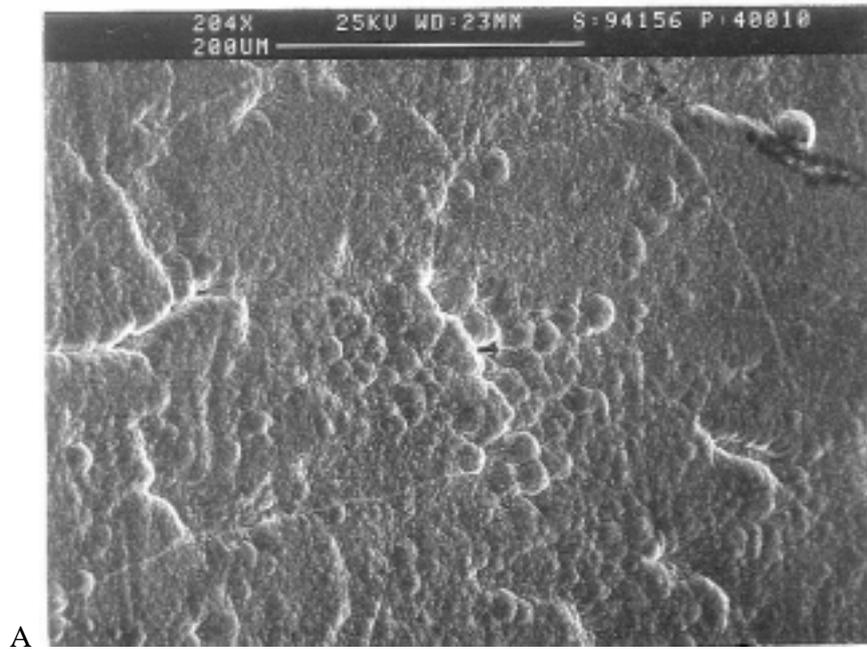


Abb.19 Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm^2 ,
A und B Schichtoberflächen, REM

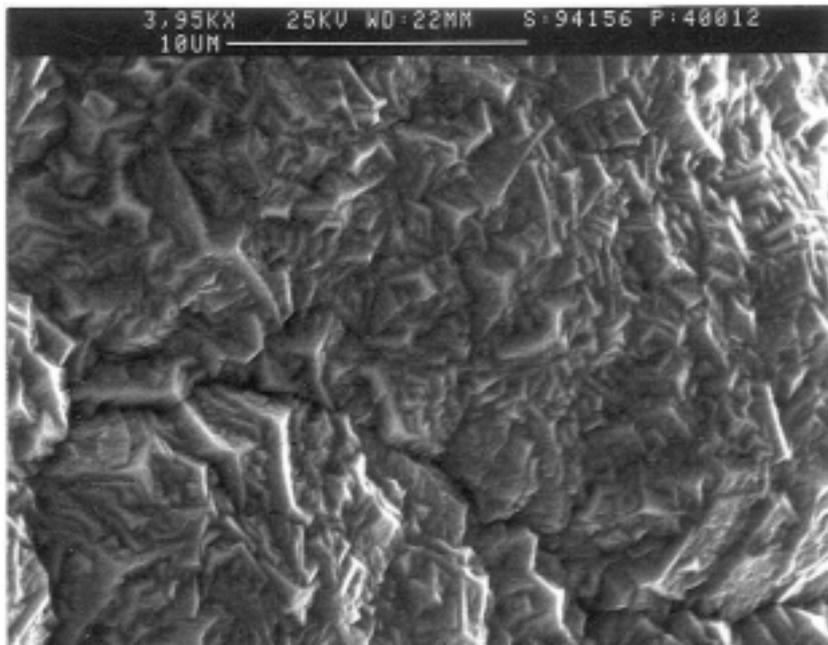


Abb.20 Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm^2 , Schichtoberfläche, REM

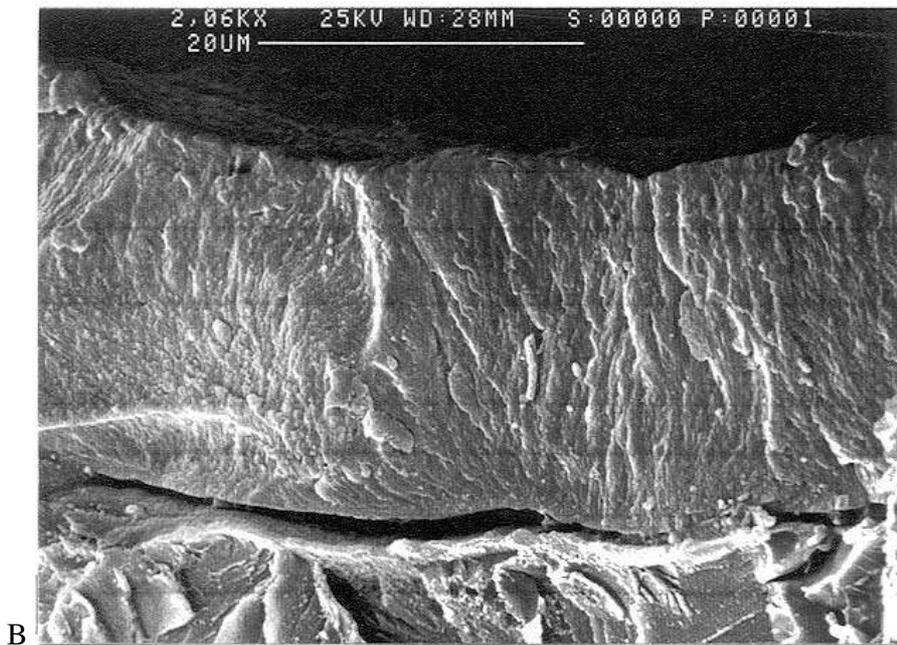
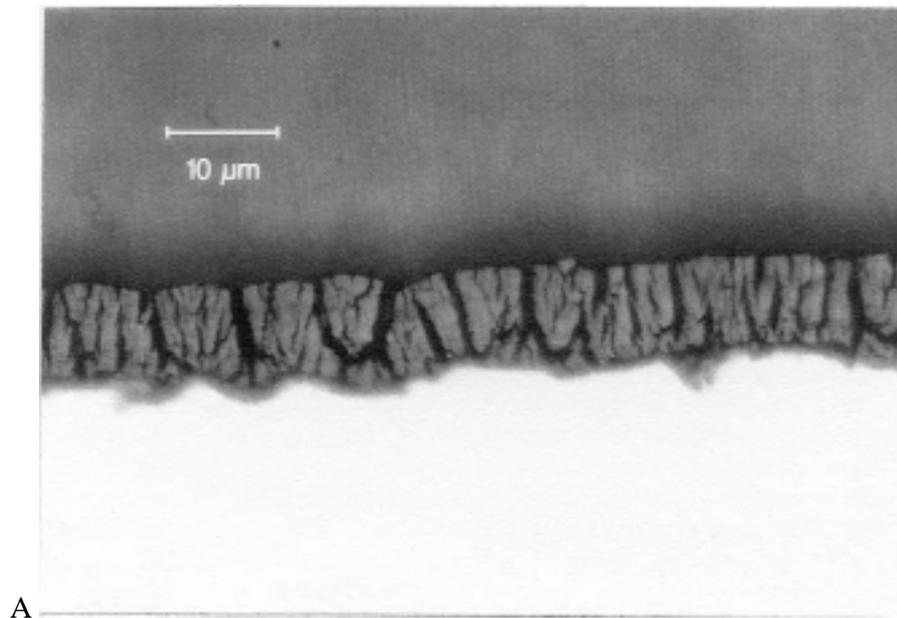


Abb.21 Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm^2 ,
 A geätzter Querschliff der Schicht, lichtoptisch, B verformungsfreie Bruchfläche der
 Schicht, REM (Kerbschlagbiegeversuch bei -173°C)

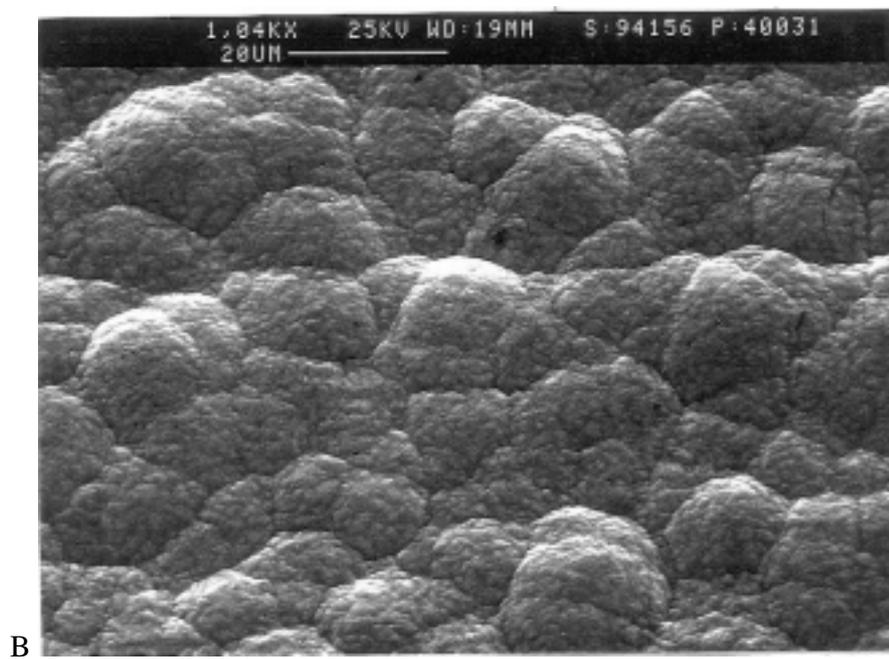
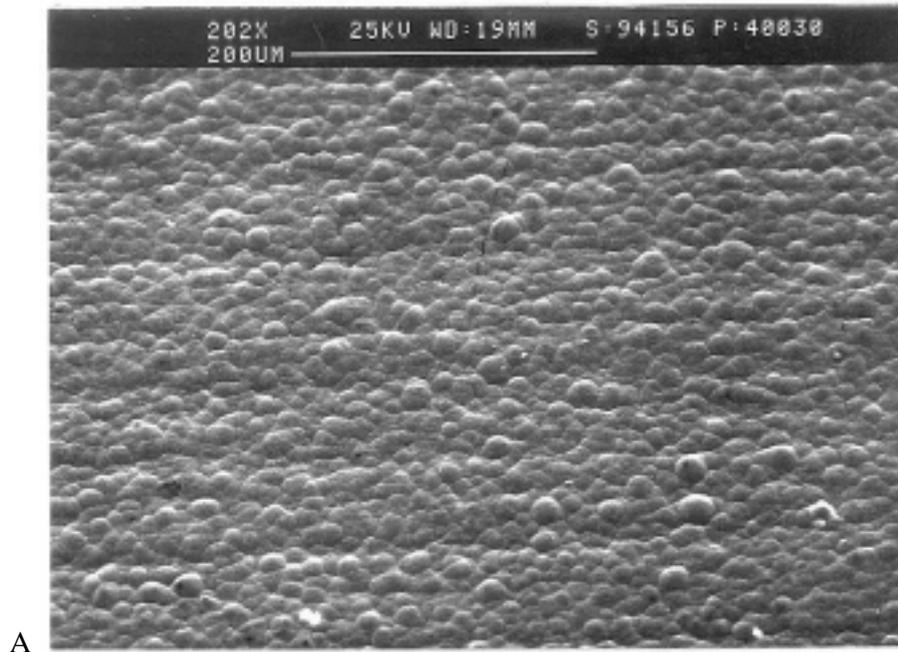
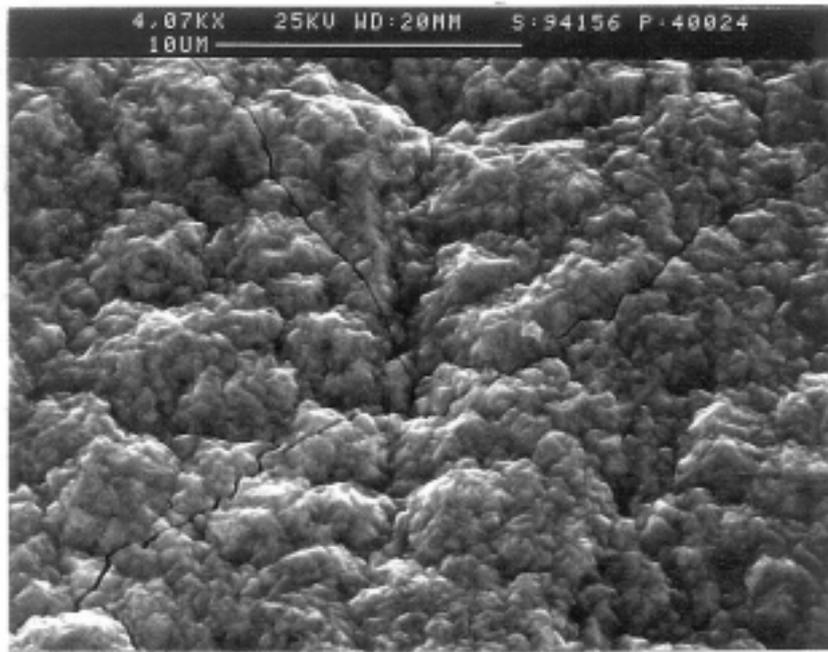
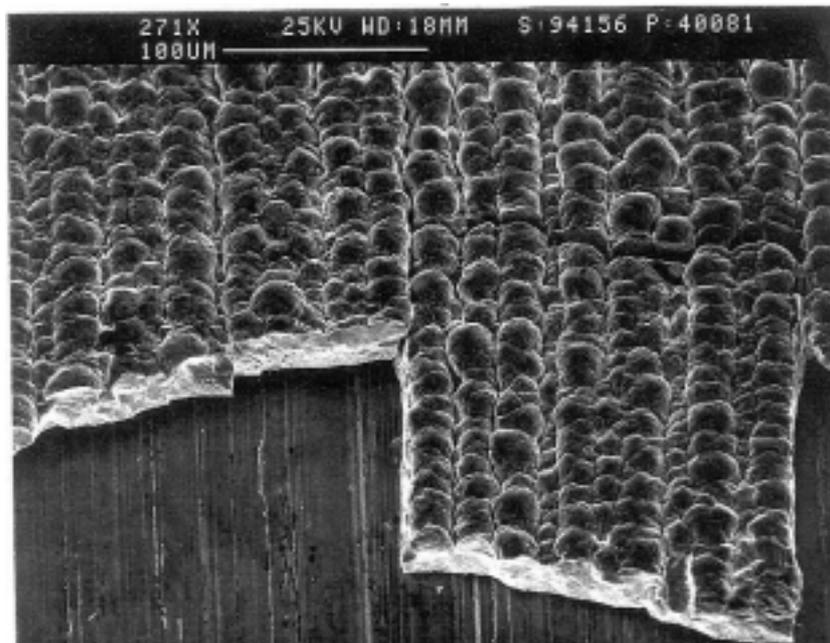


Abb.22 Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm^2 , warmbehandelt 190°C , 23h, A und B Schichtoberflächen, REM



A



B

Abb.23 Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm^2 , warmbehandelt 190°C , 23h
 A und B Schichtoberflächen, REM (B bei der Präparation abgeplatzte Schicht)

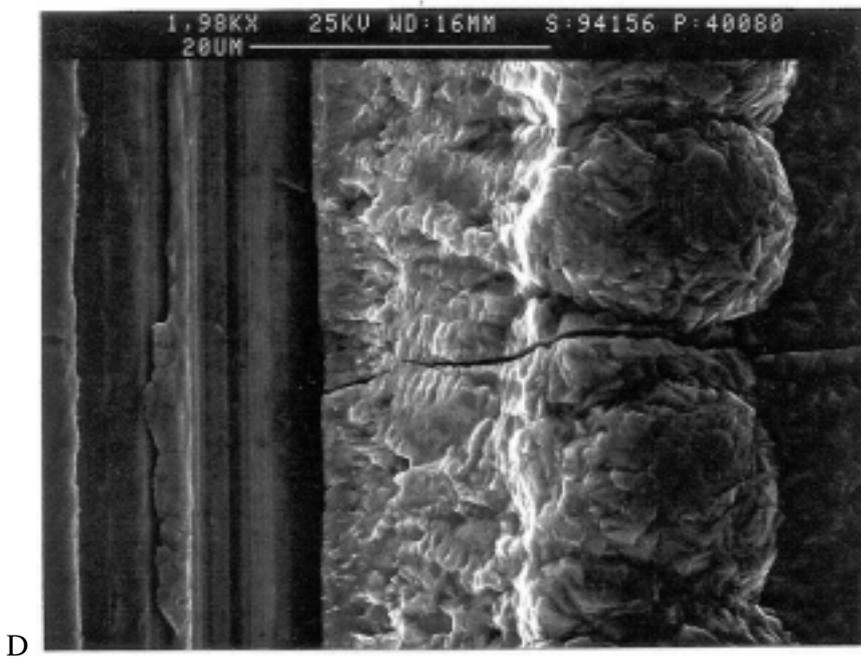
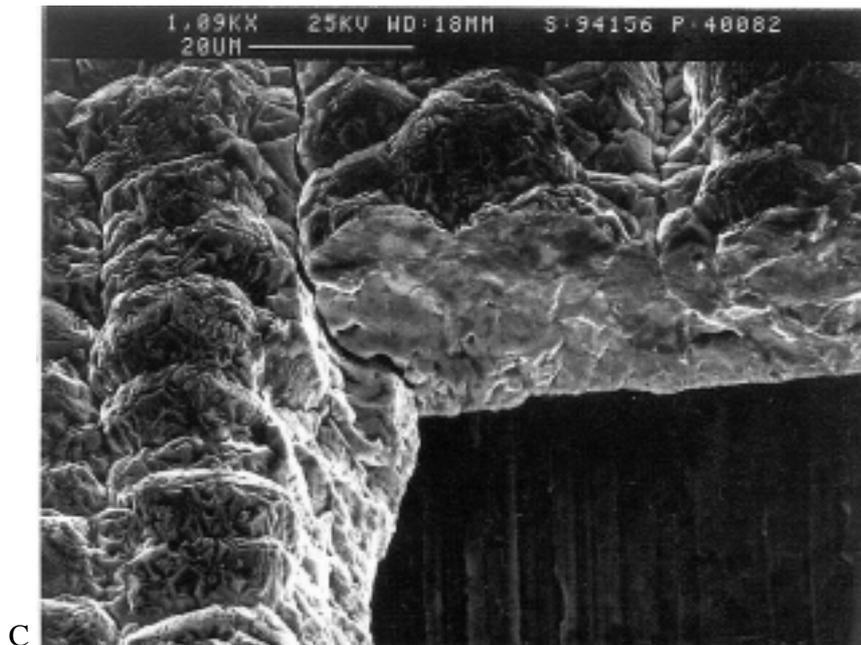


Abb.23 Zn/Ni-Schicht (CoroBan,sauer), Stromdichte $3A/dm^2$, warmbehandelt $190^{\circ}C$, 23h, C und D Schichtoberflächen, REM (bei der Präparation abgeplatzte Schichten)

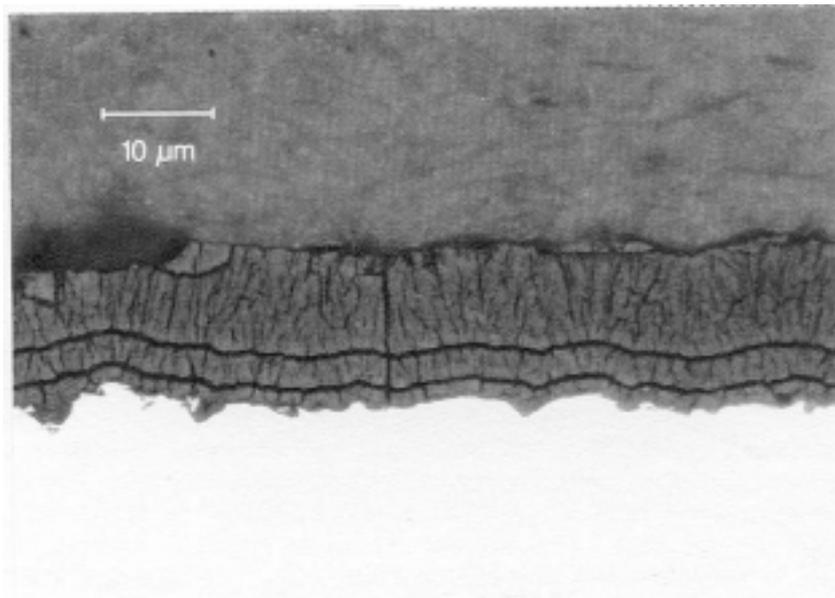


Abb.24 Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm^2 , warmbehandelt 190°C , 23h, geätzter Querschliff der Schicht, lichtoptisch

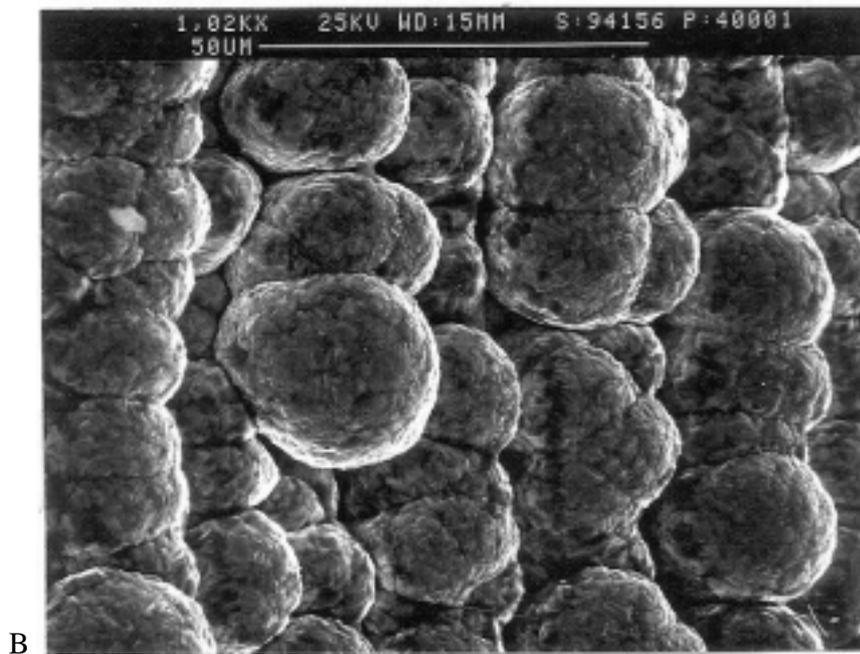
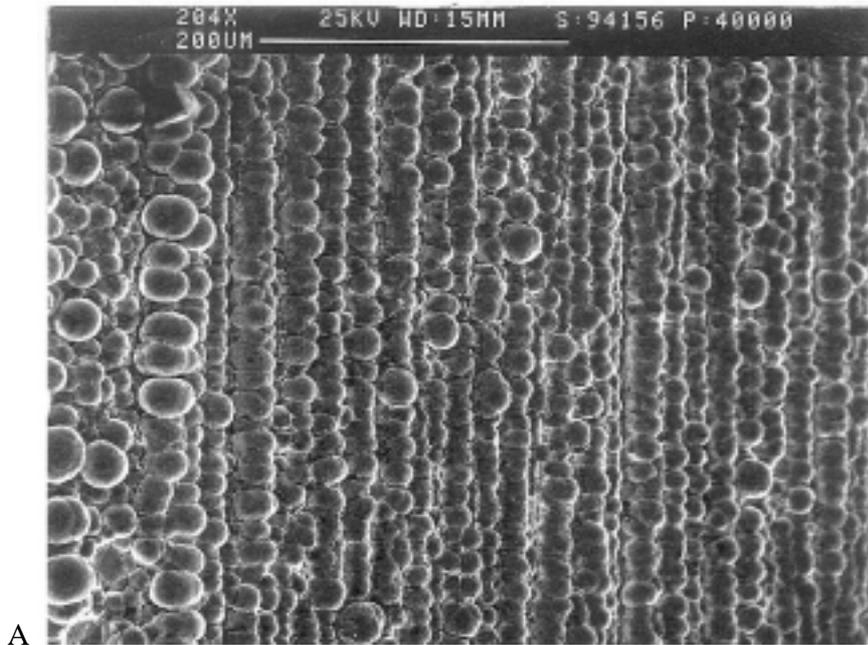


Abb.25 Zn/Ni-Schicht (CorroBan, saure), Stromdichte 3 A/dm^2 , Randbereich der Probe (geschliffene Blechoberfläche 25 RMS), A und B Schichtoberflächen, REM

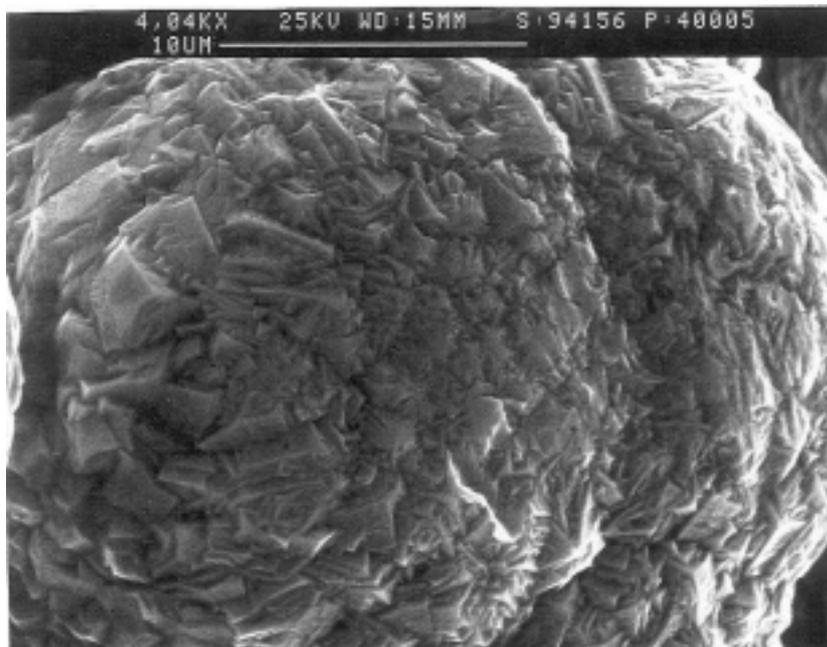


Abb.26 Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm^2 , Randbereich der Probe (geschliffene Blechoberfläche 25 RMS), Schichtoberfläche, REM

5.2.3 Zn/Ni -Schicht (alkalisch)

Der Aufbau, die Mikrostrukturen und die topographischen Spezifika der Schichten sind in den Abb.27-37 sowohl im Abscheidungszustand als auch im Zustand nach der Warmbehandlung (190°C, 23h) zusammengefaßt.

Die Topographie der Zn/Ni-Schichten des alkalischen Elektrolyts läßt bei einer mittleren Stromdichte ($3\text{A}/\text{dm}^2$) und einer leichten Kathodenbewegung von 1,5-2m/min im Abscheidungszustand wahllos angeordnete, in ihrer Größe unterschiedliche knötchenartige Körner mit vereinzelt Mikrospalten erkennen (Abb.27A, B, 28).

Der Schichtaufbau ist sehr fein strukturiert und läßt wenige, senkrechte Mikrospalte sichtbar werden (Abb.29A), die aber nur vereinzelt bis zur Basisoberfläche durchgehen (Abb.29B, 30A). Die Struktur der verformungsfreien Bruchfläche (Abb.30B) erscheint dagegen etwas grober mit Andeutungen kolumnarer Körner.

Nach der Warmbehandlung verlieren die Kornflächen selbst etwas an Schärfe, bleiben aber sichtbar (Abb.31A, B). Sie gehen sogar deutlich in die Tiefe und bilden breite Mikrospalten (Abb.32).

Im Schichtaufbau ist eine Zunahme an Mikrorissen erkennbar (Abb.33A). Die REM-Aufnahmen der Abb.33B, 34A, B lassen in den Mikrorissen deutliche Auskristallisierungen entlang der Risse sichtbar werden, die auf reine Zinkkristalle zurückzuführen sind. Die Abb.35A,B,C zeigen solche elementaren Zinkausscheidungen entlang von Rissen auf der Rückseite einer abgelösten Zn/Ni-Folie, nachträglich warmbehandelt 190°C, 23h.

Der Einfluß der Basisoberfläche auf die Struktur und Topographie der Zn/Ni-Schicht wird aus den Abb.36A,B sowie 37 deutlich. Auch hier dient die auf 25 RMS geschliffene Basisoberfläche der Stahlprobe zu orientierter Kristallisation der Körner entlang der Schleifriefen (Abb.36A,B) und damit zu einer Quasi-Nachbildung des Basisprofils. Auch hier zeigt sich ein gewisser Mangel an Einebnungsfähigkeit des alkalischen Elektrolyts. Im Vergleich zur Abscheidung des sauren Elektrolyts aber (Abb.25A,B) kann eine gewisse Egalisierung der Konturen festgestellt werden.

Die Abb.36B und 37 lassen die feinere Struktur der Zn/Ni-Schicht (alkalisch) auch im Randbereich (Bereich höherer Stromdichte) erkennen. Die Kristallite auf den Kornoberflächen sind deutlich sichtbar (Abb.37).

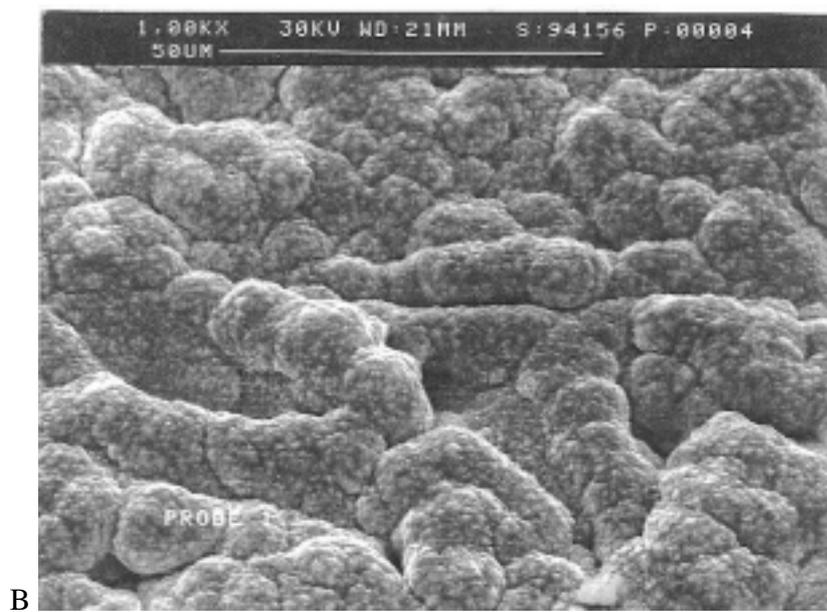
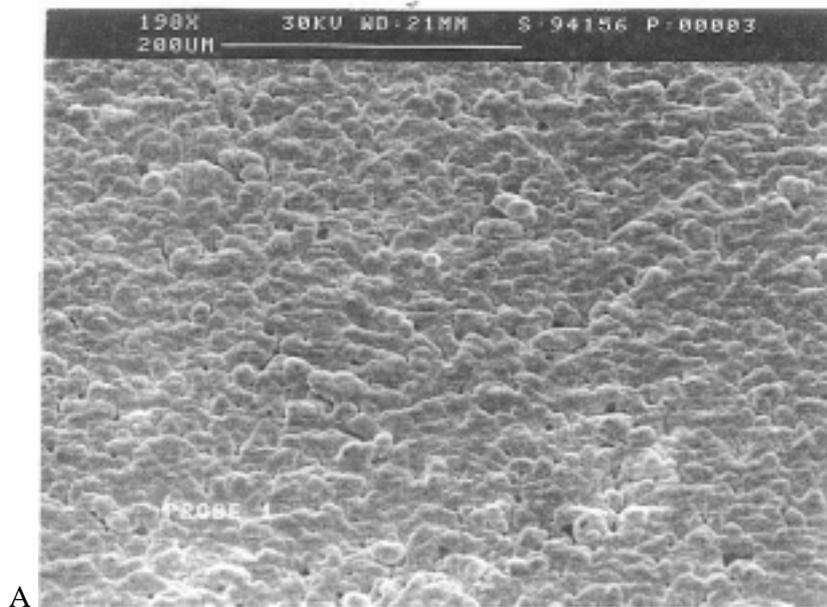


Abb.27 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 ,
A und B Schichtoberflächen, REM

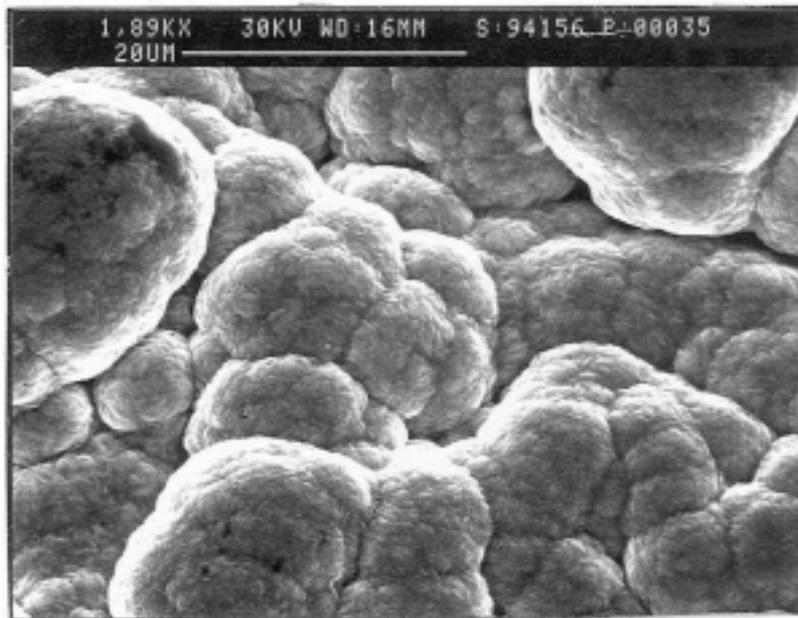
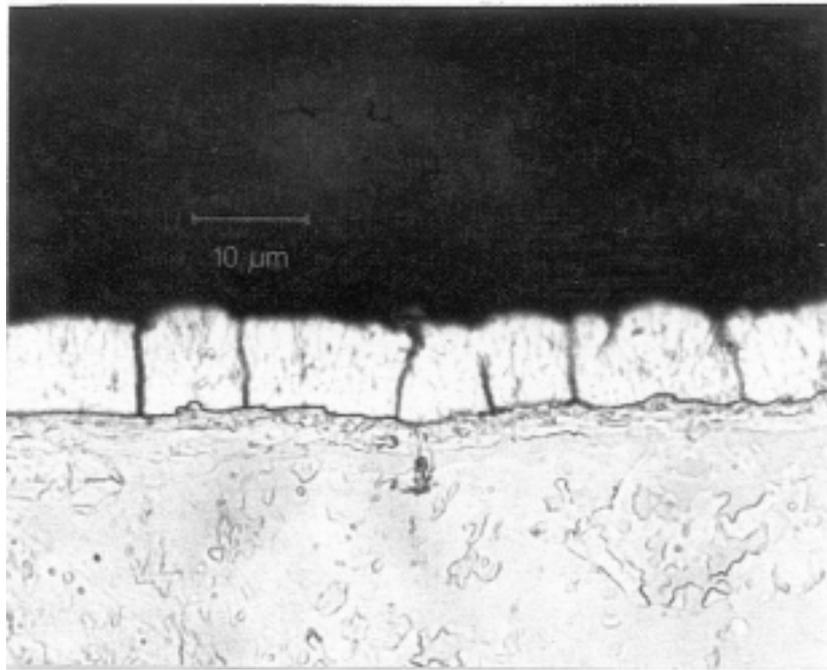
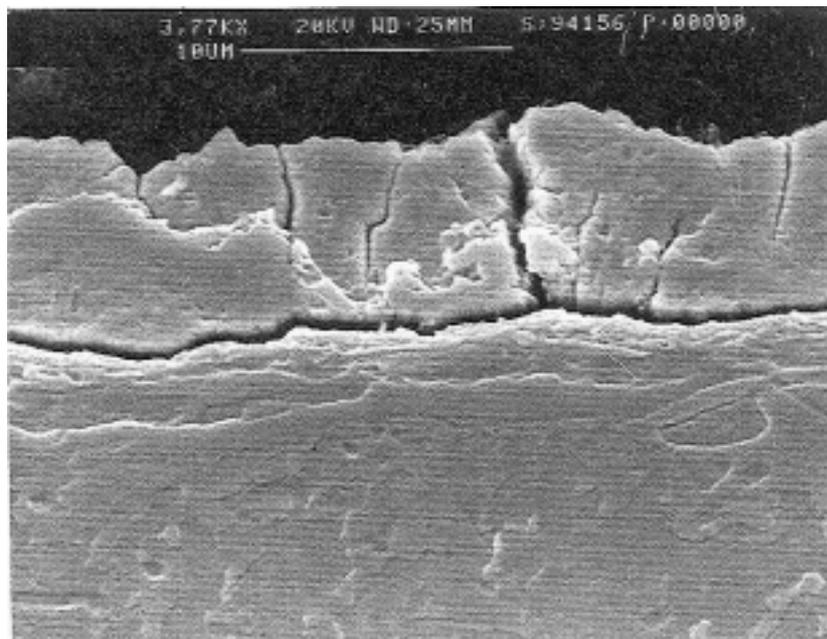


Abb.28 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 , Schichtoberfläche, REM



A



B

Abb.29 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 , geätzte Querschliffe, A lichtoptisch, B REM

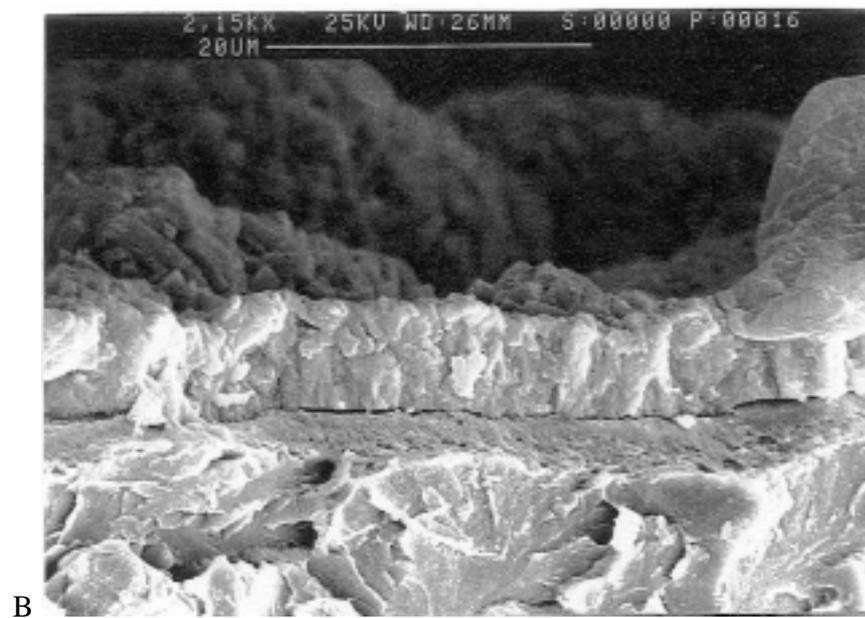
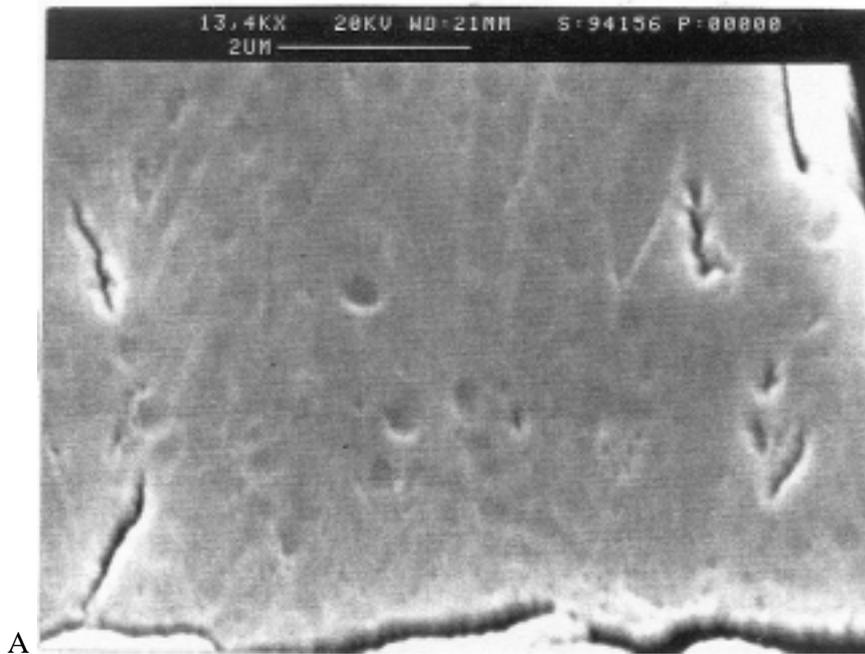


Abb.30 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 , A geätzter Querschliff, REM, B verformungsfreie Bruchfläche der Schicht, REM (Kerbschlagbiegeversuch bei -173°C)

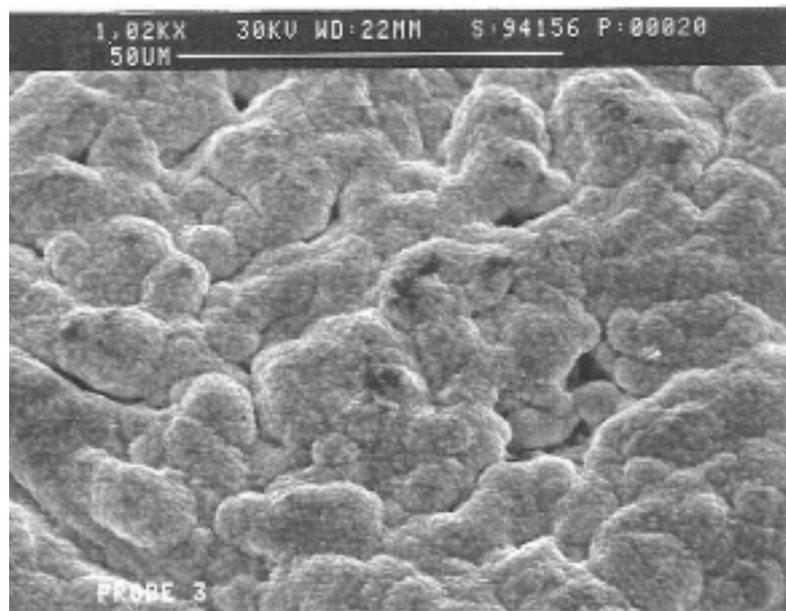
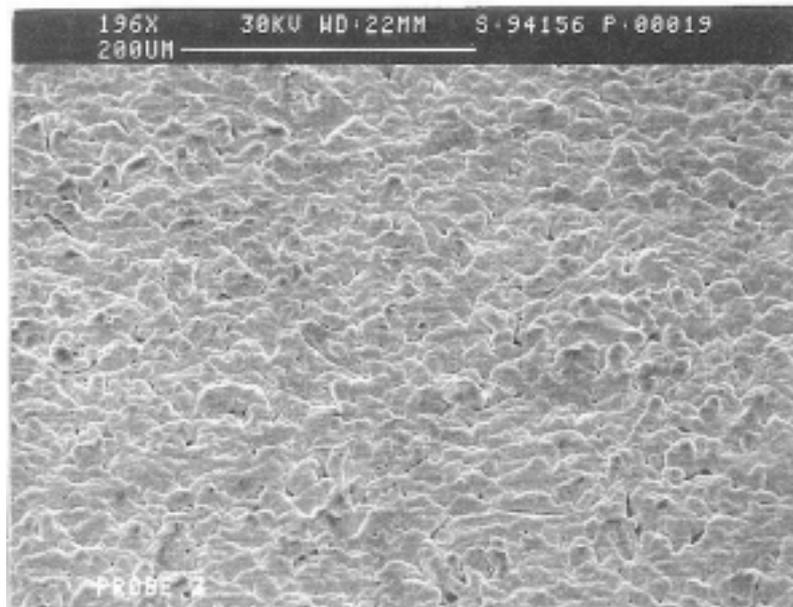


Abb.31 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm², warmbehandelt 190°C, 23h, A und B Schichtoberflächen, REM

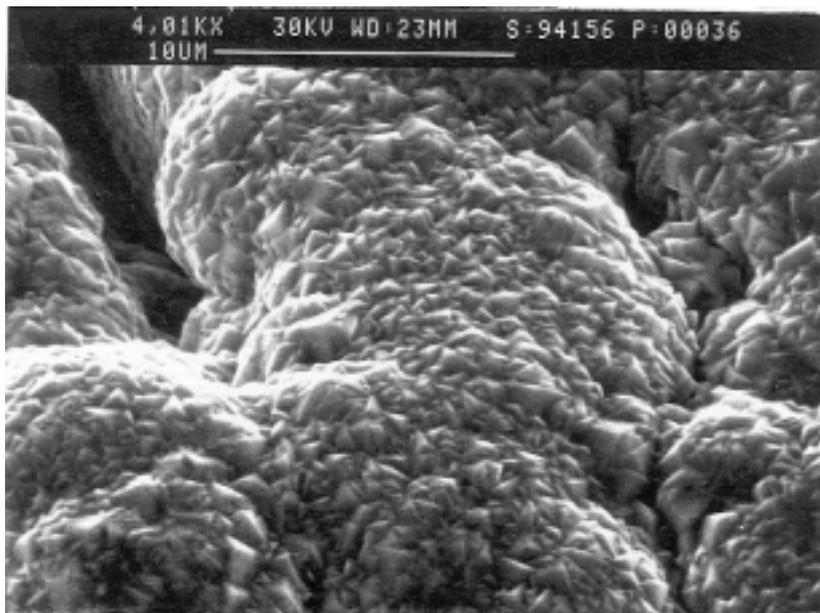


Abb.32 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 ,
warmbehandelt
190°C, 23h, Schichtoberfläche, REM

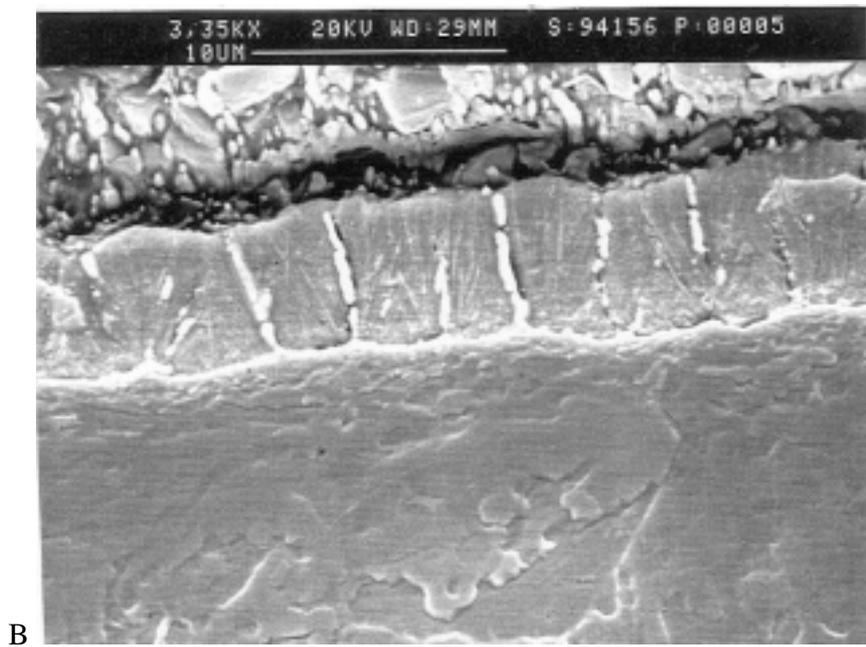
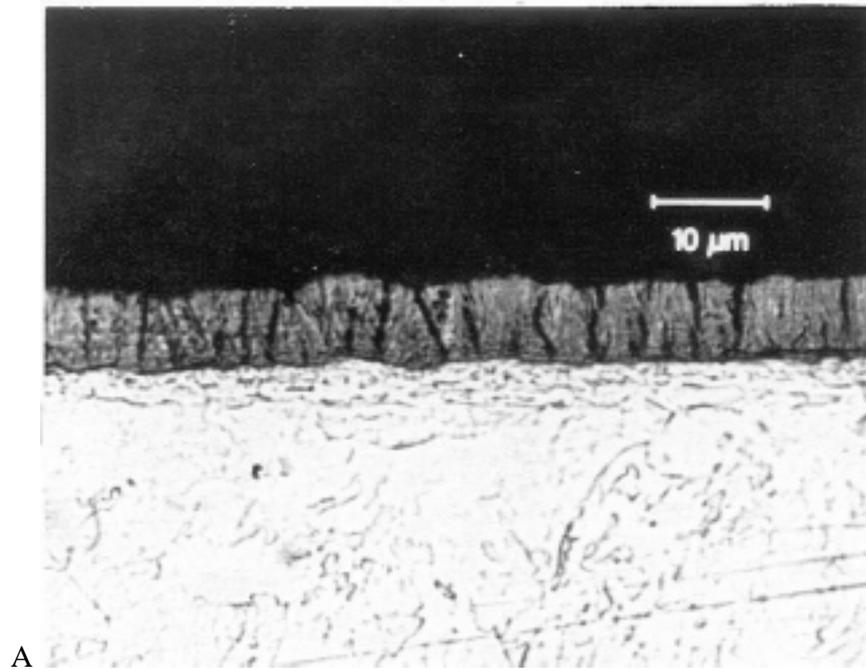


Abb.33 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 , warmbehandelt 190°C , 23h, geätzte Querschliffe der Schicht, A lichtoptisch, B REM

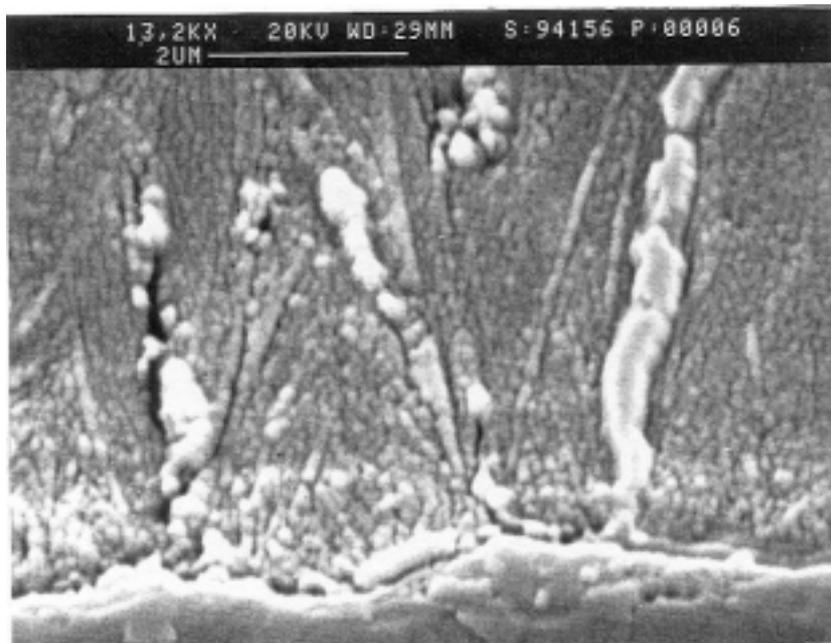
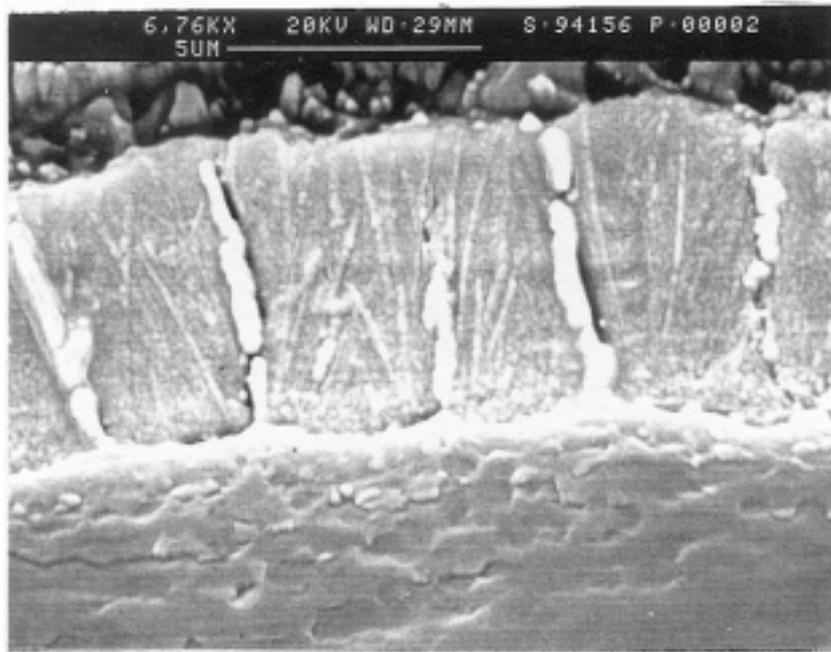


Abb.34 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 , warmbehandelt 190°C , 23h, geätzte Querschliffe der Schicht, A und B REM

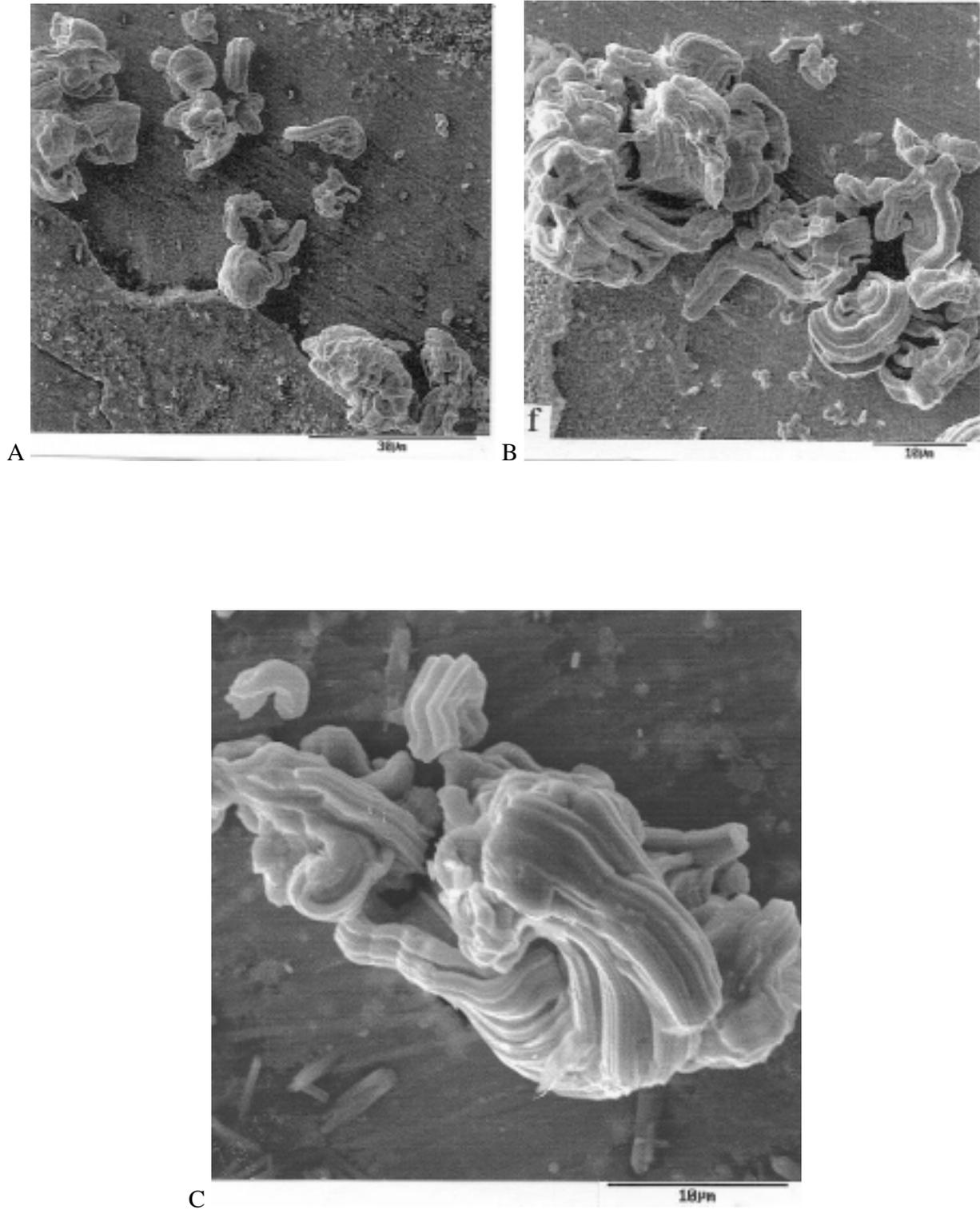
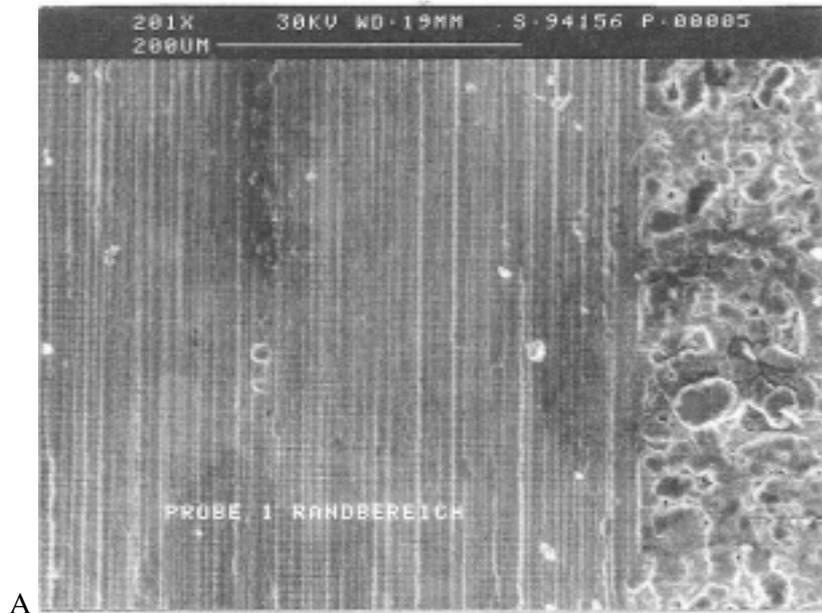
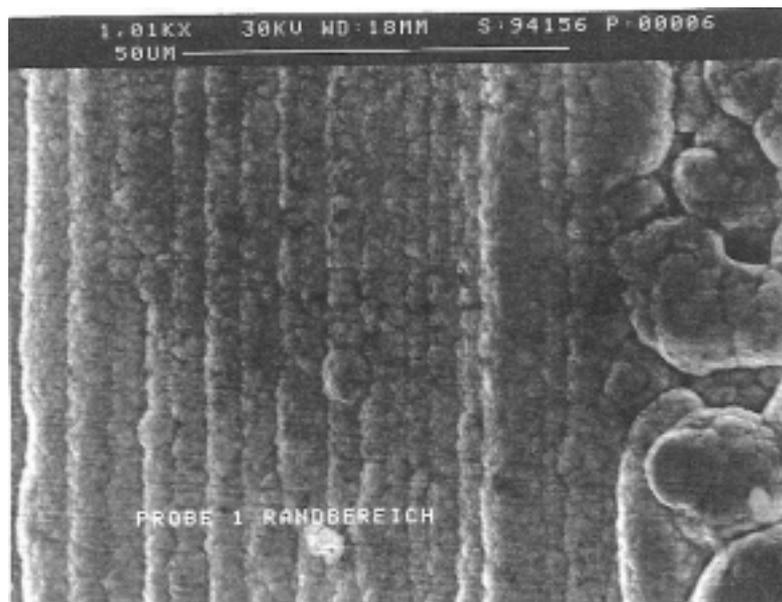


Abb.35 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 , abgelöste Zn/Ni-Folien, nachträglich warmbehandelt 190°C , 23h, A, B, C Rückseiten der Folien mit elementaren Zn-Ausscheidungen, REM



A



B

Abb.36 Zn/Ni-Schicht (Reflectalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 , Randbereich der Probe (geschliffene Blechoberfläche 25 RMS), A und B Schichtoberflächen, REM

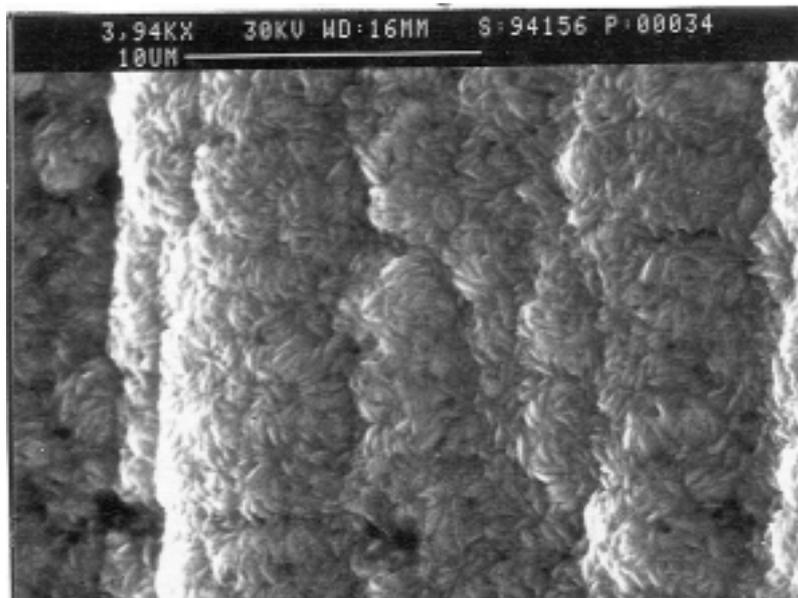


Abb.37 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm^2 , Randbereich der Probe (geschliffene Blechoberfläche 25 RMS), Schichtoberfläche, REM

5.2.4 Bruchflächenanalyse

Die Bruchfläche der Zn/Ni (alkalisch) beschichteten Probe ohne Nickelzwichenschicht, warmbehandelt 190°C, 23h (Test Nr.14 Tab.7), ist in der Übersichtsaufnahme der Abb. 38 zu sehen. Auf dieser Aufnahme sind deutlich die Bruchbahnen zu erkennen, die sich im Bruchausgangsbereich vereinigen. In den Abb.39A und B läßt sich der Bruchausgangsbereich sowie der spröde interkristalline Bruchtyp erkennen. Abb.40 verdeutlicht die aufgeweiteten Korngrenzen, die den wasserstoffinduzierten Sprödbbruch kennzeichnen. Dieser setzt sich dann in Abb.40B als duktiler Restbruch fort. Die Anschliffe des Bruchausgangsbereichs der Abb. 41 A und B veranschaulichen dies.

Ähnliche Belege finden sich für die Zn/N (alkalisch) beschichtete Probe ohne Ni-Zwichenschicht, nicht warmbehandelt (Test Nr.2, Tab.7). Auch hier ist der interkristalline Sprödbbruch im Bruchausgangsbereich in den Abb.42, 43, 44 deutlich erkennbar.

Die Abb.45A,B für die Zn/Ni (sauer) beschichtete (ca 40µm) warmbehandelte Probe (Test Nr.1, Tab.6) zeigen interkristallinen Sprödbbruch mit duktilen Gewaltbruchanteilen.

Die Bruchflächenaufnahmen der Zn/Ni (alkalisch) beschichteten warmbehandelten Probe mit Nickelsulfamatzwichenschicht (Test Nr.20, Tab.7) zeigen zwar auch im Bruchausgangsbereich (Abb.47A und 47B) Merkmale eines interkristallinen Sprödbbruches. Jedoch lassen die Aufnahmen der Abb.46, 48A im Bruchausgangsbereich der Kerbe (dunkler Fleck) Fehler erkennen, die auch zu einer fehlerhaften Beschichtung an dieser Stelle (Abb.48B und 48C) führen. Die Anschliffe des Bruchausgangsbereiches in den Abb.49A und 49B deuten eher auf einen duktilen Gewaltbruch hin (siehe Riß sowie unregelmäßige Bruchkontur).

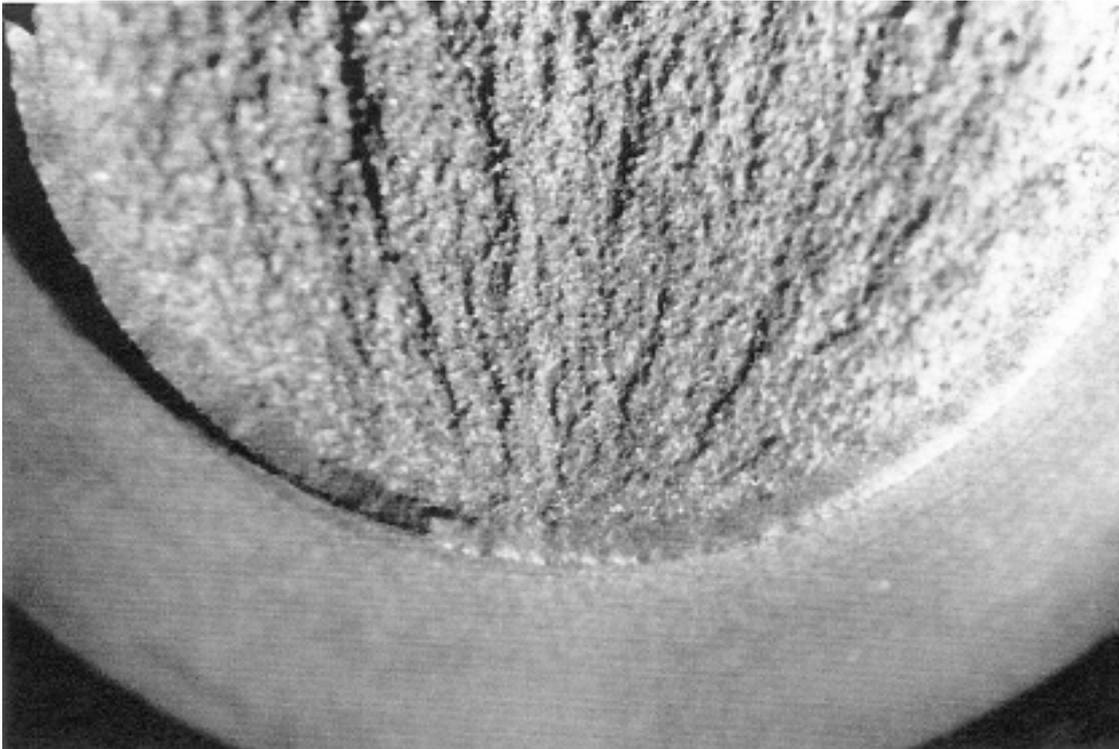


Abb.38 Kerbzugstab Zn/Ni (alkalisch) beschichtet ohne Ni-Zwischenschicht, warmbehandelt 190°C, 23h (Test Nr.14, Tab.7), Übersichtsaufnahme der Kerb- und Bruchfläche

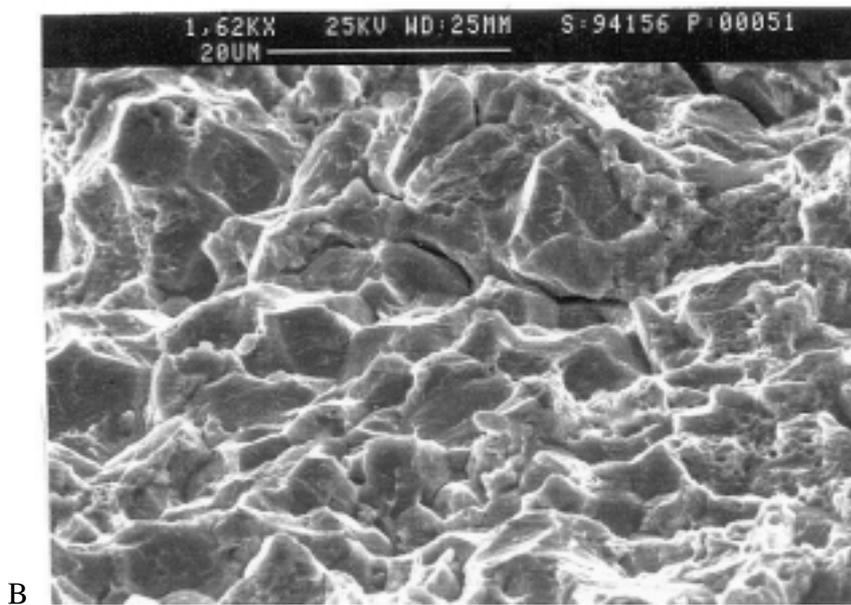
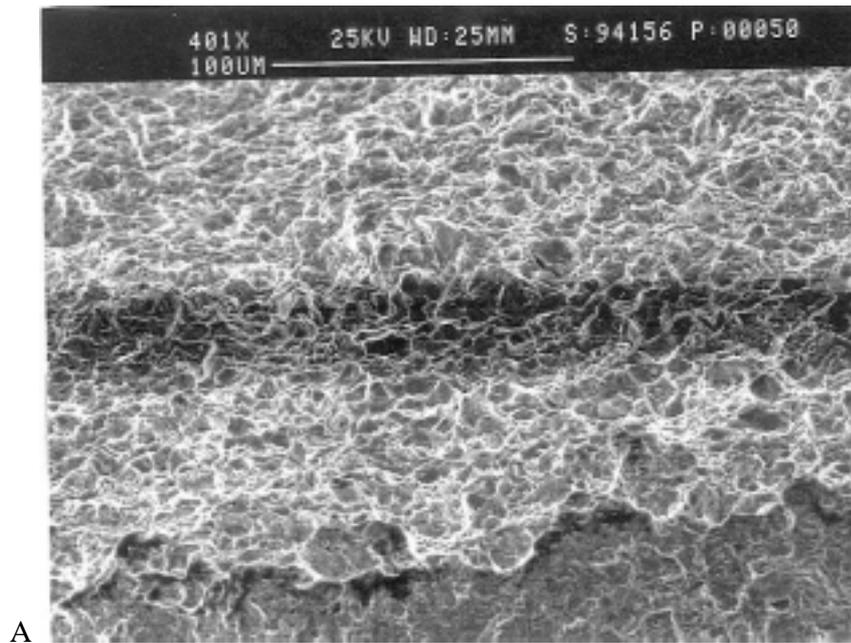


Abb.39 Kerbzugstab Zn/Ni (alkalisch) beschichtet wie Abb.38,
A Bruchausgangsbereich , REM
B interkristalline Bruchfläche, REM

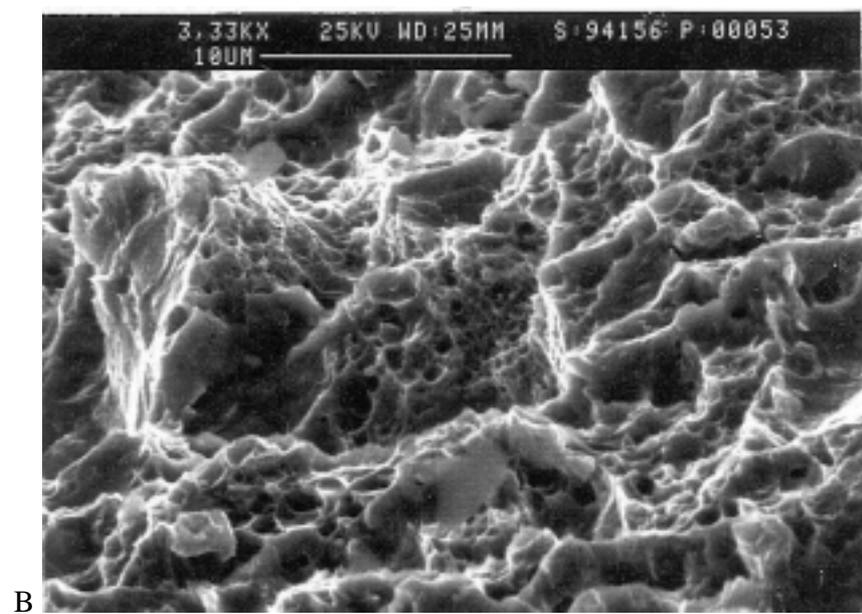
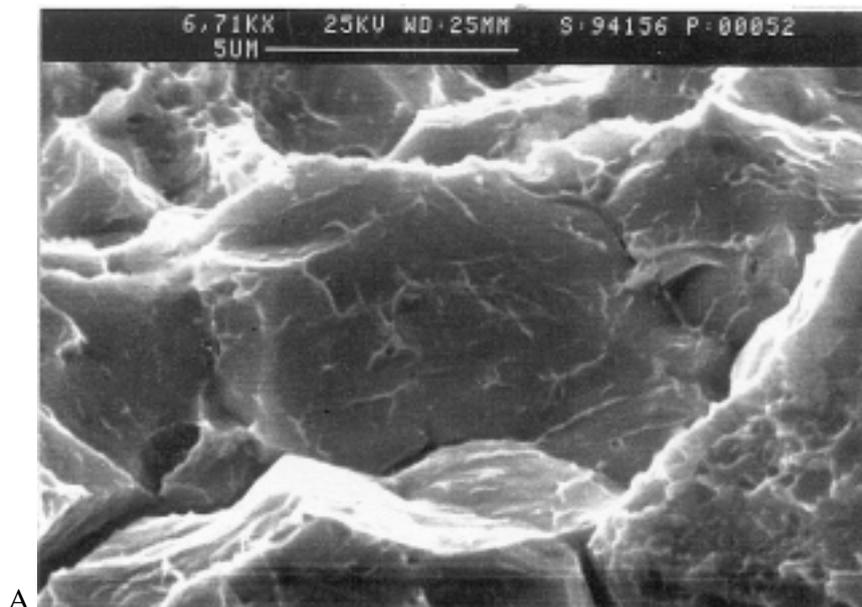


Abb.40 Vergrößerungen aus Abb.39,
A Spröbruchfläche, REM, interkristalliner Bruch mit aufgeweiteten Korngrenzen
B Bruchfläche des duktilen Gewaltbruchs, REM

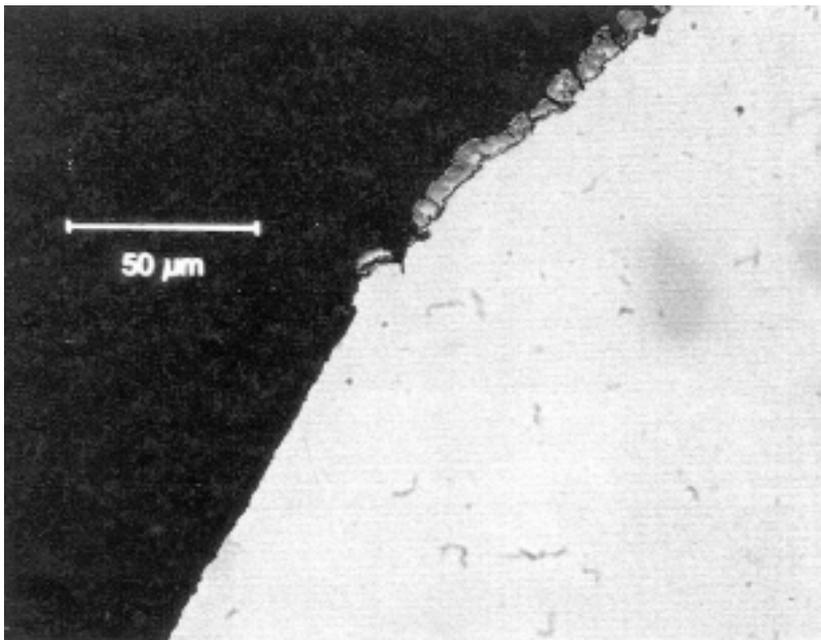
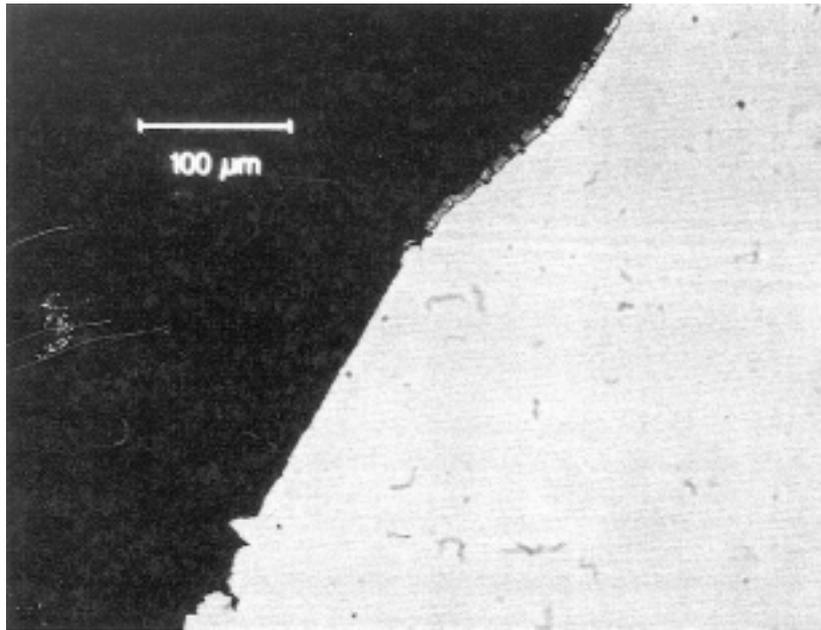


Abb.41 Anschliffe des Bruchausgangsbereichs der Abb.38, lichtoptisch,
A interkristalliner Bruchausgang mit anschliessendem duktilen Gewaltbruch,
B Vergrößerung des Anschliffs der Abb.41A

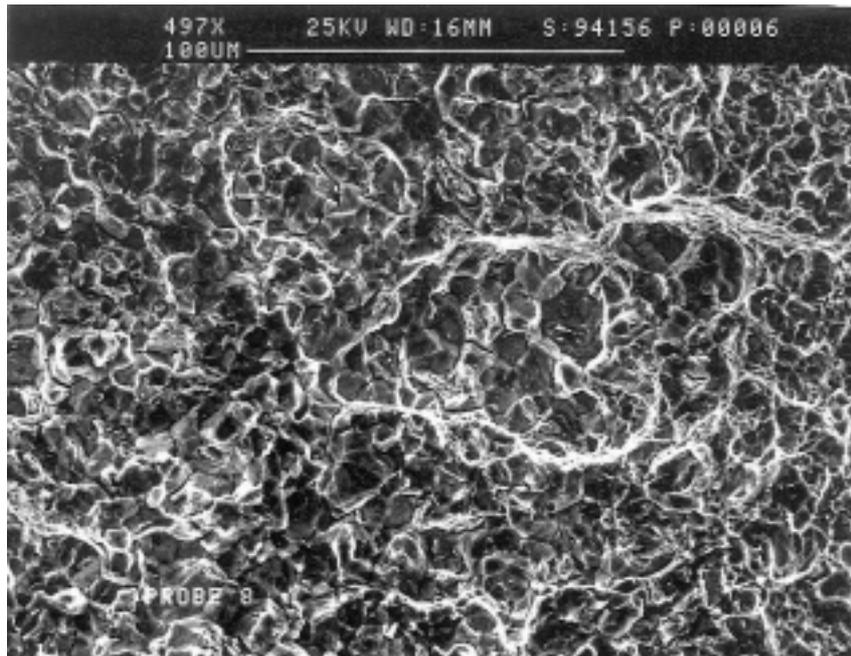


Abb.42 Kerbzugstab Zn/Ni (alkalisch) beschichtet ohne Ni-Zwischenschicht, nicht warmbehandelt (Test Nr.2, Tab.7), Bruchfläche im Bruchausgangsbereiches, REM

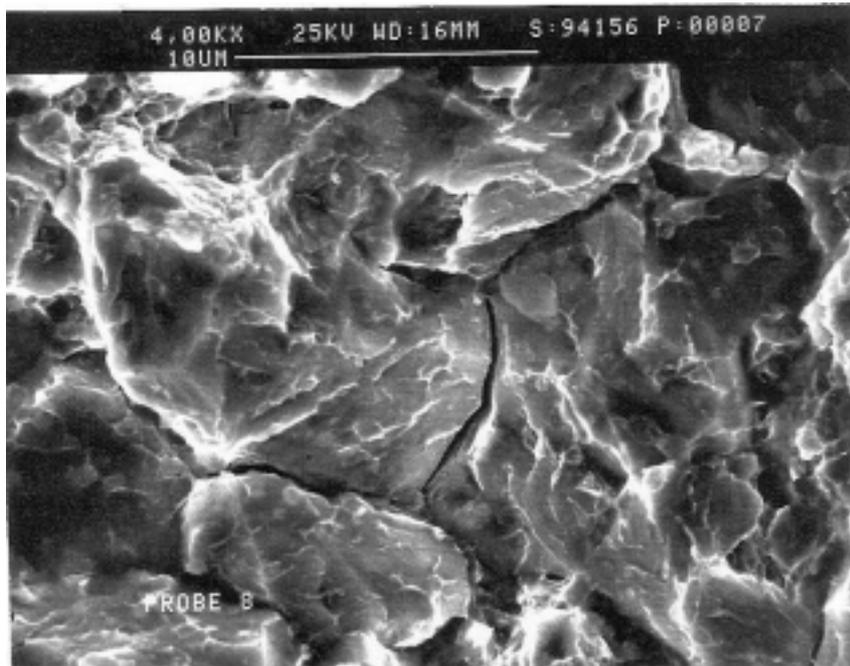


Abb.43 Vergrößerung der Bruchfläche aus Abb.42
interkristalliner Bruch mit aufgeweiteten Korngrenzen, REM

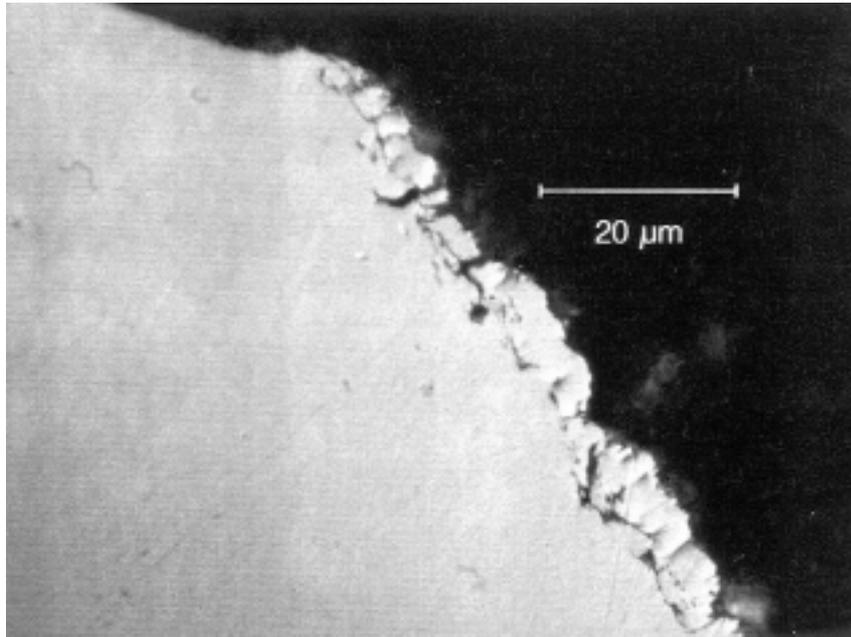
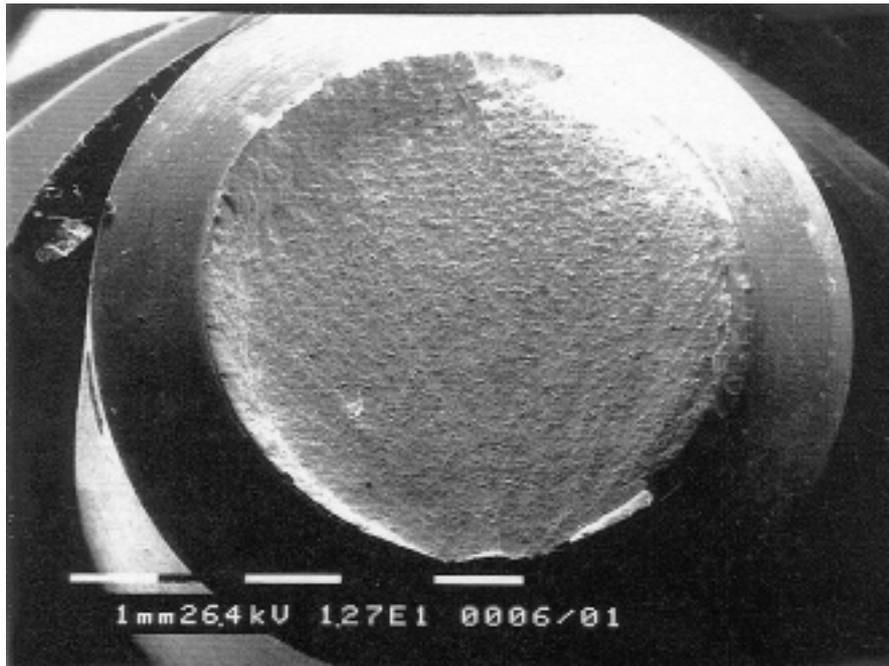
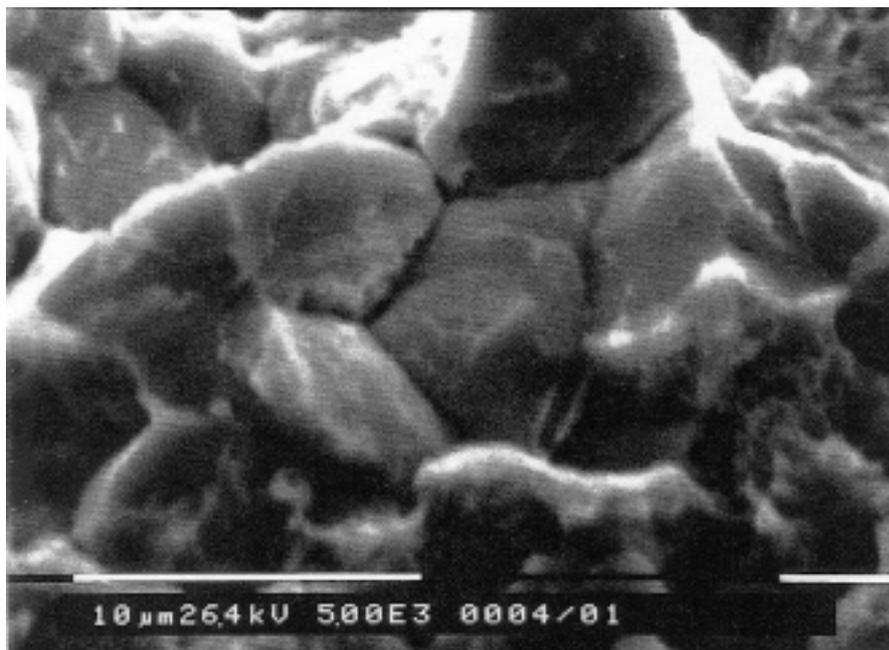


Abb.44 Anschliff des Bruchausgangsbereichs der Abb.42, Gewaltbruch, lichtoptisch



A



B

Abb.45 Kerbzugstab Zn/Ni (sauer) beschichtet ca 40 μm, warmbehandelt 190°C, 23h (Test Nr.1, Tab. 6), A Übersichtsaufnahme der Bruchfläche, B interkristalline Bruchfläche im Bruchausgangsbereich, REM

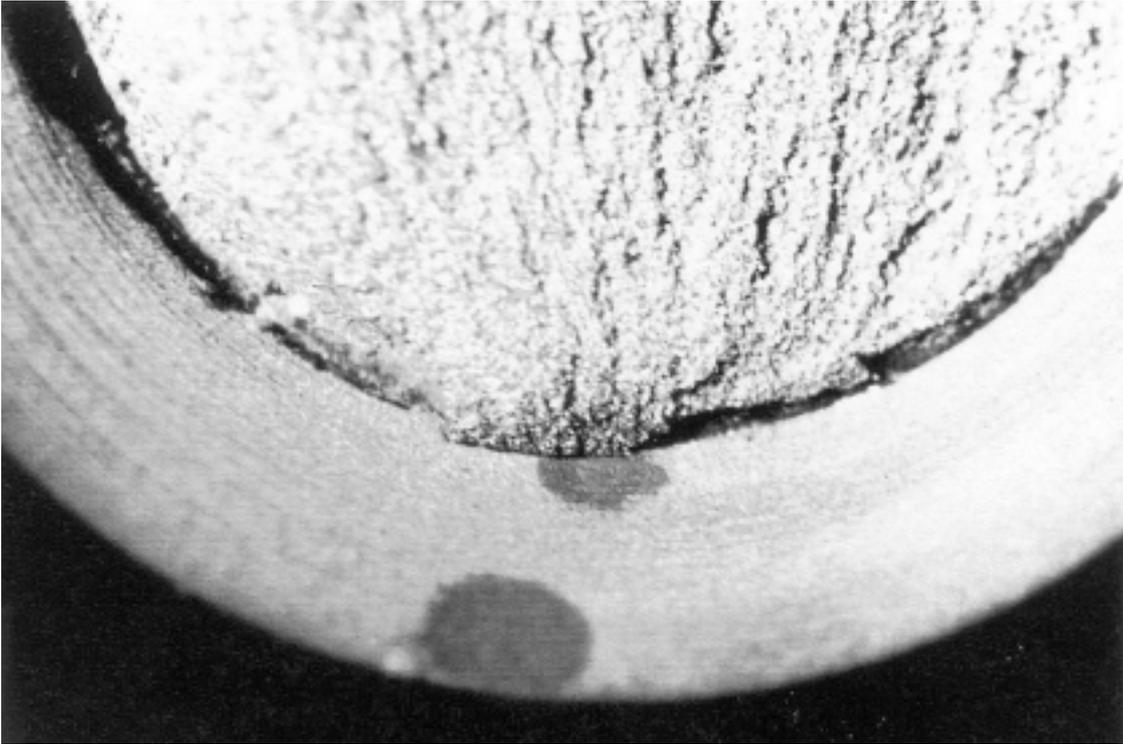


Abb.46 Kerbzugstab Zn/Ni (alkalisch) beschichtet, mit Ni-Sulfamat-Zwischenschicht, warmbehandelt 190°C, 23h (Test Nr.20, Tab.7),
Übersichtsaufnahme der Kerb- und Bruchfläche mit dunklem Fleck

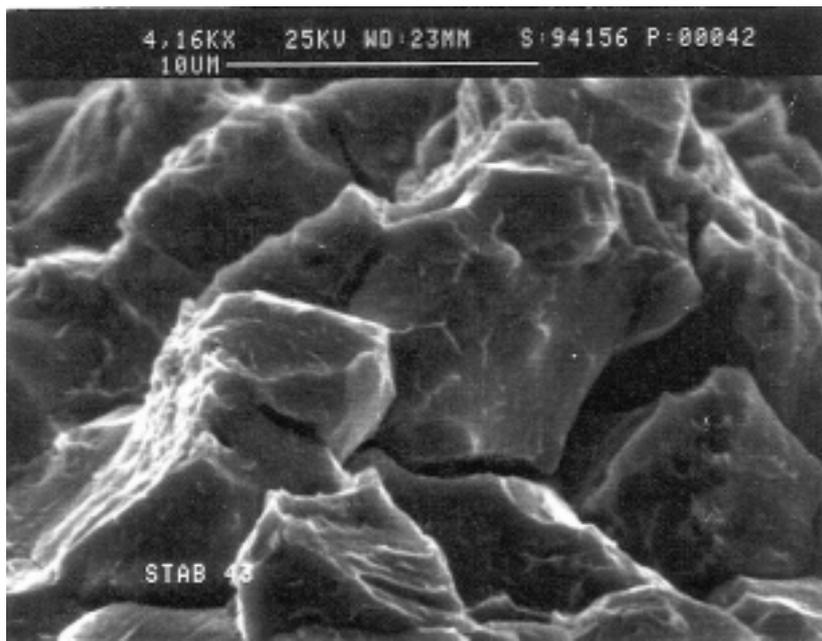
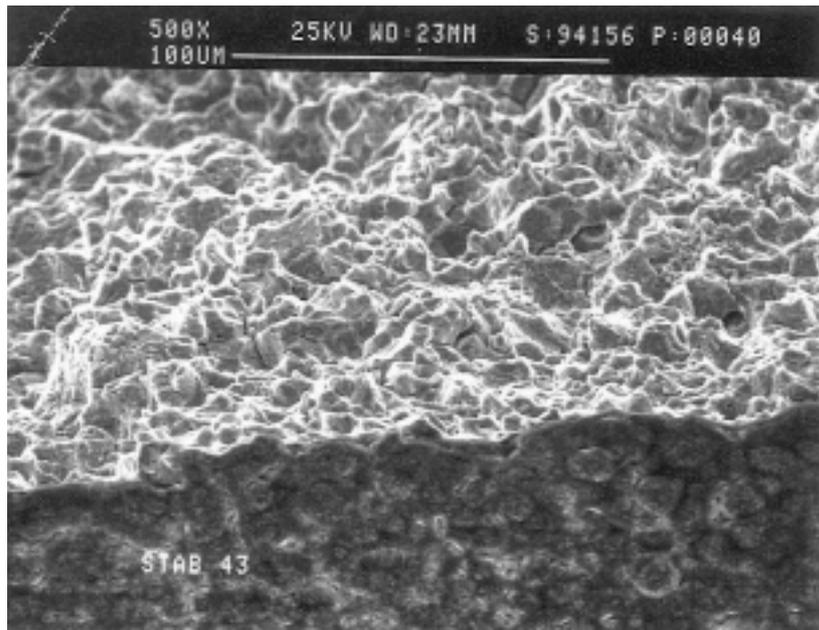
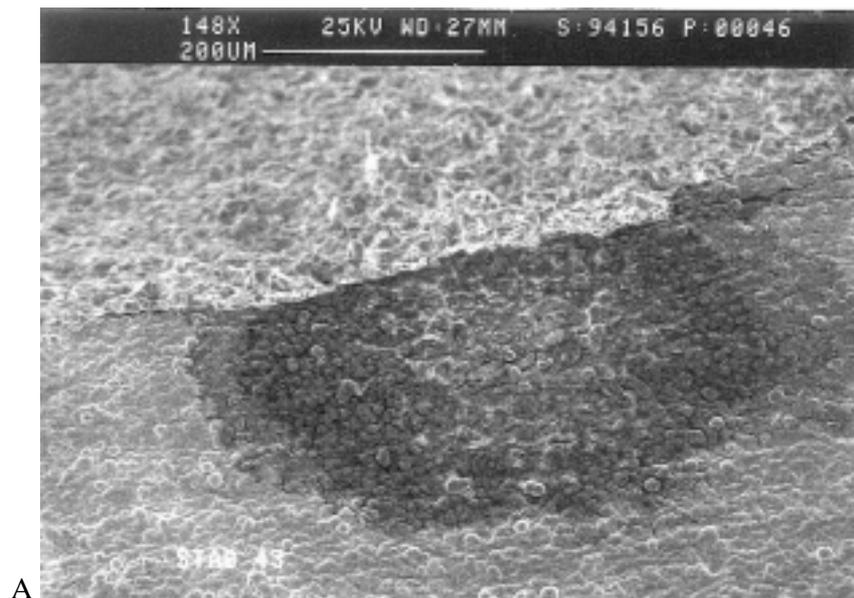
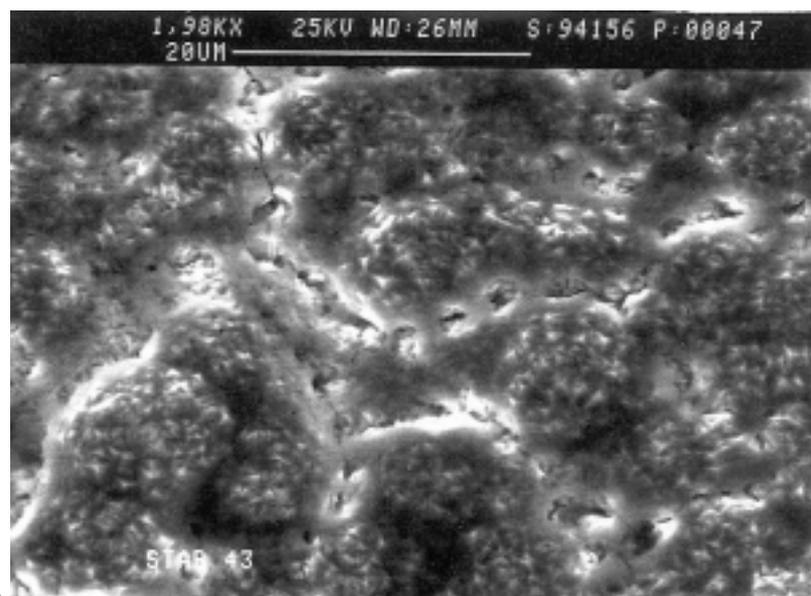


Abb.47 Vergrößerungen aus Abb.46, REM,
A Bruchausgangsbereich , B interkristalline Bruchfläche



A



B

Abb.48 Vergrößerungen aus Abb.46, REM,
 A Bruchausgang im Kerb, dunkler Fleck auf der Kerbfläche,
 B Vergrößerung der Abb.48A, Fehler in der Beschichtung der Kerbfläche

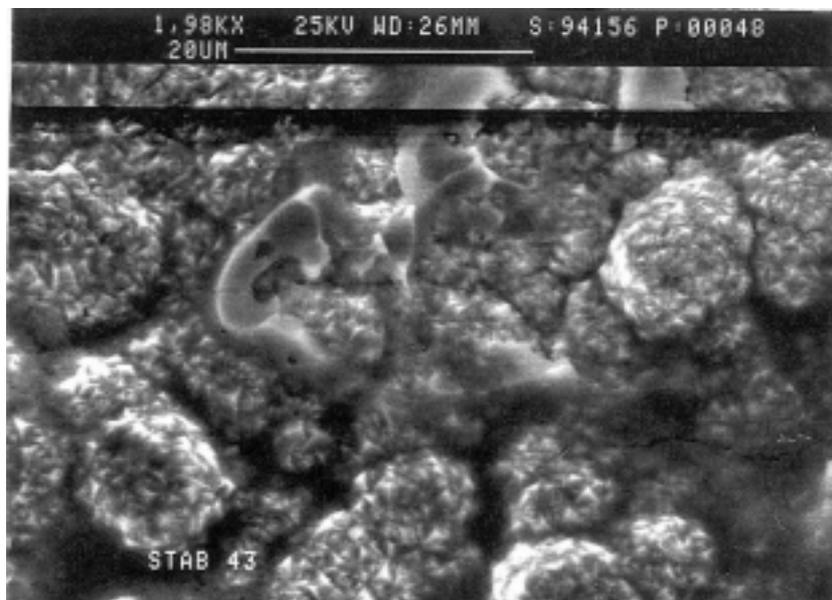


Abb.48 C Vergrößerung aus Abb.48A, REM,
weitere Fehler in der Beschichtung der Kerbfläche

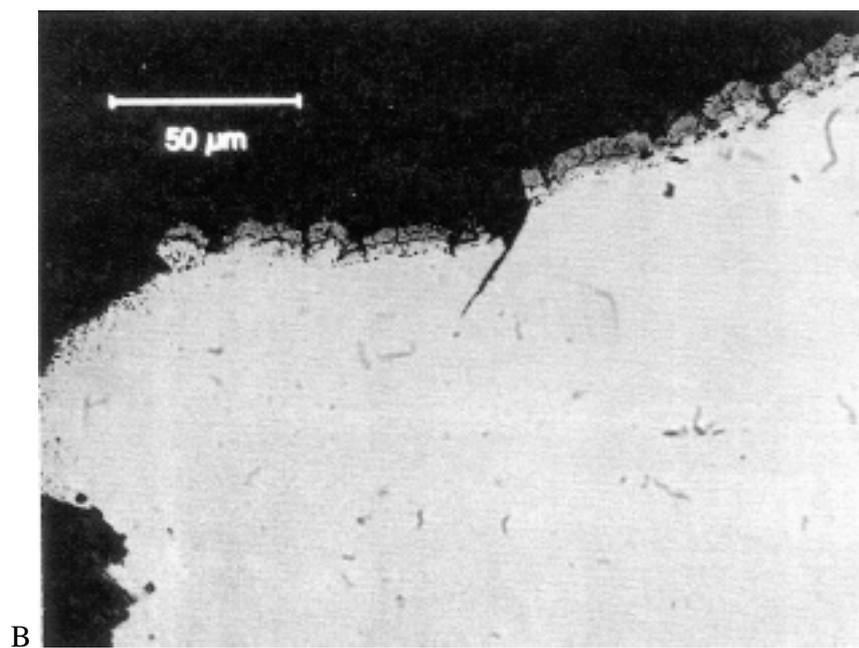
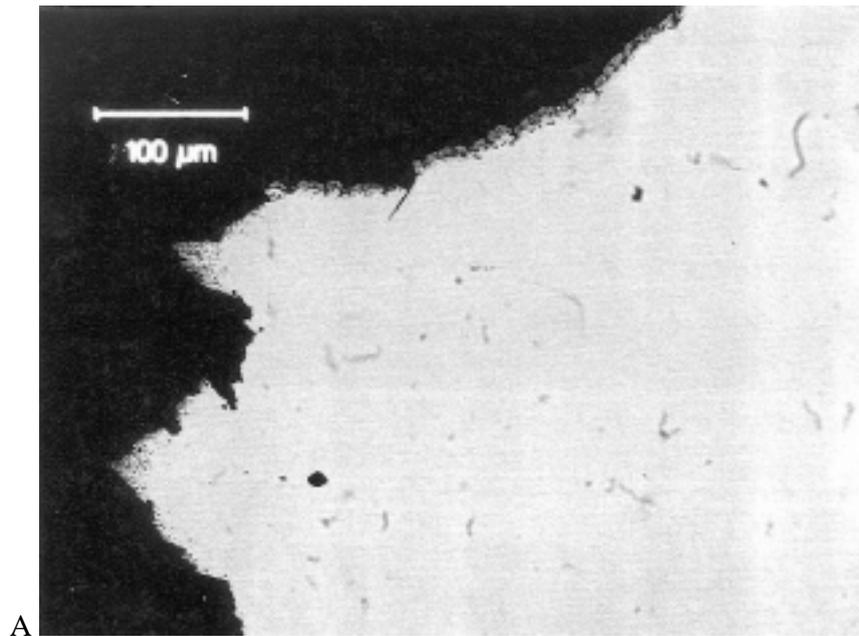


Abb.49 Anschliffe des Bruchausgangsbereichs der Abb.46, lichtoptisch,
A Riß und unregelmäßige Bruchkontur,
B Vergrößerung der Abb.49A

5.3 Nickel-Legierungsanteil in Zn/Ni-Schichten mittels EDX

Die mittels EDX (Energy Dispersiv X-Ray Analysis) in ca. 10µm dicken Zn/Ni-Legierungsschichten ermittelten Ni-Gehalte werden in den Abb.50,51 abhängig vom Abstand zur Basisoberfläche dargestellt.

Zn/Ni-Schicht (sauer)

Die Ni-Gehalte schwanken in der Zn/Ni-Schicht um 2,5% zwischen Decklage und Basisoberfläche, wobei sie zur Decklage hin abnehmen. Ihr Mittelwert- Blech -EDX_{mittel} - wird auch in Abb.62 zum Vergleich herangezogen.

Zn/Ni-Schicht (alkalisch)

Bei dieser Zn/Ni-Schicht liegt die Schwankungsbreite des Nickelgehalts zwischen Decklage und Basisoberfläche bei jeweils 0,6%, wobei die Nickelgehalte zur Decklage hin abnehmen. Diese werden ebenfalls in Abb.63 als Blech-EDX-Werte vergleichend dargestellt und lassen auch eine Unabhängigkeit von der Stromdichte erkennen.

5.4 Ergebnisse der Phasen-Analyse der Zn/Ni-Beschichtungen

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Zn/Ni-Legierung „Reflectalloy 200 Ni-J“ (alkalisch) sind im Abscheidungszustand (OB) sowie nach einer Warmbehandlung (190°C, 23h) (TB) in den Abb. 52a,b dargestellt und die Röntgenreflexlagen in Tab.9 zusammengefaßt.

Da bisher nur von 5 Zn/Ni-Verbindungen röntgenographische Daten (ASTM-Datei) vorliegen, können die vorliegenden Phasen nicht eindeutig bestimmt werden. Schwierigkeiten ergeben sich aufgrund der vielfältigen nickelarmen Zn/Ni-Verbindungen und eines relativ großen Verunreinigungsanteiles. Darüber hinaus kann auch das Vorliegen von nicht stöchiometrischen Verbindungen nicht ausgeschlossen werden.

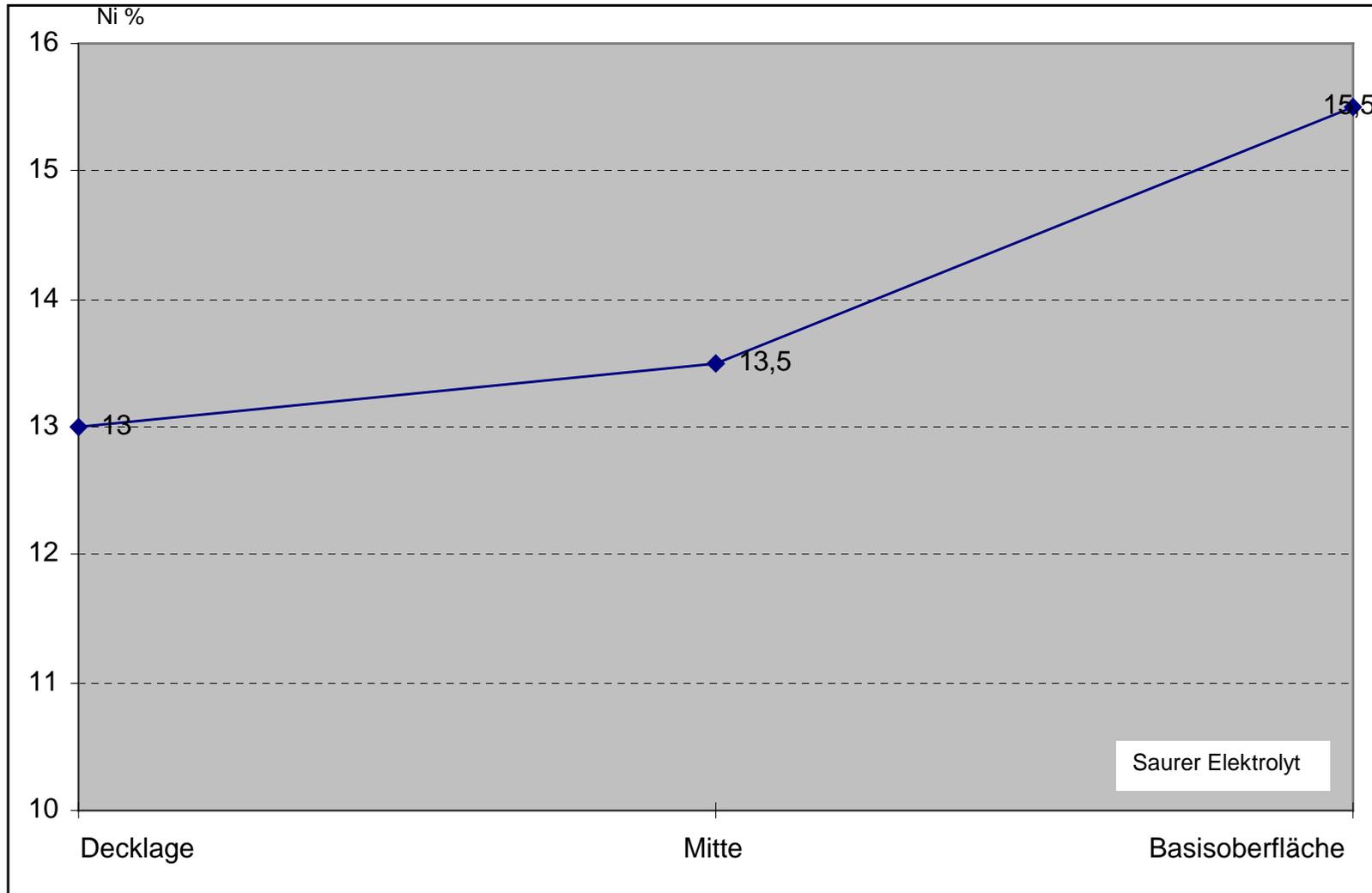


Abb.50 Ni-Gehalte (EDX) in Zn/Ni-Schicht ca 10μm (2-3 A/dm²) abhängig vom Abstand zur Basisoberfläche

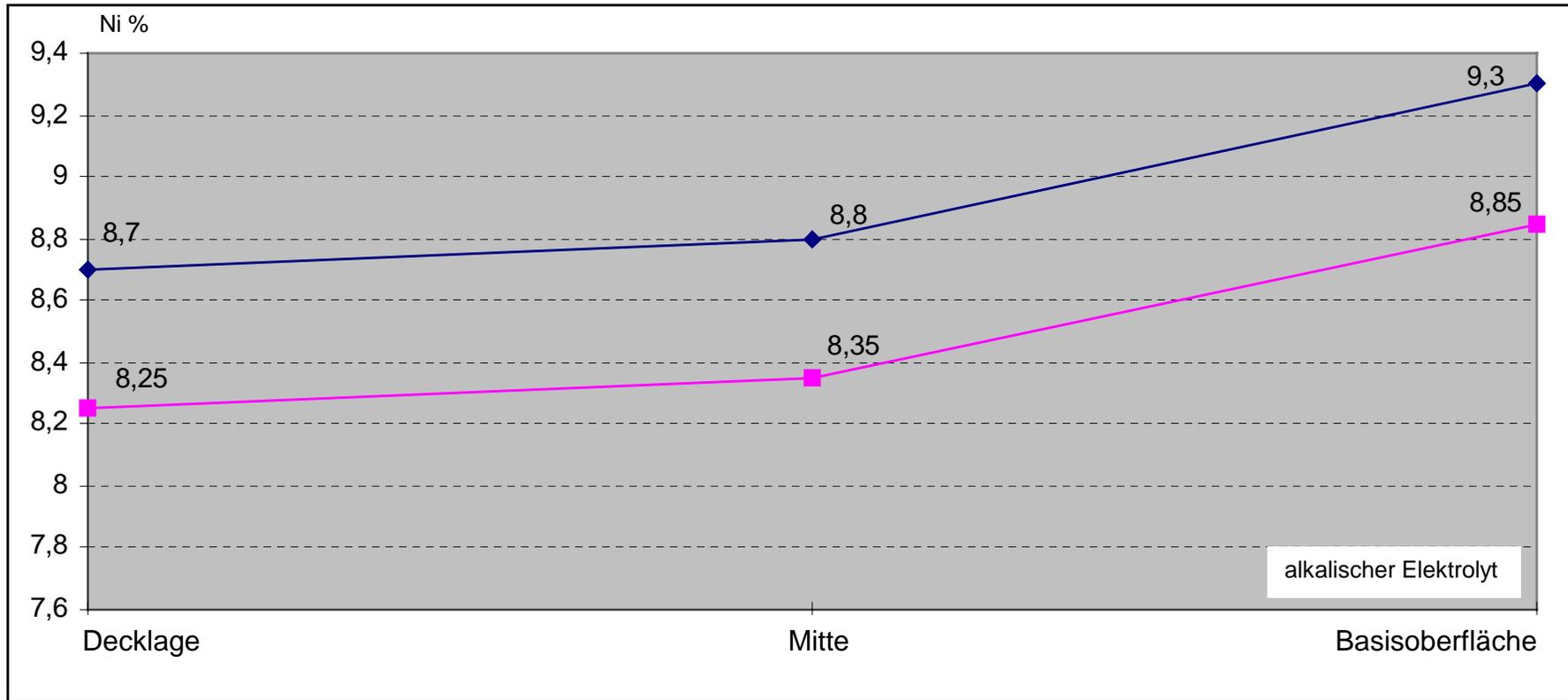


Abb.51 Nickelgehalte (EDX) in Zn/Ni-Schicht ca 10 μ m abhängig vom Abstand zur Basisoberfläche

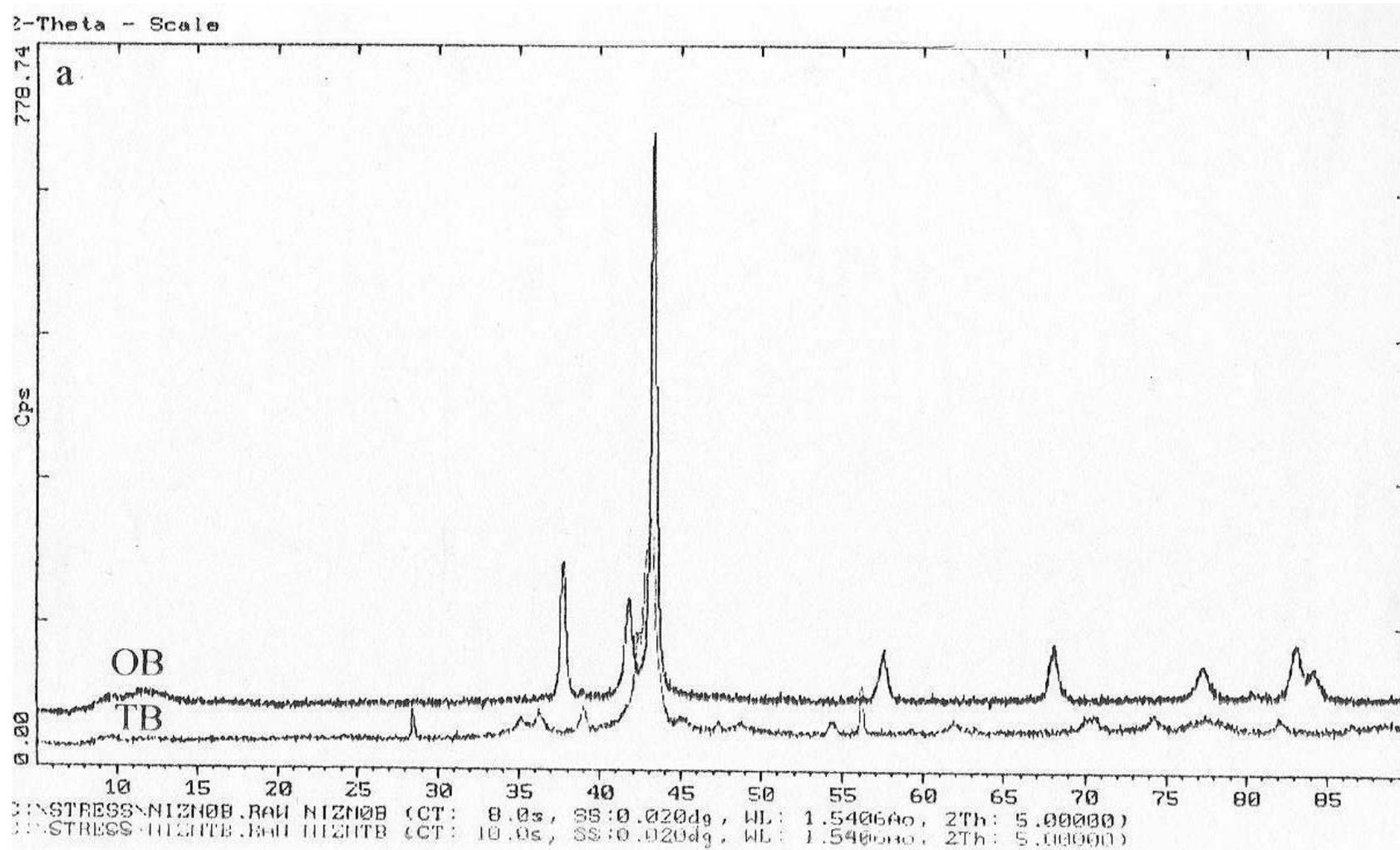


Abb.52a Röntgenbeugungsdiagramm der Zn/Ni-Schicht (alkalisch), Winkelbereich 9-90 2 θ -Grad,
 OB Abscheidungszustand, TB Warmbehandlung 190°C, 23h

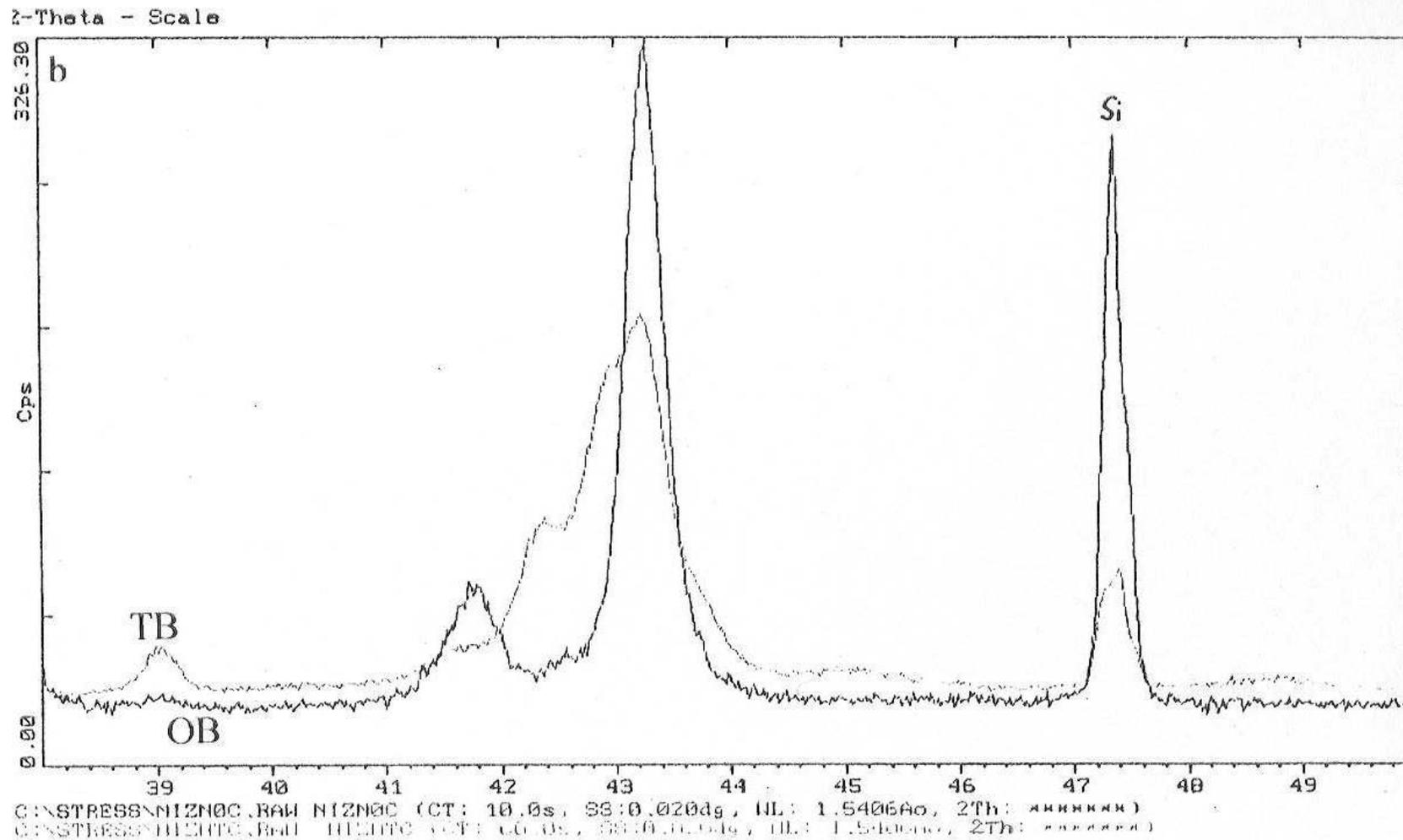


Abb.52b Röntgenbeugungsdiagramm Zn/Ni-Schicht (alkalisch), Winkelbereich 38-50 2 θ Grad
 OB Abscheidungszustand, TB Warmbehandlung 190°C, 23h

Nr.	dexp., Probe OB	NiZn	Ni ₃ Zn ₂₂	Ni ₅ Zn ₂₁	Zn	ZnO	Nr	dexp., ProbeTB.190°C
				3.41 60%				
						2.814 57%		
						2.603 44%	1	2.553 10%
					2.47 53%	2.476 100%	2	2.48 12%
1	2.380 34%		2.3 60%	2.4 40%	2.31 40%		3	2.31 15%
2	2.151 25%		2.1 100%	2.109 100%			4	2.12 70%
3	2.09 100%	2.09 100%	2.00 60%	1.908 60%	2.09 100%	1.911 3%	5	2.08 100%
		1.94 70%					6	1.94 10%
			1.86 60%	1.828 60%			7	1.87 5%
				1.758 60%	1.687 28%	1.624 32%		
4	1.600 12%	1.61 10%	1.64 30%	1.638 40%				
			1.54 30%					
			1.49 60%	1.490 80%		1.4771	8	1.50 5%
			1.45 30%	1.452 60%				
		1.38 40%	1.39 30%		1.342 25%	1.3782	9	1.338 5%
5	1.246 14%	1.25 70%			1.332 21%		10	1.275 7%
6	1.19 10%		1.36 30%	1.343 60%			11	1.230 7%
7	1.164 8%		1.33 30%	1.317 80%	1.1729 3%		12	1.175 4%
8	1.150 5%	1.145 100%	1.11 60%	1.215 100%	1.1236 7%		13	1.1242 3%
9	1.045 4%	1.04 100%	1.06, 1.09 100%	1.195 40%				
10	0.985 3%	0.995 70%	1.045 60%	1.134 60%				
11	0.925 3%		1.025 60%					

Tab.9 Röntgenreflexlagen

5.4.1 Hochtemperaturdiffraktometrie

Die Messungen werden für folgende Temperaturen durchgeführt:

Zn/Ni-Schicht (alkalisch)

A: RT, **B:** 94°C, **C:** 147°C, **D:** 191°C, **E:** RT

Zwischen Stufe B und C findet eine Phasenumwandlung statt (Abb.53). Danach liefert das Zinkgitter die wesentliche Komponente im Beugungsspektrum. Weitere Intensitätsmaxima können Eisen-Zink-Phasen zugeordnet werden. Der Zinkanteil scheint wesentlich höher als der Nickel-Anteil. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur existiert die Hochtemperaturphase weiter.

Zn/Ni-Schicht (sauer)

A: RT, **B:** 115°C, **C:** 197°C **D:** 325°C, **E:** 377-395°C, **F:** 399°C, **G:** RT

Bereits für die Temperaturstufe B ist eine Veränderung in der Meßkurve Abb. 54 erkennbar (der linke Anteil des Doppelpeaks bei $2\Theta = 34,5^\circ$ wird zunehmend kleiner), außerdem entstehen zusätzliche neue kleine Intensitätsmaxima. Somit deutet sich bereits bei einer Temperatur von 115°C der Beginn einer Umbildung der Legierungsbestandteile an, deren Auswirkung in der Meßkurve im Vergleich zu den Änderungen oberhalb der Temperaturstufe C jedoch klein ist. In den Meßkurven ab Stufe C bis Stufe D verstärken sich diese Merkmale. Oberhalb der Temperaturstufe D verschwinden wiederum einige Intensitätsmaxima, und zusätzliche Peaks treten an anderer Stelle auf, die Zinkoxid zugeordnet werden können. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur existiert die Hochtemperaturphase weiter.

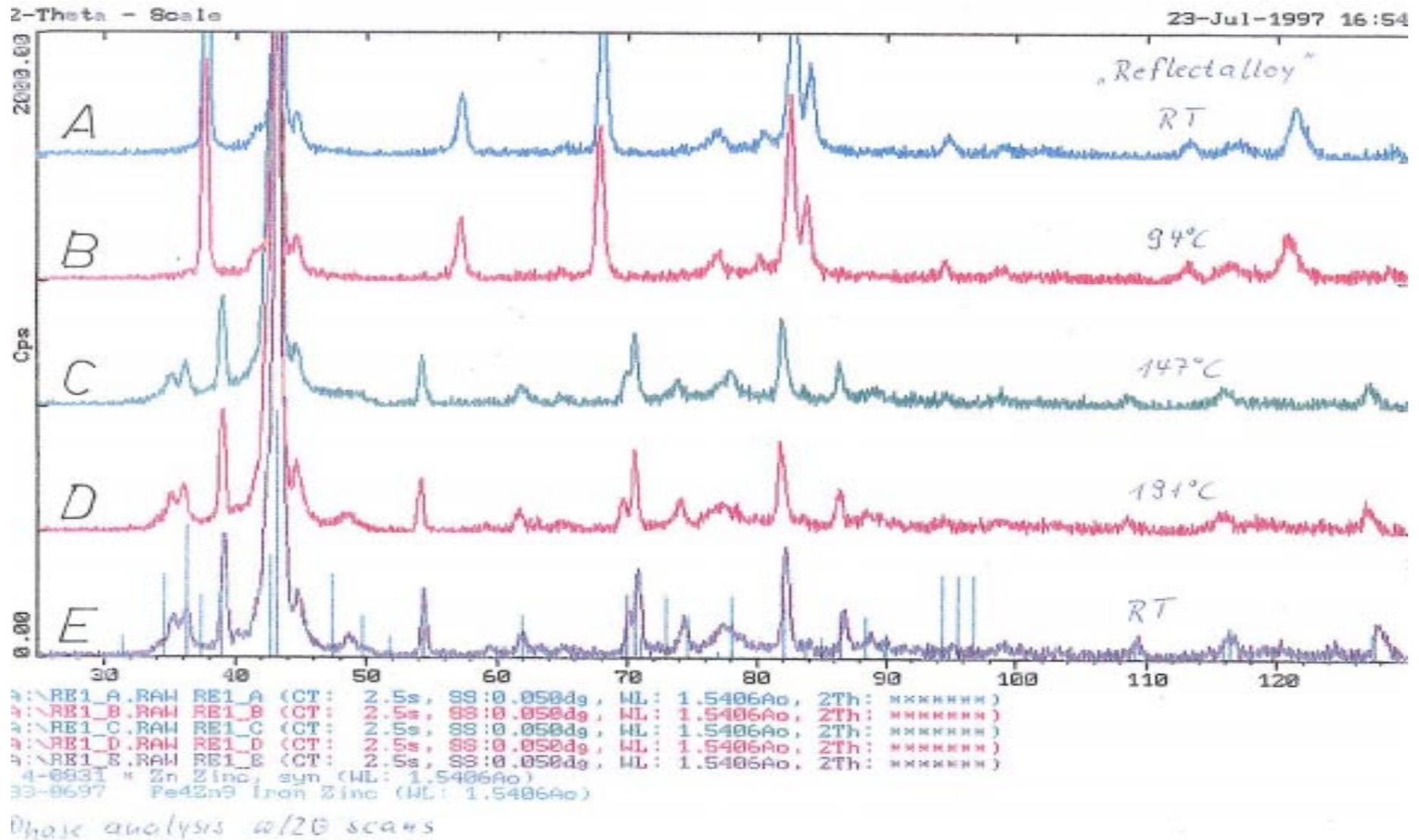


Abb.53 Phasenumwandlungen der Zn/Ni-Schicht „Reflektalloy 200 Ni-J“ (alkalisch) von RT bis 191°C

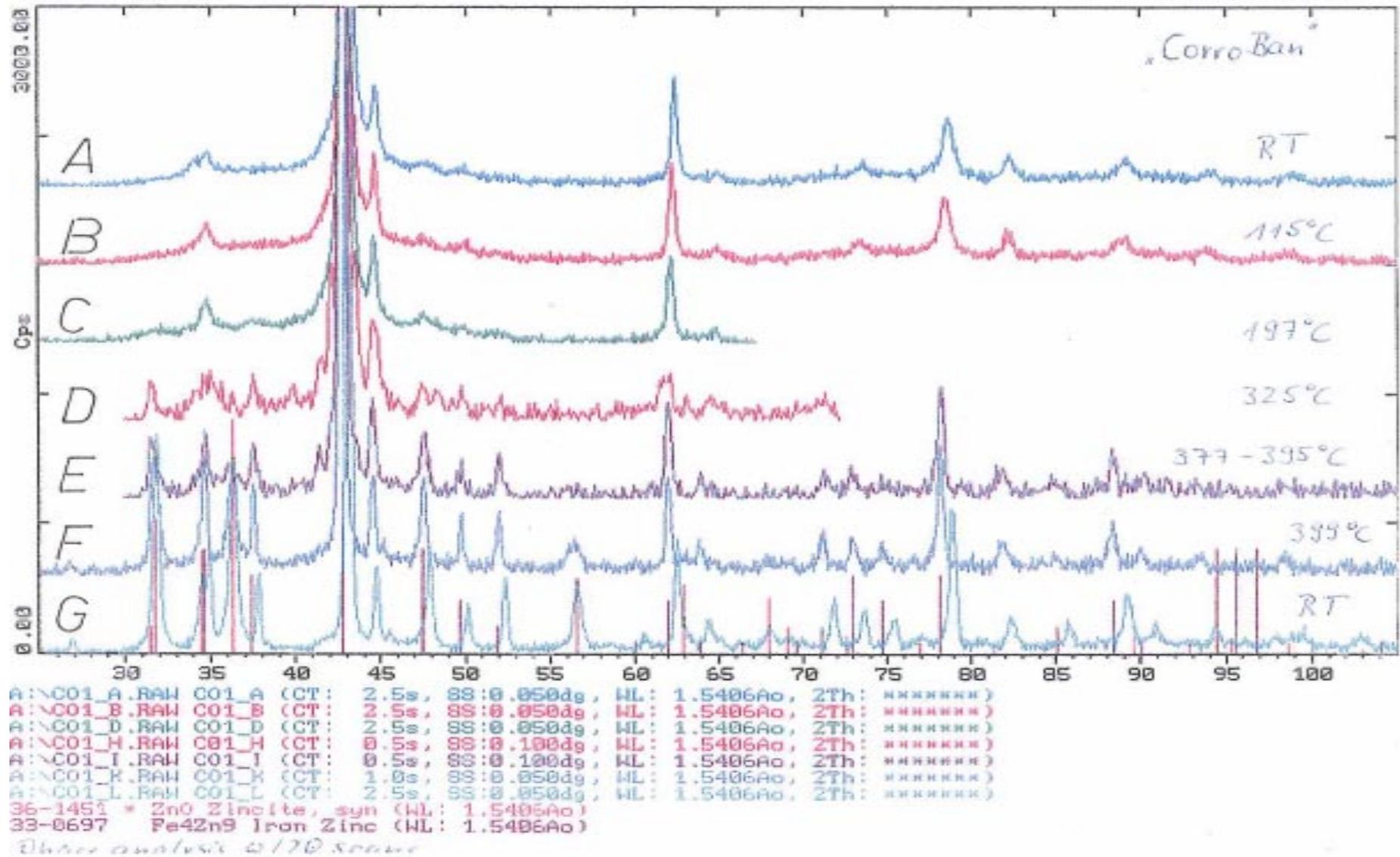
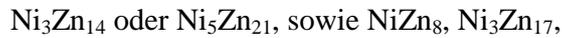


Abb.54 Phasenumwandlungen der Zn/Ni-Schicht „CorroBan“ (sauer) von RT bis 399°C

5.4.2 TEM-Ergebnisse

Zn/Ni-Schicht (alkalisch)

In den TEM- Untersuchungen der alkalischen Proben wurden folgende Phasen nachgewiesen:



worüber beispielhaft die TEM-Aufnahmen, die Elektronen-Beugungsbilder und die indizierten Beugungsreflexe, Abb.55, Abb.56 und Abb.57 Auskunft geben.

Die Phasen $\text{Ni}_3\text{Zn}_{14}$ bzw $\text{Ni}_3\text{Zn}_{17}$ unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Gitterparameter um $0,002 \text{ \AA}$. Die Netztypen und Winkel innerhalb der Netze sind jedoch identisch. Deshalb ist eine genaue Identifizierung, welche der beiden Phasen vorliegt, schwierig. Es können somit beide Phasen nebeneinander vorliegen.

Zn/Ni-Schicht (sauer)

Die TEM-Untersuchungen der sauren Probe lassen in den Abb.58a,b,c beispielhaft die Phasen NiZn_3 oder $\text{Ni}_3\text{Zn}_{17}$ erkennen, wobei auch hier beide nebeneinander vorliegen können.

5.5 Ergebnisse der Elektrodenpotentialmessungen

In der Abb.59 bzw. Abb.60 werden die Elektrodenpotentiale in künstlichem Meerwasser von Zn/Ni-Schichten abhängig vom Nickelgehalt und solche von elektrolytischen Zn-, Cd-, Ni-Schichten sowie Stahl AISI 4340 dargestellt.

Zn/Ni-Schicht (sauer)

Die Elektrodenpotentiale dieser Zn/Ni-Beschichtungen liegen im anwendbaren Stromdichte-bereich von $1\text{-}4 \text{ A/dm}^2$ mit größer werdendem Ni-Gehalt zwischen 7 und 17% bei einem durchschnittlichen Elektrodenpotentialniveau von -840 mV , welches das von Cd (-742 mV) deutlich übertrifft (Abb.59).

Zn/Ni-Schicht (alkalisch)

Die Elektrodenpotentiale dieser Zn/Ni-Beschichtungen bleiben im anwendbaren Stromdichte-bereich von $1\text{-}6 \text{ A/dm}^2$ mit annähernd gleichbleibenden Ni-Gehalten zwischen 6,5 bis 6,7% Ni konstant um -1000 mV (Abb.60).

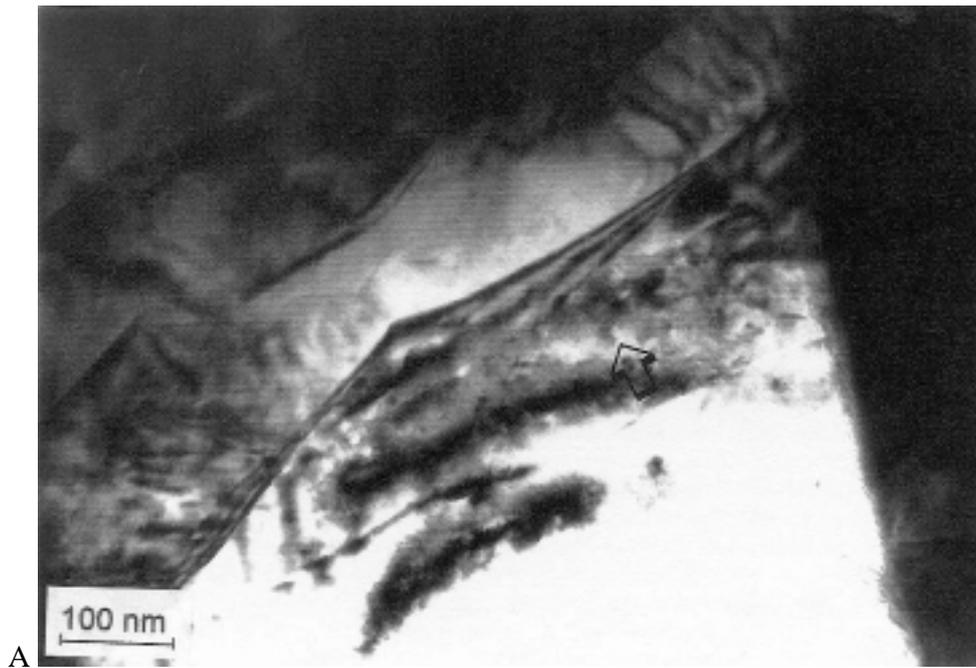
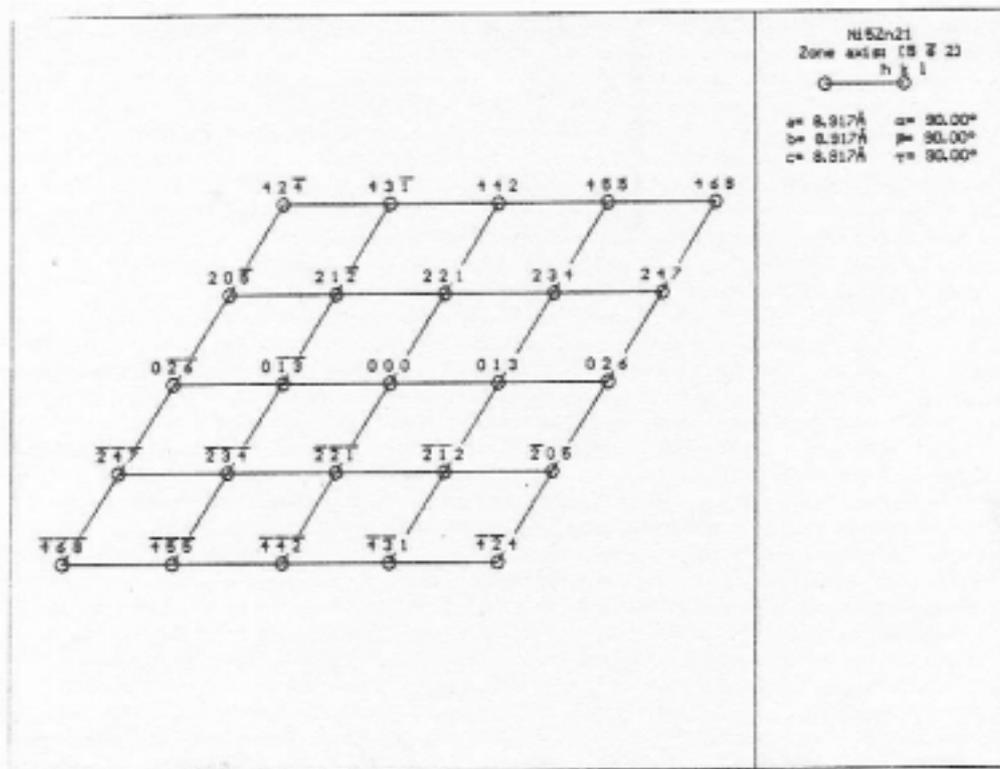


Abb.55 Struktur der Zn/Ni-Probe (alkalisch) mit den Phasen $\text{Ni}_3\text{Zn}_{14}$ oder $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$
A TEM-Aufnahme,
B Elektronen-Beugungsbild



C

Abb.55 C indizierte Beugungsreflexe

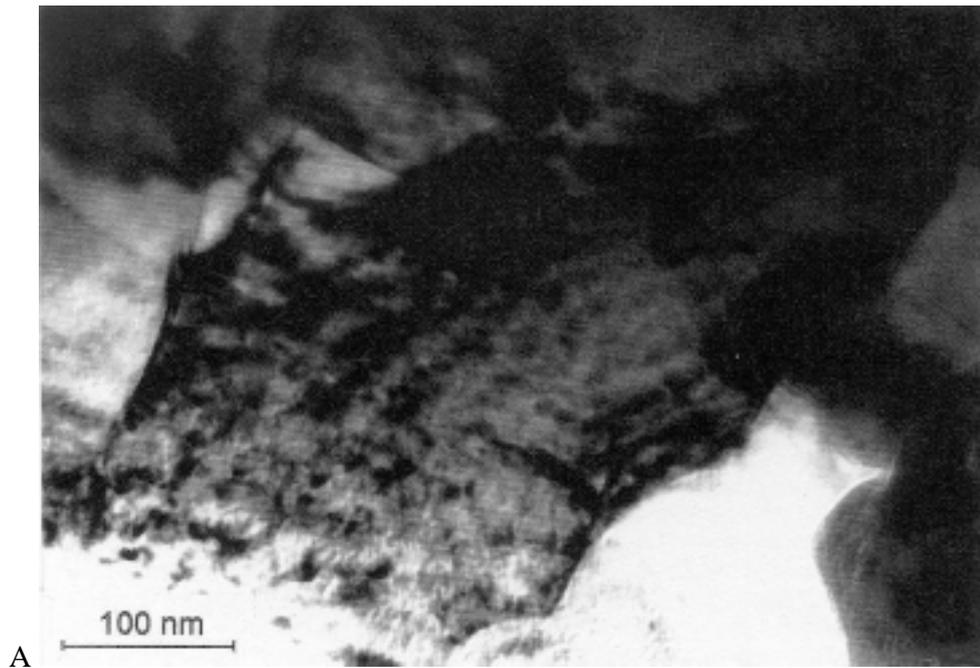


Abb.56 Struktur der Zn/Ni-Probe (alkalisch) mit der Phase NiZn₈

A TEM-Aufnahme

B Elektronen-Beugungsbild

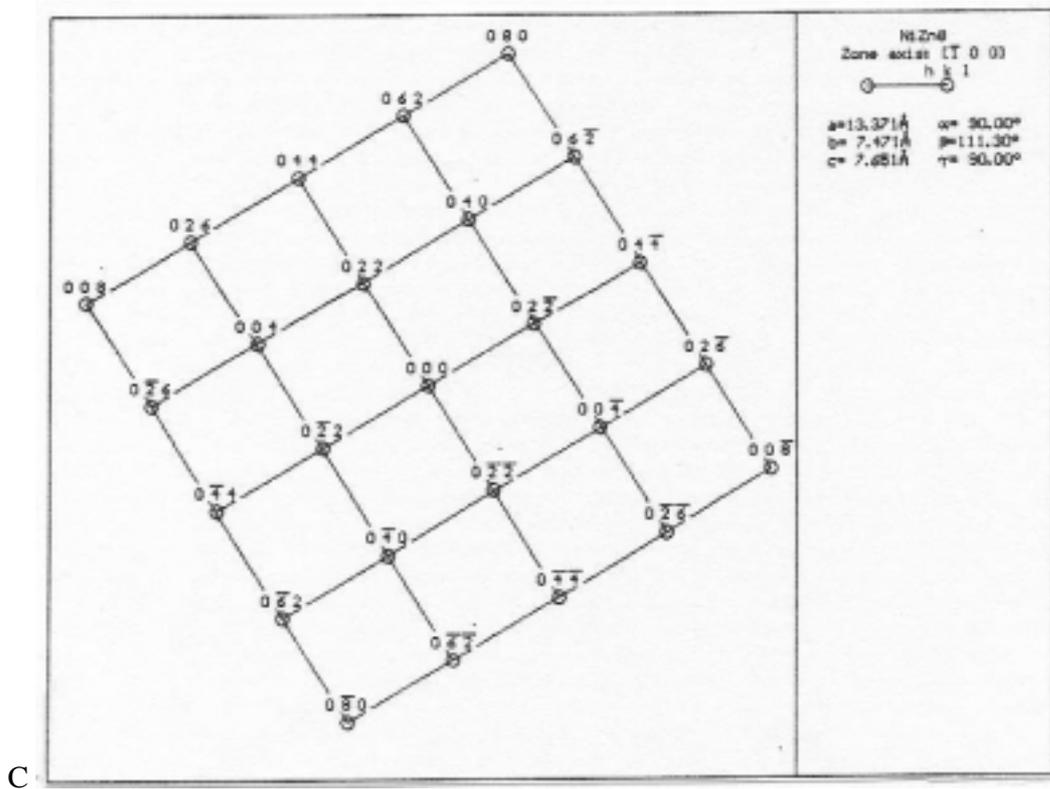


Abb.56 C indizierte Beugungsreflexe

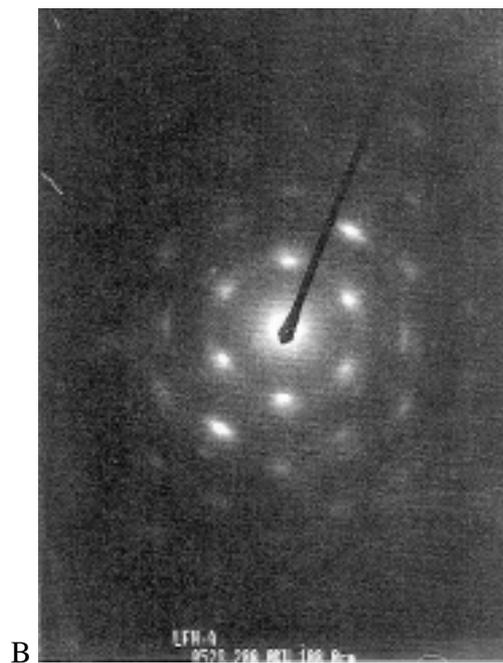
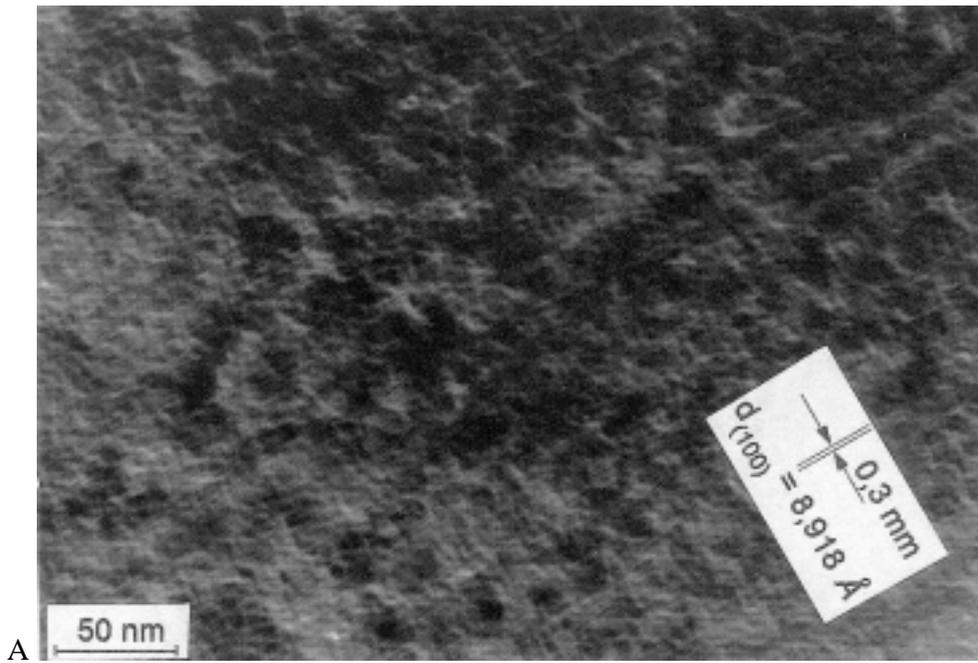


Abb.57 Struktur der Zn/Ni-Probe (alkalisch) mit der Phase $\text{Ni}_3\text{Zn}_{17}$
 A TEM-Aufnahme mit (100)-Atomebenen, $d(100) = 8,918\text{\AA}$
 B Elektronen-Beugungsbild

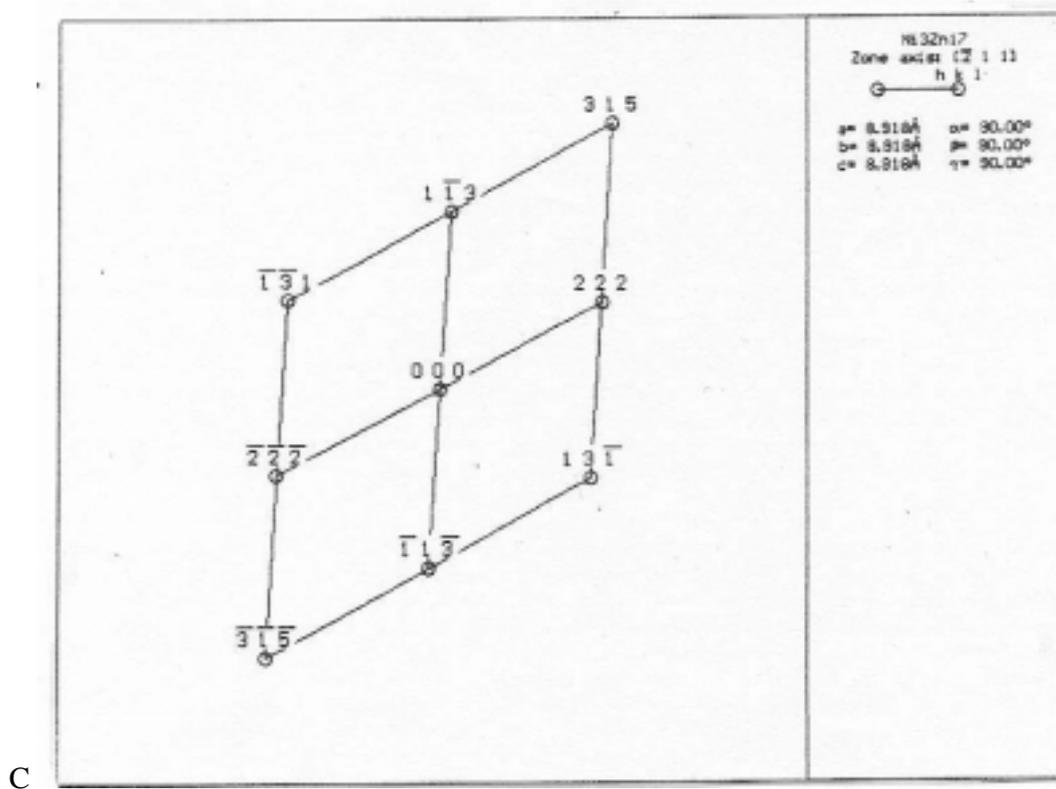


Abb.57 C indizierte Beugungsreflexe

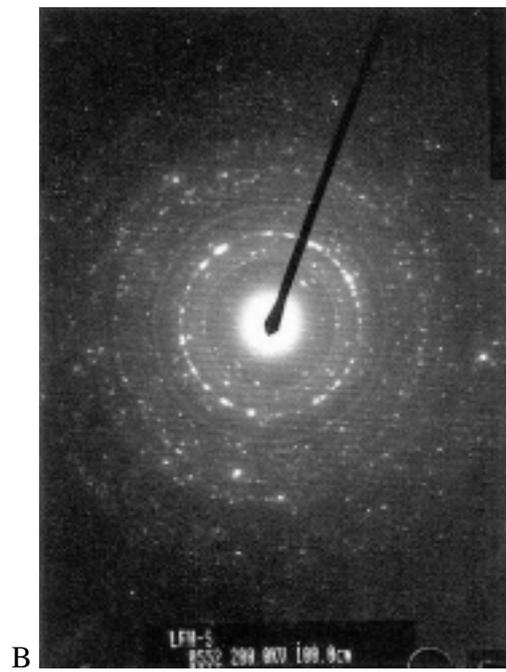
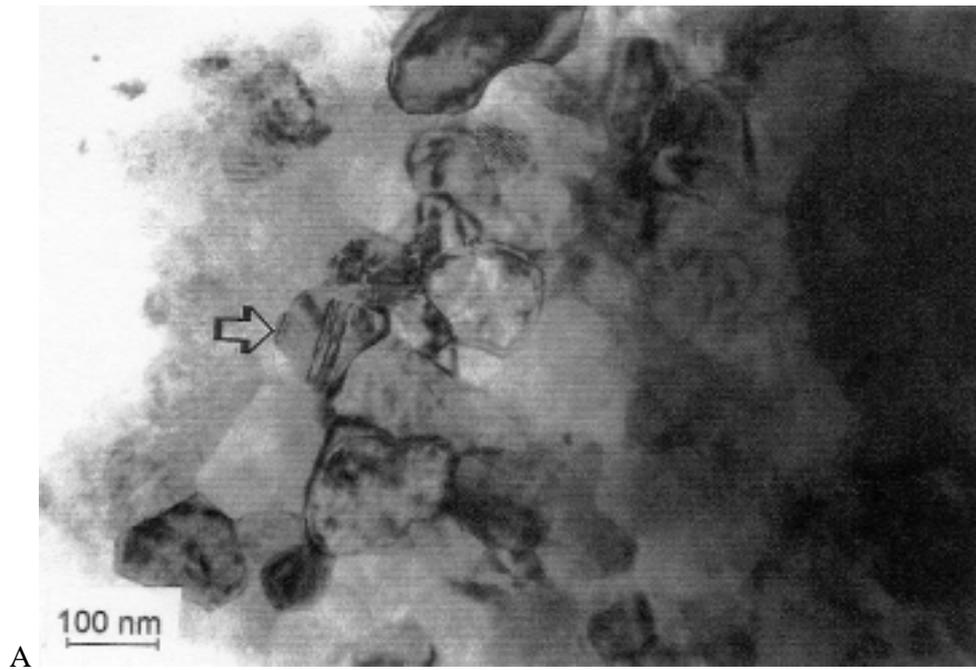
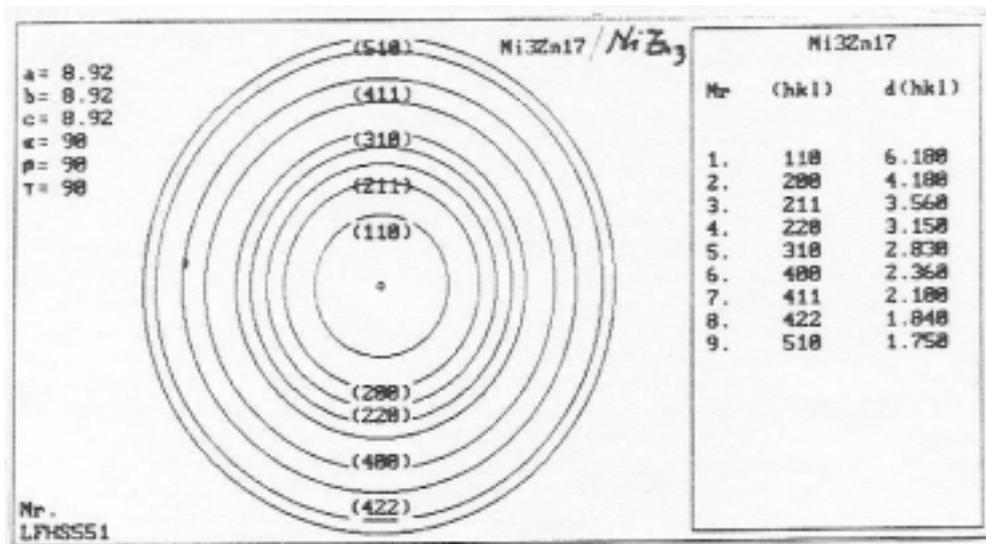


Abb.58 Struktur der Zn/Ni-Probe (sauer) mit den Phasen NiZn_3 und $\text{Ni}_3\text{Zn}_{17}$
A TEM-Aufnahme
B Elektronen-Beugungsbild



C

Abb.58 C indizierte Beugungsreflex

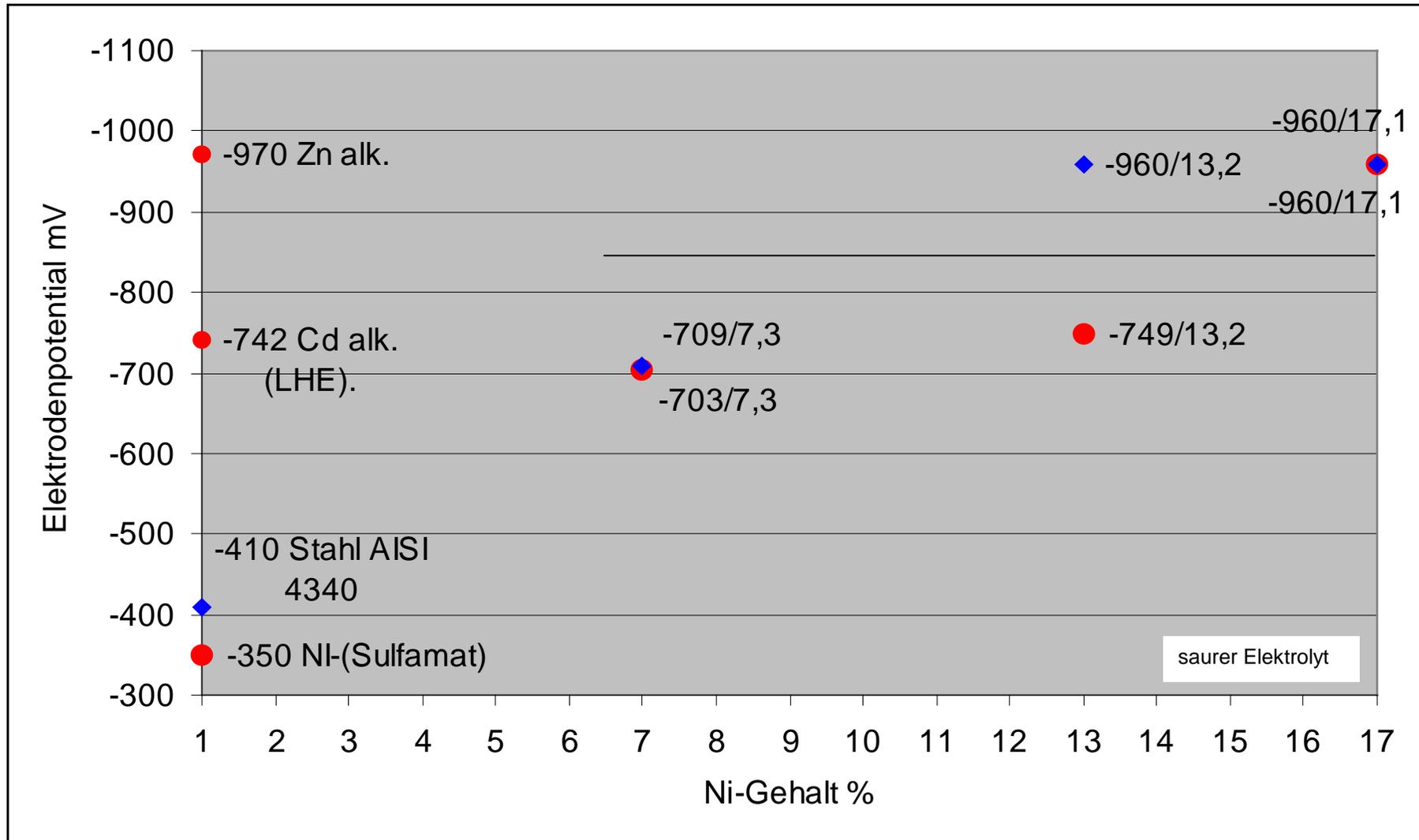


Abb.59 Elektrodenpotentiale in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt in Zn/Ni-Schichten gegen Kalomel in künstlichem Meerwasser (Elektrodenpotentiale von elektrolytischen Zn-, Cd-, Ni- Schichten sowie Stahl SAE 4340)

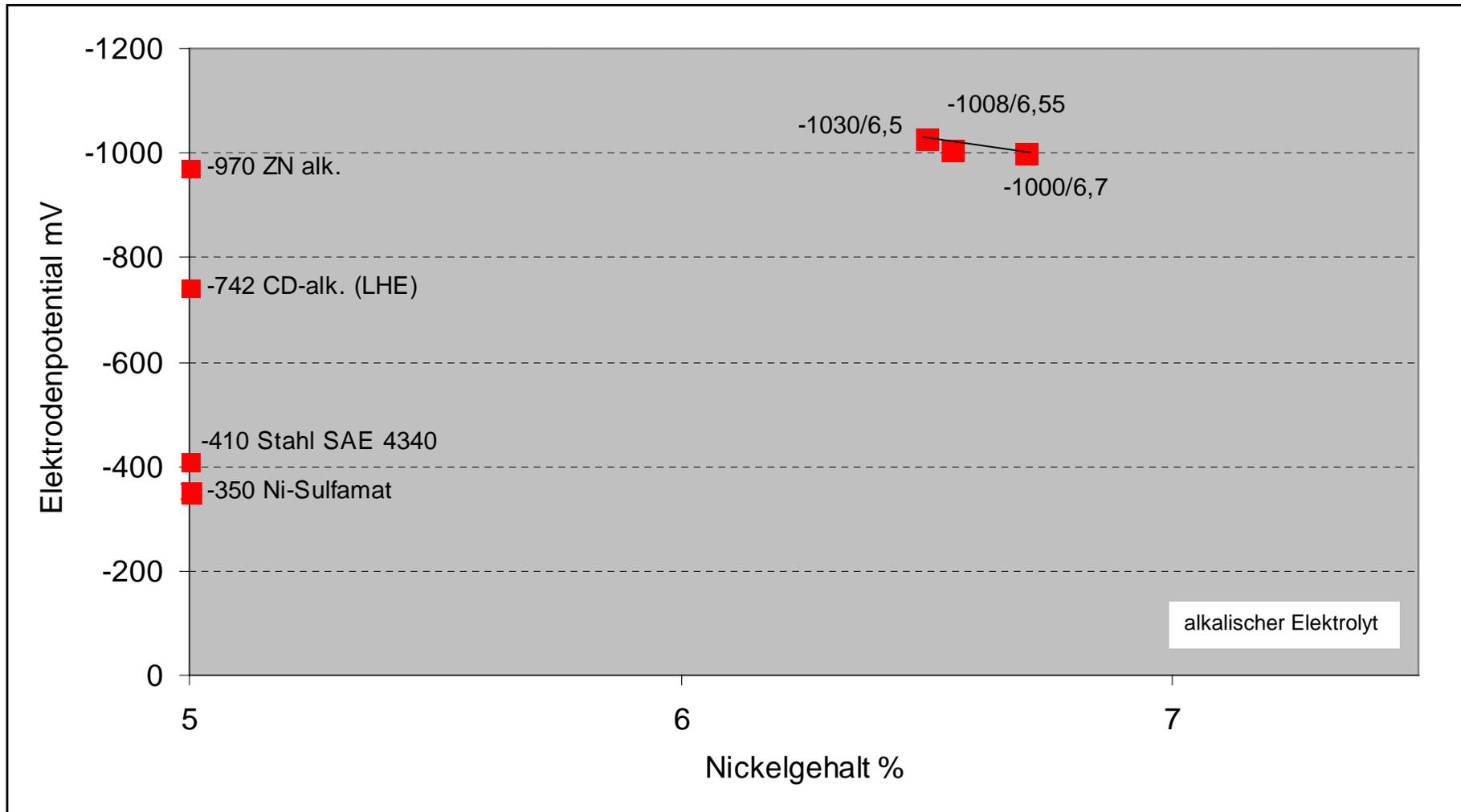


Abb.60 Elektrodenpotential in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt in Zn/Ni-Schichten gegen Kalomel in künstlichem Meerwasser (Elektrodenpotentiale von elektrolytischen Zn-, Cd-, Ni- Schichten sowie Stahl 4340)

5.6 Abhängigkeit des Nickelgehaltes in Zn/Ni-Schichten von der Stromdichte

Die mit der Atom-Absorption-Spektroskopie (AAS) prozentual ermittelten Nickelgehalte in Zn/Ni-Schichten (auf Stabmaterial) des alkalischen und sauren Elektrolyts sind in Abb.61 zusammenfassend in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt.

Die Nickelgehalte der Zn/Ni-Schichten (sauer) nehmen mit steigender Stromdichte zwischen 1-4A/dm² von 17,1% auf 7,3% Ni stark ab.

Im Gegensatz hierzu bleiben die Ni-Gehalte in Zn/Ni-Schichten (alkalisch) zwischen 1-6A/dm² mit 6,5-6,7% Ni annähernd konstant.

5.6.1 Abhängigkeit des Nickelgehaltes in Zn/Ni-Schichten (sauer) von der Stromdichte

In Abb.62 werden die an Stabmaterial unter idealen Elektrolysebedingungen mittels AAS gemessenen Nickelgehalte mit solchen an Blechen mittels AAS sowie EDX gemessenen verglichen. Sowohl die mittels AAS als auch die mit EDX gefundenen Mittelwerte für die Nickelgehalte liegen etwas höher, zeigen aber auch stark abnehmende Tendenz mit steigender Stromdichte.

5.6.2 Abhängigkeit des Nickelgehaltes in Zn/Ni-Schichten (alkalisch) von der Stromdichte

In Abb.63 werden die an Stabmaterial unter idealen Elektrolysebedingungen mittels AAS gemessenen Nickelgehalte mit solchen an Blechen verglichen.

Die mittels EDX gemessenen Nickelgehalte liegen etwas höher, zeigen aber auch annähernde Konstanz bei steigender Stromdichte.

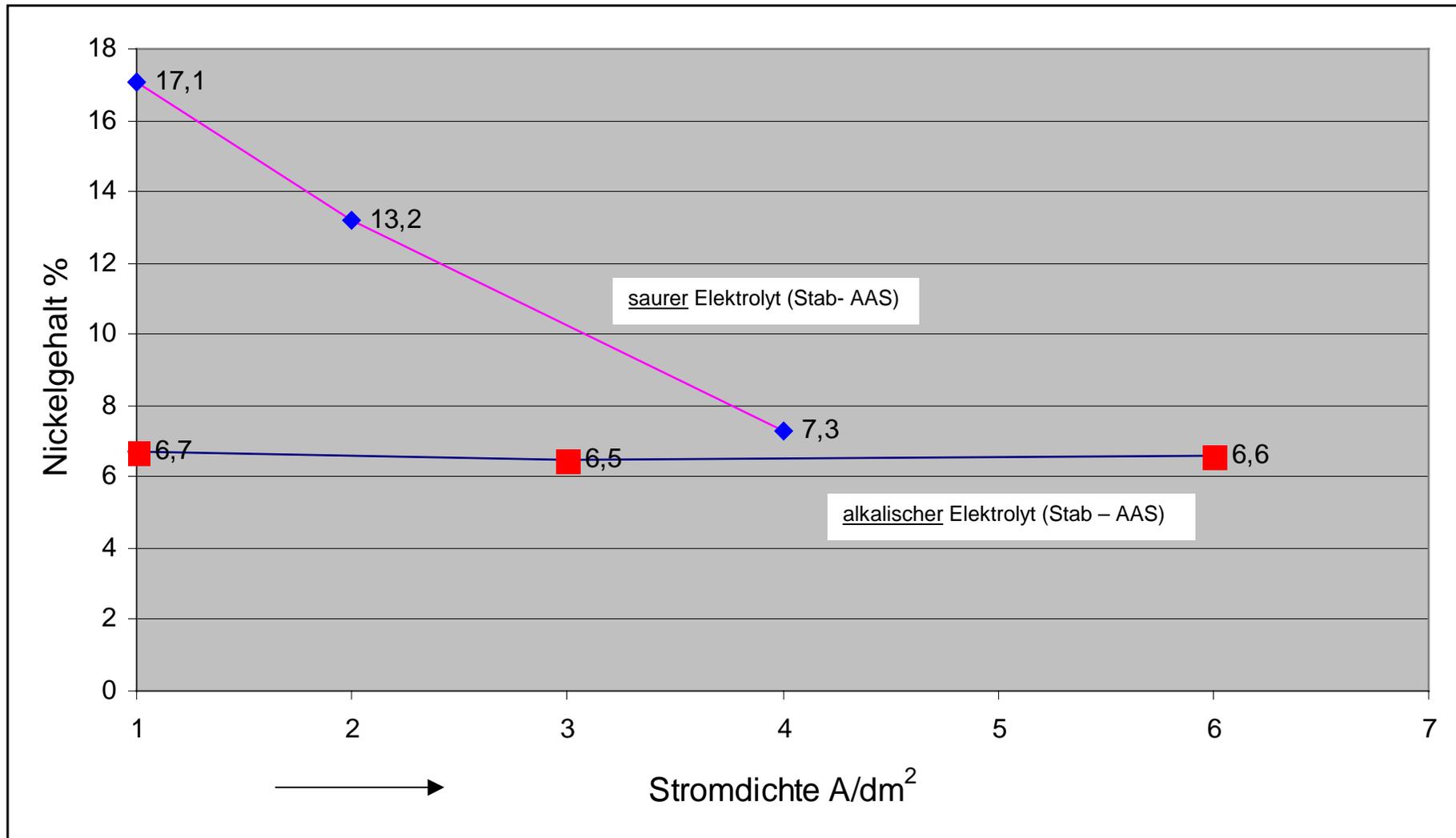


Abb.61 Nickelgehalt in Abhängigkeit von der Stromdichte in Zn/Ni - Schichten

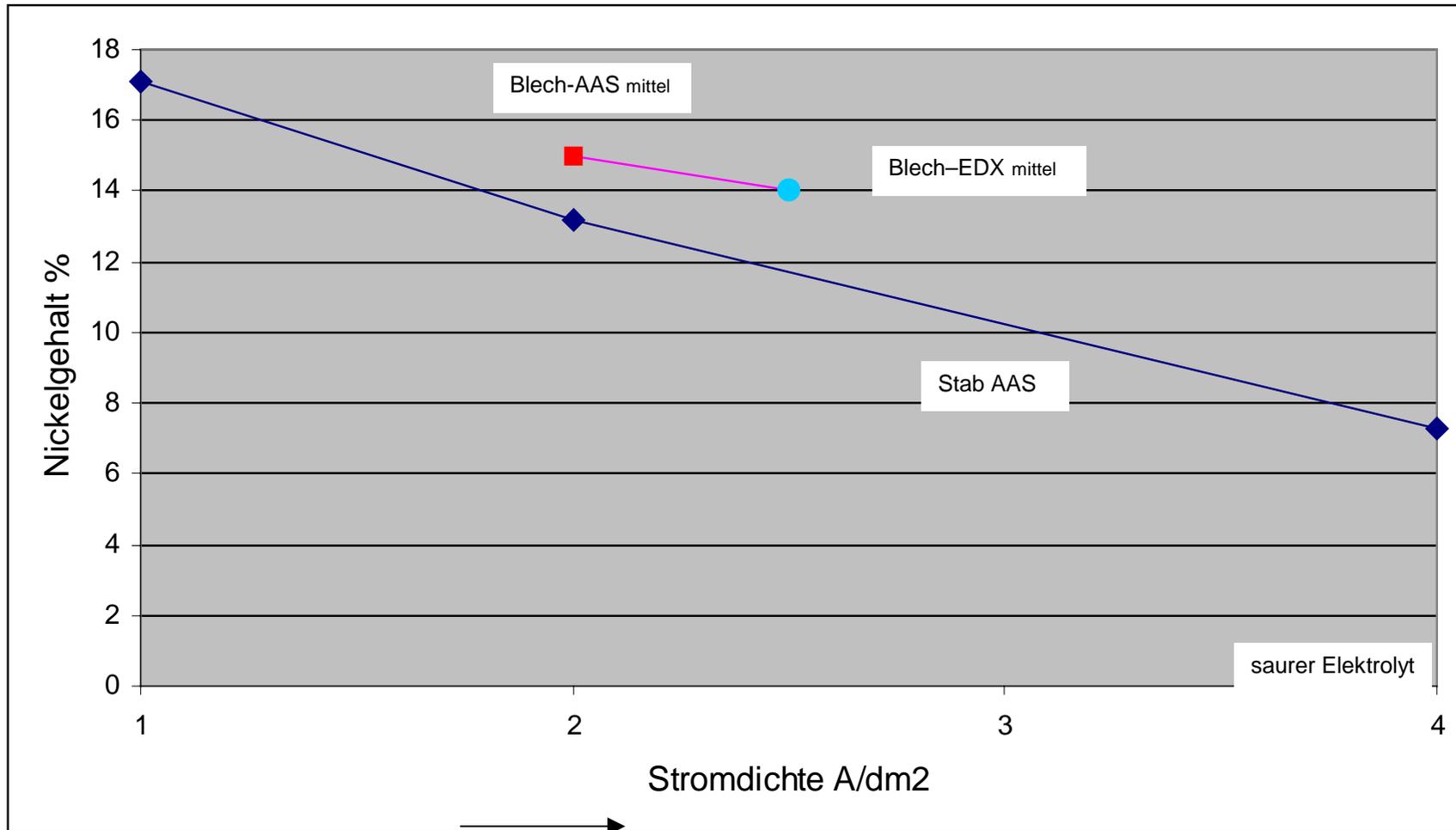


Abb.62 Nickelgehalt in Abhängigkeit von der Stromdichte in Zn/Ni – Schichten

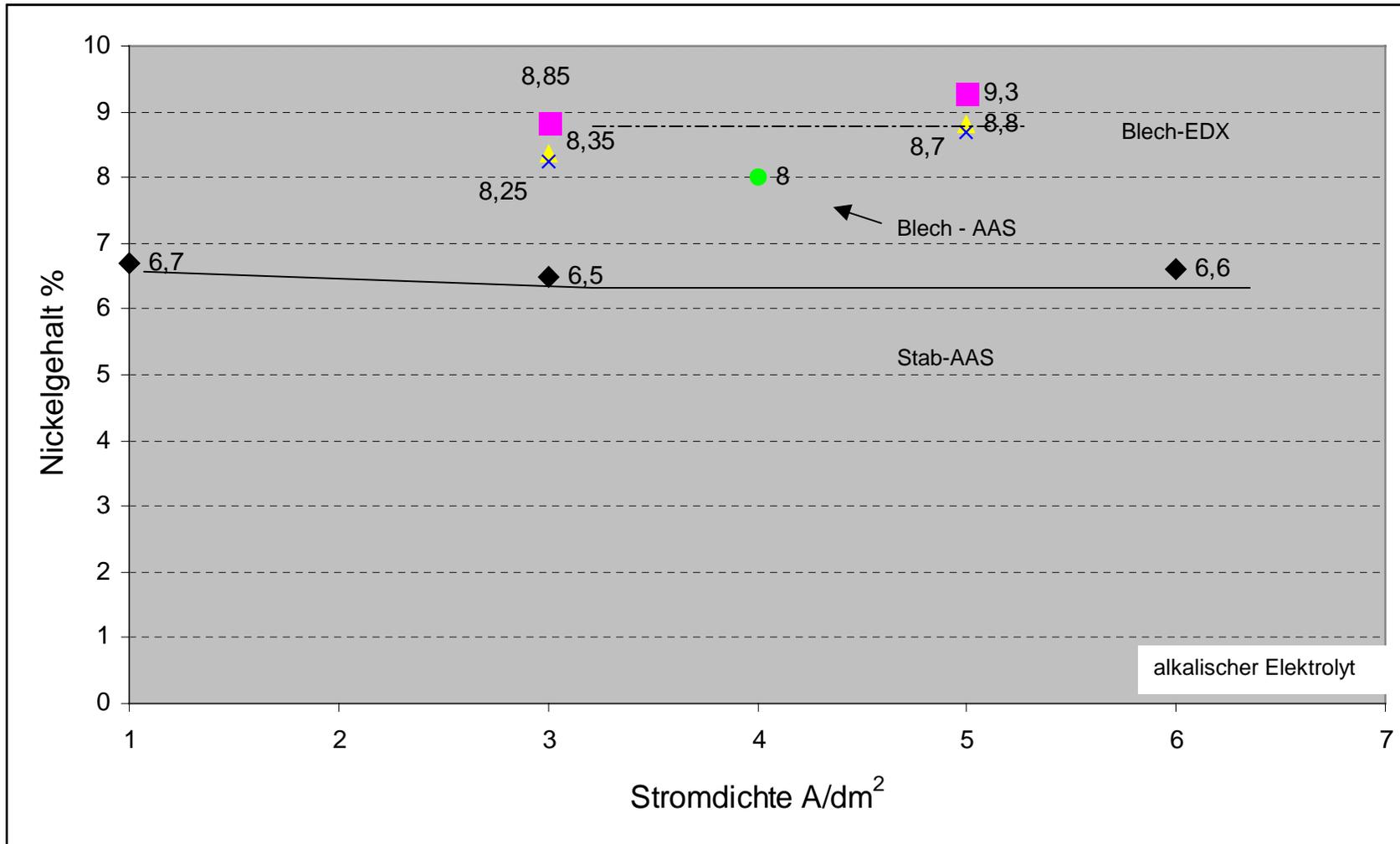


Abb.63 Nickelgehalt in Abhängigkeit von der Stromdichte in Zn/Ni-Schichten

5.7 Ergebnisse der Korrosionsbeständigkeit von Cd-, Zn-, Zn/Ni- (alkalisch) sowie Zn/Ni- Schichten (sauer)

Die Ergebnisse der Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest nach ASTM- B 117 sind in Abb.64 zusammenfassend dargestellt.

Die Zn/Ni-Schichten aus dem alkalischen Elektrolyt (Reflektalloy 200 Ni-J) mit 7-9% Ni-Anteil erreichen ab 5µm Schichtdicke einen Korrosionswiderstand von 2000 h Salzsprühtest bis zum Rotrost sowie 400 h bis zum Weißrost. Bei 8µm steigt der Korrosionswiderstand auf 600 h bis zum Weißrost /67/, vergleichbar dem der üblichen LHE (Low Hydrogen Embrittlement) Cd-Beschichtungen (alkalisch) für hochfeste Stähle /54/. Bei einer Schichtdicke von 8µm und einer üblichen Ni-Einbaurrate von 7,5 bis 10% bleibt der Korrosionsschutz mit 625 h bis zum Weißrost und 2000 h bis zum Rotrost gleichbleibend erhalten.

8µm dicke unlegierte Zn-Schichten aus dem alkalischen Elektrolyt dagegen erreichen nur eine Korrosionsbeständigkeit von 300 h bis zum Weißrost bzw 650 h bis zum Rotrost.

Zn/Ni-Schichten (12.5µm) aus dem sauren Bad (CorroBan/Boeing) zeigen nach 500 h die ersten weißen Korrosionsprodukte und nach 1500 h Salzsprühtest leichte Verfärbung /31/.

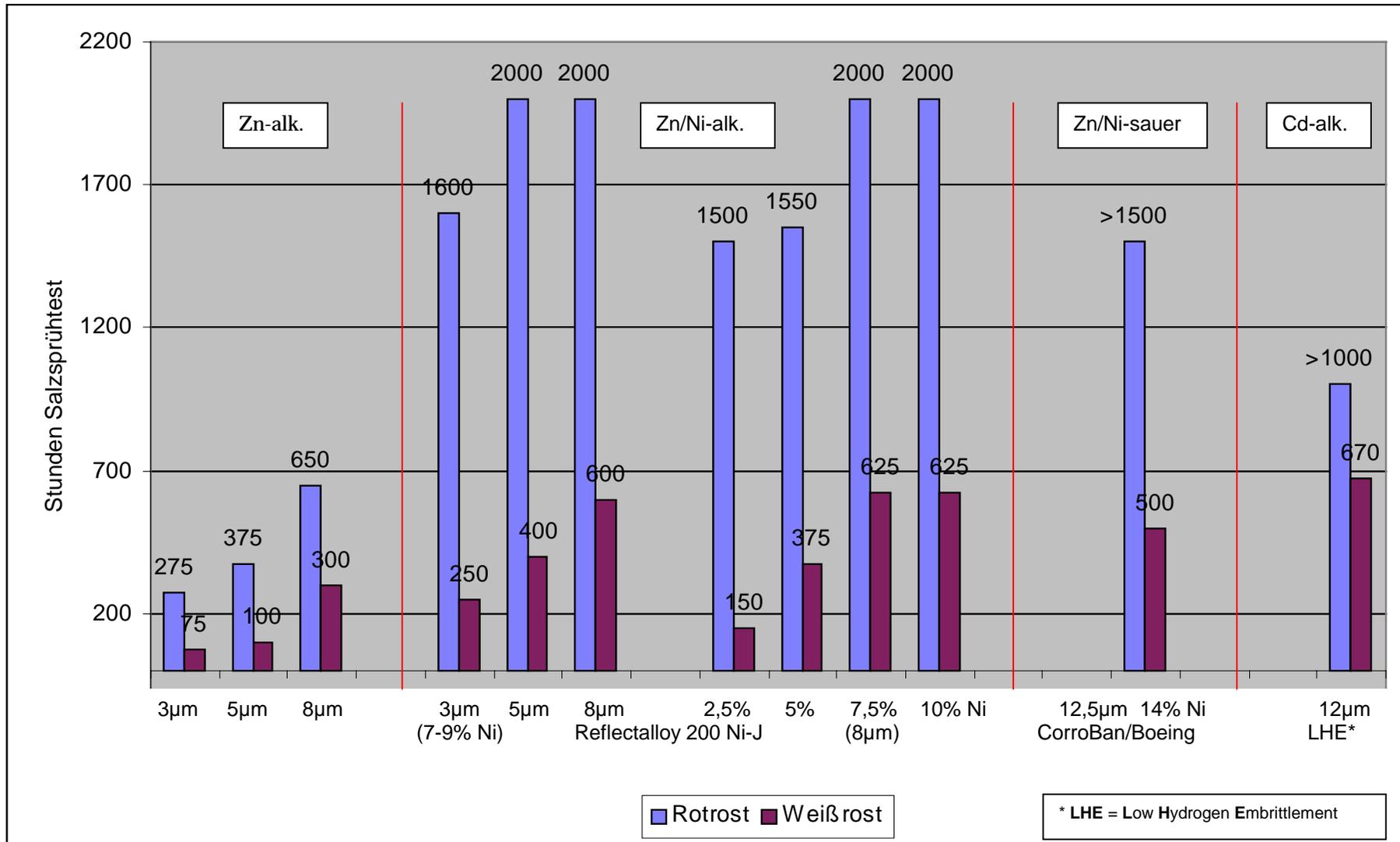


Abb.64... Korrosionsbeständigkeit von gelbchromatierten ZN-, Zn/Ni- bzw. Cd- Schichten aus alkalischen bzw. sauren Elektrolyten nach ASTM B117 /31/54/67

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen

6.1.1 Sprödbruchverhalten hochfester Stähle

Der bei der elektrolytischen Metallabscheidung auf hochfesten Stählen gefürchtete wasserstoffinduzierte, verzögerte Sprödbruch wird grundsätzlich auch bei der Legierungsabscheidung Zn/Ni unter bestimmten Verfahrensbedingungen im Zeitstandversuch gefunden.

Zn/Ni-Schicht (sauer)

Bei diesen Zn/Ni-Abscheidungen mit Schichten von 10-15µm kann die Gefährdung der Wasserstoffversprödung von ultrahochfesten Stählen durch eine Warmbehandlung (190°C, 23 h) eliminiert werden (Abb.9), infolge ausreichender Effusionskanäle für den eingedrungenen Wasserstoff (Abb.21A,B und 25A,B). Bei dickeren Zn/Ni-Schichten um 40µm dagegen ist sie selbst nach einer Warmbehandlung (190°C, 23 h) deutlich vorhanden (Abb.9). Die Abb.23B,C,D können die Bruchursache in dickeren Beschichtungen erklären. Die infolge der hohen inneren Zugeigenspannungen verursachten quer durch die Körner bis ans Grundmaterial durchgehenden Risse verstärken die Kerbempfindlichkeit der hochfesten Stähle entscheidend. Die dadurch entstandene höhere Belastung führt auch bei geringeren Wasserstoffgehalten den Sprödbruch herbei. Deshalb sind dickere Beschichtungen auf ultrahochfesten Stählen des Types AMS 6415 (AISI 4340) grundsätzlich zu vermeiden. Diese Feststellung steht in Übereinstimmung mit den Empfehlungen von Stropki und Graham /54/.

Zn/Ni-Schicht (alkalisch)

Bei diesen Zn/Ni-Abscheidungen mit anwendungsüblichen Schichtdicken bis 15µm ist die Wasserstoffversprödung von ultrahochfesten Stählen mit einer Warmbehandlung (190°C, 23h) nicht zu eliminieren (Abb.10c linker Teil). Auch eine Verlängerung der Warmbehandlung auf 50 h kann die Schädigung durch Wasserstoffversprödung nicht aufheben (Abb.10 b). Die Schichten sind dichter (Abb.29A,30 und 36A,B) und für den eingedrungenen Wasserstoff nicht ausreichend permeabel.

Die Anwendung von Nickel-Zwischenschichten läßt erkennen, daß ein gefährdender Wasserstoffanteil bei der Abscheidung vom hochfesten Stahl aufgenommen wird (Abb.10a). Dieser Anteil erreicht aber im Gegensatz zur Abscheidung ohne Nickelzwischenschicht eine so geringe Größenordnung, daß er durch eine geeignete Warmbehandlung (190°C, 23 h) ausreichend reduziert bzw. im Werkstoff unkritisch verteilt werden kann. Eine Schädigung der ultrahochfesten Stahlbasis tritt deshalb nicht ein (Abb.10c).

Diese Erkenntnis bestätigt die Vermutung von Loar /39/ und stimmt mit den Feststellungen von Paatsch /13/ und Manchem /12/ überein, daß Metalle wie Ni, Co, Cr, die eine geringe Überspannung für die Wasserstoffentladung aufweisen, die Rekombination von H- Atomen zu H₂-Molekülen wirksam katalysieren. Die H₂-Moleküle können als Gas entweichen, und die Aufnahme von Wasserstoffatomen im Stahl wird reduziert.

6.1.2 Innere Spannungen

Die typischen Zugeigenspannungen (Abb.11) der Zn/Ni-Legierung (sauer) machen sich bereits im Abscheidungsprozess in einem erkennbaren Mikroriß (Abb.19B) bemerkbar und verstärken sich nach der Warmbehandlung in vermehrten Mikrorissen (Abb.23) durch zusätzlich erzeugte Eigenspannungen als Folge einer möglichen Volumenveränderung durch Phasenumwandlung bei 115°C (Abb.54).

Die in Abhängigkeit von der Stromdichte (Abb.11) stark streuenden Zugspannungen (20-90 N/mm²) der Zn/Ni-Schichten (sauer) sind deshalb grundsätzlich in bezug auf die Dauerfestigkeit hochfester Stahlteile nachteilig.

Die inneren Spannungen (20-40 N/mm²) der Zn/Ni-Abscheidung (alkalisch) zeigen im verfahrensüblichen Stromdichteanwendungsbereich annähernde Unabhängigkeit von der Stromdichte und sind besonders wegen ihres Druckspannungscharakters geeignet, der Kerbempfindlichkeit hochfester Stähle entgegenzuwirken.

6.1.3 Härte

Die Mikrohärtmessungen der Zn/Ni-Schichten bestätigen grundsätzlich die Größenordnung der von Römer /51/ und Loar /38/ gemessenen Härten ($\text{Zn/Ni}_{\text{sauer}}$ $\text{HV}_{0,1}$ 300-400 bzw. $\text{Zn/Ni}_{\text{alkalisch}}$ $\text{HV}_{0,1}$ 200-250). Im Vergleich zur reinen Zinkabscheidung (sauer bzw alkalisch) ($\text{HV}_{0,1}$ 80-150) wird der härtesteigende Einfluß des Nickels bei der Herstellung von Zn/Ni-Legierungen deutlich.

Die in allen individuellen Mikrohärtkurven (Abb.12 und 13) stark streuenden Härtewerte deuten auf unterschiedliche streuende Legierungsbestandteile hin, die charakteristisch für die Elektrokristallisation sind.

Die geringere Härte der Zn/Ni-Abscheidung (alkalisch) wird ursächlich dem geringeren Ni-Gehalt in der Legierung zuzuordnen sein.

Die Härteänderungen nach Warmbehandlungen deuten sowohl bei den Zn/Ni-Schichten (alkalisch) als auch bei den Zn/Ni-Legierungen (sauer) auf Gefüge bzw. Phasenumwandlungen hin.

Im Falle der Zn/Ni-Schichten des sauren Bads deutet die Härtesteigerung um 100 Vickersseinheiten auf die Bildung härterer Ni-reicherer Phasen hin. Die Härtewerte nach der Warmbehandlung (Abb.13) liegen mit einer mittleren Härte $\text{HV}_{0,005}$ 364 an der oberen Grenze der von Malik M. /58/ für die nickelreiche γ -Phase ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) gefundenen Härtewerte HV 260-370.

Bei den Zn/Ni-Schichten des alkalischen Elektrolyts wird der Härteabfall von 30 (bei 3 A/dm^2) bzw 120 (bei 5 A/dm^2) Vickersseinheiten durch Phasenumwandlungen bedingt sein, die, wie festgestellt, auch größere Anteile an Zink rekristallisieren. Mittlere Härten von $\text{HV}_{0,002}$ 120-170 sind hierfür signifikant /39/.

6.2 Ergebnisse der metallkundlichen Untersuchungen

6.2.1 Kadmium-Schichten

Die langjährig angewendeten Low-Hydrogen-Embrittlement- (LHE)-Cd-Schichten (alkalisch) auf ultra-hochfesten Stählen (AISI 4340) zeigen die für die Vermeidung der Wasserstoffversprödung notwendigen grobkörnigen Abscheidungen (Abb.14B,C und 16B,C) mit dem gewünschten Grad an feinsten Mikrospalten zwischen den Körnern (Abb.15A,B und Abb.17A,B),

die das Effundieren des eingedrungenen Wasserstoffes durch gezielte Warmbehandlung (190°C, 23h) ermöglichen. Kontrollen bei der Lufthansa Technik AG über viele Jahre mit dem Zeitstandversuch nach ASTM-F 519 belegen diese Erfahrung.

Die Mikrostruktur sowie die topographischen Merkmale der Glanzkadmiumschicht sind im Vergleich zu den LHE-Kadmiumschichten radikal anders. Es liegt eine nadelförmige geschlossene Struktur (Abb.18A) vor, so daß ein Effundieren des eingedrungenen Wasserstoffes auch durch Warmbehandlung blockiert wird. Permeabilitätsuntersuchungen von M. Malik /27/ nach ASTM F 326-78 mit dem Lawrence Gauge bestätigen diese Erkenntnis.

6.2.2 Zn/Ni-Schichten

Zn/Ni-Schicht (sauer)

Die kolumnare Struktur (Abb.21A,B) der Zn/Ni-Schicht und die zwischen den kugelförmigen Körnern durchgehenden Mikrospalte entlang der Korngrenzen (Abb.21A und 25A,B) sind Voraussetzung für eine erfolgreiche Effusion des ins Grundmaterial eingedrungenen Wasserstoffes. Die kugelförmigen Körner und Mikrospalte sind mit denen der (LHE) Cd-Schicht (Abb.15A,B und 17A,B) fast identisch und zeigen vergleichbar die für den eingedrungenen Wasserstoff notwendigen Effusionskanäle als Grundlage zu einer erfolgreichen Aufhebung der Wasserstoffversprödung durch Warmbehandlung.

Im Unterschied zu den Zn/Ni-Schichten (alkalisch) zeigen die des sauren Elektrolyts sowohl vor als auch nach der Warmbehandlung (vermehrt) quer durch die Körner gehende, charakteristische Risse (Abb.19B bzw. 23A,B,C,D). Sie sind ursächlich bedingt durch die typischen Zugeigenspannungen der Legierung des sauren Elektrolyts (Abb.11).

Zn/Ni-Schicht (alkalisch)

Die feinkörnigere Struktur der Zn/Ni-Schicht des alkalischen Bads (Abb.29A,B und 30A) zeigt im Vergleich zu der aus dem sauren Elektrolyt (Abb.21A), daß wesentlich weniger Effusionskanäle für den bei der Elektrolyse ins Grundmaterial diffundierten Wasserstoff vorhanden sind. Auch die topographischen Aufnahmen (Abb.36A,B) mit sehr eng aneinanderliegenden wesentlich kleineren Körnern im Vergleich zu denen aus dem sauren Elektrolyt (Abb.25A,B) bestätigen eine relativ geschlossene Zn/Ni-Schicht.

Die in Mikrorissen Abb.33B, 34A,B nach der Warmbehandlung auskristallisierte, reine Zinkphase füllt diese soweit aus, so daß sie während der Warmbehandlung als mögliche Effusionskanäle für den ins Grundmaterial diffundierten Wasserstoff mehr oder weniger blockiert werden. Es ist deshalb verständlich, daß eine Warmbehandlung von 190°C, 23h bzw 50h (Abb.10b,c) zur Aufhebung einer Wasserstoffversprödung allein nicht erfolgreich sein kann.

Die glatteren, gleichmäßigeren Schichten (auch im Randbereich) des alkalischen Bads (Abb. 36A,B) sind für Schraubverbindungen und Passungssitze besonders geeignet. Ihre geringere Härte (HV 200-250, warmbehandelt HV 120-170) in Abb.12 prädestiniert sie für solche Anwendungen.

6.2.3 Bruchflächenanalyse der Kerbzugstäbe

Die Erscheinungsbilder der Bruchflächen, die interkristalline Brüche im Bruchausgangsbereich bzw. im Anschluß an den Bruchausgangsbereichen (Abb.40A,42,45B) mit aufgeweiteten Korngrenzen (Abb.40A,43 und 45B) zeigen, sind die typischen Hinweise für eine Wasserstoffversprödung.

Bei der mit Nickelsulfamat-Zwischenschicht versehenen und aus dem alkalischen Zn/Ni-Elektrolyt beschichteten warmbehandelten Kerbzugprobe (Test Nr.20, Tab.7) ist der Bruch ursächlich eher einem Materialfehler zuzuordnen, so daß diese Probe als Ausreißer betrachtet werden kann und für die Aussage zur Wasserstoffversprödung nicht herangezogen werden sollte.

6.2.4 EDX-Ergebnisse

Die grösseren Schwankungen im Ni-Gehalt (2,5%Ni) in den Zn/Ni-Querschliffen (sauer) erklären sich aus der gleichzeitigen Abscheidung von sowohl nickelarmen ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{17}$) als auch nickelreichen (NiZn_3) Phasen.

Bei den Zn/Ni-Querschliffen (alkalisch) bedingt im Abscheidungs Zustand die Entstehung der vorwiegend nickelarmen ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) Phase die geringe Schwankung (0,6% Ni).

6.2.5 Phasenanalyse der Zn/Ni-Schichten

6.2.5.1 Phasen der Zn/Ni-Legierung (alkalisch) vor und nach der Warmbehandlung

Aufgrund der Phasenuntersuchungen kann eine Tendenz festgestellt werden. Wegen der guten Übereinstimmung mit Röntgenreflexen von $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ bzw. NiZn_8 (δ -Phase) (Tab.9) ist anzunehmen, daß die Phasenzusammensetzung der Zn/Ni-Legierung im Abscheidungszustand einer nickelarmen Phase entspricht. Nach einer Warmbehandlung (190°C , 23h) dagegen sind zwei verschiedene Phasen, elementares Zink und eine nickelreichere Zn/Ni-Verbindung sichtbar. Die gute, aber nicht vollständige Übereinstimmung mit den theoretischen Reflexlagen von $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (Tab.9 und Abb.52a,b) weist auf das Vorliegen von $\text{Ni}_{5-x}\text{Zn}_{21-x}$ oder einer vergleichbaren nickelreicheren Zn/Ni-Phase hin.

Die Ergebnisse belegen, daß die Warmbehandlung (190°C , 23h) eine Phasenumwandlung verursacht hat. Die nickelarme NiZn_8 -Phase (δ) (Abb.65) wandelt sich partiell in reines Zink und in eine nickelreichere Zn/Ni-Verbindung um.

6.2.5.2 Hochtemperatur-Diffraktometrie

Zn/Ni-Schicht (alkalisch)

Die Ergebnisse der Hochtemperaturdiffraktometrie (in situ Thermobehandlung mit Beugungsaufnahme) bestätigen die Phasenumwandlungen zwischen $94 - 191^\circ\text{C}$ sowie den hohen Anteil an reinem Zink nach der Thermobehandlung. Wichtig für die Praxis ist die Erkenntnis, daß nach Abkühlung der Legierung die entstandenen Phasen erhalten bleiben. Auch die Härteabnahme um HV30 bzw. 120 in Abb.12 nach der Warmbehandlung (190°C , 23h) steht in Übereinstimmung mit der Phasenumwandlung zu hohen Reinzinkanteilen.

Zn/Ni-Schicht (sauer)

Die Auswertung der Hochtemperaturdiffraktogramme läßt erkennen, daß sich bei der Zn/Ni-Legierung (sauer) zwar bei 115°C Phasenumwandlungen andeuten, sich diese aber erst bei Temperaturen von $197 - 325^\circ\text{C}$ verstärken, so daß sie für werkstoffbedingte Warmbehandlungen (190°C , 23 h) von untergeordneter Bedeutung sein dürften. Dennoch ist festzustellen, daß die Härtezunahme - um ca. 100 Vickersseinheiten (Abb.13) - nach der Warmbehandlung auf Phasenumwandlungen hinweist, die für nickelreichere Legierungsbestandteile sprechen.

6.2.5.3 TEM-Ergebnisse

Die in den Elektronenbeugungsbildern der TEM-Proben gefundenen zahlreichen Phasen entsprechen dem Spektrum der bekannten stabilen Phasen NiZn_8 (δ), $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ), NiZn_3 (γ_1) des Ni-Zn Phasendiagrammes /62/ in Abb.65. In der Legierung des alkalischen Elektrolyts überwiegen im Abscheidungszustand mehr die nickelärmeren (NiZn_8 , $\text{Ni}_3\text{Zn}_{17}$, $\text{Ni}_3\text{Zn}_{14}$) Phasen, während in der des sauren Elektrolyts neben $\text{Ni}_3\text{Zn}_{17}$ auch die nickelreiche Phase NiZn_3 gefunden wird. Diese Feststellung steht sicher in engem Zusammenhang mit der Tatsache, daß bei der Zn/Ni-Schicht (sauer) größere Mengen Nickel (7-17%) (Abb. 62) in die Legierung aufgenommen werden, bei der Zn/Ni-Schicht (alkalisch) dagegen nur 7 bis 9% Ni. Die nickelreicheren Phasen erklären die größeren Mikrohärtigkeiten dieser Zn/Ni-Schichten.

Die Vielzahl der ermittelten Legierungsphasen ist ein charakteristisches Merkmal für die elektrolytisch hergestellten Zn/Ni-Legierungen, da u.a. durch gezielte Zugabe von Additiven (Stabilisatoren, Einebner etc.) zu den Elektrolyten die Elektrokristallisation erheblich „gestört“ abläuft.

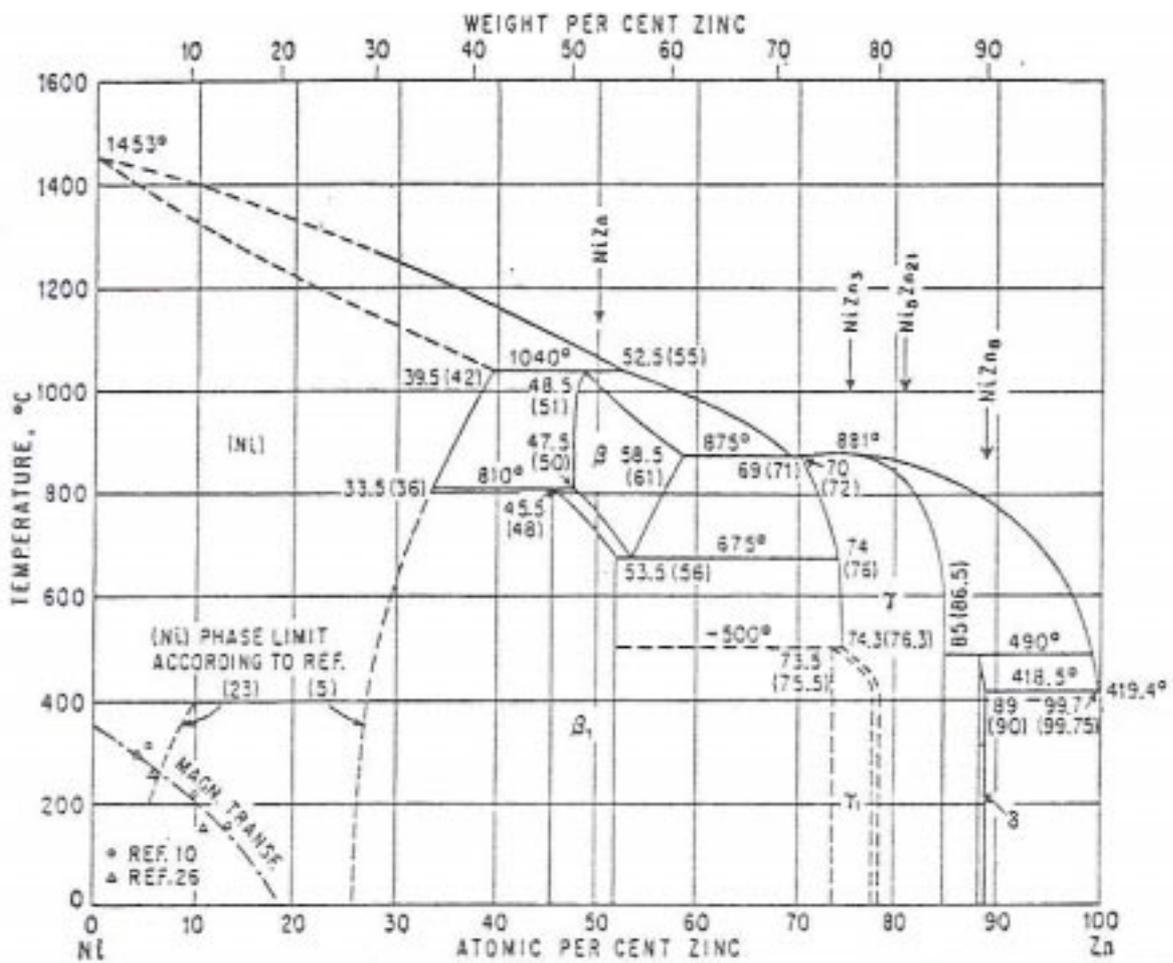


Abb. 65 Ni/Zn - Phasendiagramm /62/

6.3 Ergebnisse der chemischen Untersuchungen

6.3.1 Elektrodenpotentiale

Obwohl Zn (-970mV) (alkalisch) als deutlich unedler als Cd (LHE) (alkalisch) ausgewiesen wird (Abb.59,60), zeigt der Vergleich der Korrosionsbeständigkeit in Abb.64 8 bzw. 12 µm dicker Schichten die Überlegenheit von Cd sowohl bei der Weiß- als auch Rotrostbildung. Die Erklärung liegt in der Tatsache begründet, daß die Korrosionsprodukte des Kadmiums schwerer löslich bis praktisch unlöslich in Wasser sind.

Grundsätzlich sind die Elektrodenpotentiale der Zn/Ni-Schichten sowohl aus saurer als auch alkalischer Lösung in künstlichem Meerwasser wesentlich unedler als hochfester Stahl AISI 4340 und deshalb zu seinem Korrosionsschutz als Ersatz für Kadmium geeignet.

Zn/Ni-Schichten aus dem sauren Elektrolyt erreichen bei verfahrensbedingten Ni-Gehalten von 7 bis 17% Ni mit -840 mV ein durchschnittliches Elektrodenpotentialniveau (Abb.59), welches dem von Cd in seinem unedlen Charakter überlegen ist. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Feststellungen von Kudryavtsev /69/, der Zn/Ni-Überzügen aus leicht sauren ammoniumchloridhaltigen Elektrolyten, die 12 bis 15% Ni enthalten, eine verbesserte Fernschutzwirkung in natürlichen Korrosionsmitteln zuschreibt. Der im Vergleich zur Abscheidung aus der alkalischen Lösung edlere Charakter des Zn/Ni-Potentialniveaus (-840mV) aus der sauren Lösung ist vorwiegend dem Einfluß der nickelreichen Phase NiZn₃ zuzuschreiben.

Die Zn/Ni-Schichten aus dem alkalischen Bad werden im Bereich verfahrensrepräsentativer Stromdichten (1-6 A/dm²) mit Elektrodenpotentialen um -1000 mV in Abb.60 gegenüber Stahl (AISI 4340) deutlich unedler und gewähren deshalb im Vergleich zu Cd- (-742 mV) und Zn/Ni-Schichten (-840 mV) aus dem sauren Bad eine verbesserte Fernschutzwirkung. Die signifikant unedlere Wirkung der Zn/Ni-Beschichtung (alkalisch) ist auf die nickelarme Phase NiZn₈ bzw Ni₃Zn₂₂ zurückzuführen.

Die Ergebnisse korrespondieren auch mit den erhöhten Standzeiten der Zn/Ni-Schichten (alkalisch) im Salzsprühtest bis zum Rotrost.

6.3.2 Nickelgehalt in Zn/Ni-Legierungsschichten abhängig von der Stromdichte

Für die optimierten untersuchten Zn/Ni-Elektrolyte können grundsätzlich beeinflussende Verfahrensparameter wie Zusammensetzung, Temperatur, pH-Wert, Badbewegung des Elektrolyts konstant gehalten werden.

Ein wesentlicher Einflußfaktor auf die Legierungszusammensetzung der Schicht bleibt die sich lokal ergebende Stromdichte (A/dm^2), die bei komplexen profilierten Bauteilen durch Stromlinienhäufung infolge unterschiedlicher Elektrodenabstände Schwankungen von mehreren A/dm^2 unterworfen sein kann. Deshalb spricht der Vergleich der beiden Zn/Ni-Beschichtungsverfahren deutlich für die Beschichtung aus der alkalischen Lösung, weil die Kurvendarstellungen in Abb.61 erkennen lassen, daß der Ni-Gehalt in der Zn/Ni-Schicht (alkalisch) von der Stromdichte weitgehend unabhängig ist. Diese Feststellung ist wichtig, da von der Ni-Einbaurate die Legierungsphasen und -eigenschaften wie innere Spannungen, Härte, Elektrodenpotential, Korrosionsschutz beeinflusst werden. In der Abb.62 zeigen auch die an Blechen mittels AAS bzw. EDX dargestellten Mittelwerte die Abhängigkeit des fallenden Nickelgehaltes mit steigender Stromdichte in Zn/Ni-Schichten des sauren Bads. Auch der Vergleich der an Blechen und Stäben sowohl mit AAS als auch EDX gemessenen Nickelgehalte in Abb.63 zeigt die für die Beschichtung des alkalischen Elektrolyts charakteristische Unabhängigkeit des Nickelgehaltes von der Stromdichte.

6.3.3 Korrosionsschutz Cd, Zn, Zn/Ni

Die Ergebnisse des Salzsprühtestes der Abb.64 zeigen, daß Zn/Ni-Schichten sowohl aus der sauren als auch alkalischen Lösung geeignet sind, die Korrosionsbeständigkeit gegenüber reinen Zn- sowie Cd-Beschichtungen deutlich zu verbessern. Das Mitabscheiden von Ni in Zn/Ni-Schichten erhöht den Widerstand gegen Korrosion sowohl bei der Weiß- als auch bei der Rotrostbildung bedeutend. Die verbesserte Korrosionsschutzwirkung beruht auf der gleichzeitigen Existenz von unterschiedlichen Legierungsphasen. Die nickelärmeren sind gegenüber den nickelreicheren unedler und verhalten sich ihnen gegenüber anodisch /58/. Die Potential-unterschiede zwischen den Phasen sind ursächlich für den besseren Korrosionsschutz von elektrolytischen Zn/Ni-Schichten. Auch die Entstehung von weniger löslichen bis unlöslichen Korrosionsprodukten durch den Nickellegierungsanteil wirken sich fördernd auf die Korrosionsbeständigkeit aus.

Im einzelnen zeigen die Ergebnisse der Abb.64, daß schon ein Anteil von 2,5% Ni in der Legierung die Korrosionsbeständigkeit einer 8µm dicken Zn-Schicht aus dem alkalischen Bad von 650 h auf 1500 h bis zum Rotrost verbessert. Ab 7,5% Ni-Anteil erhöht sie sich auf 2000 h.

Im Vergleich mit - in der Luftfahrt gebräuchlichen - Cd-Schichten (LHE=Low Hydrogen-Embrittlement) zeigen Zn/Ni-Schichten (alkalisch) ab 7,5% Ni-Anteil annähernd gleiche Korrosionsbeständigkeit bis zum Weißrost und eine deutliche Verbesserung bis zum Rotrost.

Zn/Ni-Schichten (alkalisch) mit 5% Ni sind solchen aus dem sauren Bad mit ca 14% Ni-Rate in ihrem Korrosionsschutz vergleichbar. Ab 7,5% Ni-Anteil sind Zn/Ni-Schichten mit 2000 h bis zum Rotrost solchen aus dem sauren Elektrolyt im Salzsprühtest überlegen.

Die Überlegenheit der Zn/Ni-Beschichtung aus dem alkalischen Bad ist ihrem unedleren Charakter (-1000 mV) in Abb.60 auf Grund ihrer nickelärmeren Phasen Ni_3Zn_{22} und $NiZn_8$ zuzuschreiben.

7 Zusammenfassung

Am Beispiel der elektrolytischen Beschichtung aus einem sauren (CorroBan) bzw. alkalischen (Reflectalloy 200 Ni-J) Elektrolyt werden Zn/Ni-Legierungen als Kadmiumersatz zum Korrosionsschutz hochfester Stähle untersucht. Dabei zeigen die Zn/Ni-Schichten deutlich negativere Elektrodenpotentiale als die in der Luftfahrt gebräuchlichen Low Hydrogen Embrittlement (LHE) -Kadmiumschichten und übertreffen diese in der Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest. Größere Vorteile zeigen hierbei die Zn/Ni-Legierungen aus dem alkalischen Elektrolyt auf Grund ihrer unedleren nickelärmeren Phasen. Bei anwendungsüblichen Beschichtungsparametern erreichen sie im Vergleich zu LHE-Kadmiumschichten im Salzsprühtest eine höhere Standzeit bis zum Rotrost. Damit ergibt sich für die Zn/Ni-Schichten eine höhere korrosive Belastbarkeit im Vergleich zu den Kadmiumschichten.

Bei der elektrolytischen Beschichtung von ultrahochfesten Stählen zeigt sich die gefürchtete Wasserstoffversprödung grundsätzlich auch für Zn/Ni-Abscheidungen im Zeitstandversuch sowohl bei Anwendung des sauren als auch des alkalischen Elektrolyts.

Im Falle des sauren Verfahrens (CorroBan) ist sie auf Grund der für Wasserstoff bei 10-15 μm permeablen Schichten ebenso wie bei (LHE) Cd-Schichten durch eine Warmbehandlung reversibel. Bei den Schichten aus dem alkalischen Bad (Reflectalloy 200 Ni-J) ist auf Grund einer feineren, dichteren Abscheidung eine Wasserstoffeliminierung durch Warmbehandlung mangels ausreichender Effusionskanäle nicht hinreichend gegeben. Die Zeitstandversuche beweisen, daß bei Anwendung dünner Nickelzwichenschichten vor der Zn/Ni-Beschichtung mit anschließender geeigneter Warmbehandlung die gefährliche Wasserstoffversprödung aufgehoben werden kann. Damit ist grundsätzlich die Anwendung einer nickelarmen (6-9% Ni) Zn/Ni-Schicht aus dem alkalischen Elektrolyt auf ultrahochfesten Stählen möglich.

Die Zugeigenspannungen der Zn/Ni-Schichten des sauren Bads (20-90 N/mm^2) sind bezüglich der Dauerfestigkeit hochfester Stähle nachteilig. Die Druckeigenspannungen (20-40 N/mm^2) der Zn/Ni-Schichten des alkalischen Elektrolyts prädestinieren diese zur Anwendung auf hochfesten Stählen, sie wirken der Kerbempfindlichkeit dieser Stähle entgegen.

Die Unterschiede zwischen Kadmium- und Zn/Ni-Beschichtungen werden in charakteristischen REM-Aufnahmen der Struktur und Topographie sichtbar. Insbesondere ist die schädliche Wirkung der Zugeigenspannungen in der Legierungsabscheidung des sauren Bads erkennbar. So tritt ein Abplatzen der warmbehandelten Schichten vom Grundmaterial schon durch das Belasten einer metallographischen Präparation deutlich hervor.

Die grobkörnigen harten ($HV_{0,005} \ 364$, warmbehandelt) Schichten aus dem sauren Elektrolyt mit ihrer Neigung zu durchgehenden Rissen und der Gefahr des Abplatzens der Schicht bei mechanischer Belastung sind weder für die Anwendung bei Passungen im Fahrwerksbereich noch bei Schraubverbindungen als Gleitschicht bzw. Korrosionsschutz geeignet.

Aufschlußreiche Röntgenbeugungsdiagramme der Zn/Ni-Schichten vor, nach und während (Hochtemperaturdiffraktometrie) der Warmbehandlung geben Auskunft über mögliche unterschiedliche Phasenbildung und -umwandlungen. Elektronenbeugungsbilder von TEM-Proben im Abscheidungszustand ergänzen die Ergebnisse.

Hierbei wird deutlich, daß die nickelarmen Phasen $NiZn_8$ bzw. Ni_3Zn_{22} der Zn/Ni-Legierung aus dem alkalischen Elektrolyt bei Temperaturen unterhalb der verfahrens- und bauteilbedingten Warmbehandlung von $190^\circ\text{C}, 23\text{h}$ in einen hohen Anteil an reinem weichem Zn und eine nickelreichere Phase ($Ni_{5-x}Zn_{21-x}$) umgewandelt werden. Charakteristisch für die Zn/Ni-Legierung aus dem sauren Elektrolyt ist eine Umwandlung der Ausgangsphasen bei 115°C , die von der nachteiligen Steigerung der Härte der Zn/Ni-Abscheidung auf $HV_{0,005} \ 364$ begleitet wird.

Der wesentliche Einfluß der Stromdichte auf die Nickeleinbauraten in die Zn/Ni-Legierungen wird vergleichend dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die Beschichtung des alkalischen Elektrolyts im Gegensatz zu der des sauren von dem wesentlichen Elektrolyseparameter der Stromdichte unabhängig ist. Der gleichbleibende Ni-Gehalt zwischen 6 und 9% Ni der Legierung aus dem alkalischen Elektrolyt führt zu unedleren Beschichtungen mit negativeren Elektrodenpotentialen auf Grund nickelärmerer Phasen.

Die Bewertung der Ergebnisse insgesamt legt als Ersatz für Kadmium die Anwendung der Zn/Ni-Beschichtung des alkalischen Elektrolyts (Reflektalloy 200 Ni-J) zum Korrosionsschutz von hochfesten Stählen nahe.

Die Anwendung von Kadmium, insbesondere die elektrolytische Kadmiumbeschichtung von hochfesten Stählen, sollte aus Gründen der Umweltgiftigkeit durch ein umweltfreundlicheres Beschichtungsverfahren ersetzt werden.

Mit der elektrolytischen Zn/Ni-Beschichtung aus dem alkalischen Bad wurde ein adäquater Kadmiumersatz gefunden. Der Einsatz der Elektrolyse zum Zn/Ni-Beschichten von hochfesten Stahlbauteilen hat den Vorteil, daß bestehende Galvanikeinrichtungen zum Verkadmen durch geeignete Anpassungen weiterverwendet werden können.

Da das Elektrolyseverfahren der Zn/Ni-Beschichtung mit wässriger Lösung arbeitet, ist die Problematik der Wasseraufbereitung sowie die der Abwasserentsorgung weiterhin zu berücksichtigen, die allerdings mit bestehenden Wasseraufbereitungs- bzw. Abwasserbehandlungsanlagen ohne weiteres bewältigt werden können.

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, daß durch gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von zwei geeigneten Metallen (Zn und Ni) mit nachfolgender Warmbehandlung Legierungsschichten erzeugt werden können, die unterschiedliche intermetallische Zn/Ni-Phasen bilden. Die nebeneinander vorliegenden Phasen verleihen den Beschichtungen verbesserten Korrosionsschutz und im Fall der Abscheidung aus dem alkalischen Elektrolyt anwendungsgünstige mechanische Eigenschaften (Härte, Druckeigenspannungen).

In weiteren Untersuchungen sollte festgestellt werden, ob durch bekannte elektrolytische Legierungsabscheidung von zwei oder drei Metallen (z.B. Zn-Fe, Zn-Co, Ni-Sn oder Zn-Ni-Fe) in Verbindung mit einer nachfolgenden Warmbehandlung ähnlich nutzbare Schichten mit anwendungsgünstigen Eigenschaften erzeugt werden können.

8 Anhang

8.1 Zusammenstellung der Abbildungen und Tabellen

Abb.		Seite
1	Korrosionsschutzabhängigkeit von Zn/Ni vs Zn /5/	9
2	Galvanisiereinrichtung	26
3	Verfahrensablauf: Bleche, Diffraktometer-, TEM-Proben	29
4	Verfahrensablauf: Kerbschlagproben	30
5	Verfahrensablauf: Kerbzugproben	31
6	Verfahrensablauf: Folien, Plättchen	32
7	Kerbzugprobe gem. ASTM-F-519 /20/	33
8	Skizze - Spiralkontraktometer nach Brenner-Senderoff /68/	35
9	Zeitstandversuch nach ASTM F-519 an (sauer) Zn/Ni beschichteten Kerbzugproben SAE 4340	46
10	Zeitstandversuch nach ASTM F-519 an (alkalisch) Zn/Ni (~15 µm) beschichteten Kerbzugproben SAE 4340	47
11	Innere Spannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte in Zn/Ni-Schichten	48
12	Mikrohärteprüfung an Zn/Ni-Schichten (alkalischer Elektrolyt)	50
13	Mikrohärteprüfung an Zn/Ni-Schichten (2-3 A/dm ²) (saurer Elektrolyt)	51
14	Cd-Schicht (LHE-Bad, alkalisch) Tab. 2, Stromdichte 6-7 A/dm ² , A geätzter Querschliff, lichtoptisch, B und C Schichtoberflächen, REM	53
15	Cd-Schicht (LHE-Bad, alkalisch) Tab. 2, Stromdichte 6-7 A/dm ² , Randbereich der Probe, A und B Schichtoberflächen, REM	54
16	Cd-Schicht (LHE-Bad, alkalisch) Tab. 2, Stromdichte 2-3 A/dm ² , A geätzter Querschliff der Schicht, lichtoptisch, B und C Schichtoberflächen, REM	55
17	Cd-Schicht (LHE-Bad, alkalisch) Tab. 2, Stromdichte 2-3 A/dm ² , Randbereich, der Probe, A und B Schichtoberflächen, REM	56
18	Glanz-Cd-Schicht (alkalisch) Stromdichte 2 A/dm ² , A und B, geätzte Querschliffe der Schicht, lichtoptisch, C Schichtoberfläche, REM	57
19	Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm ² , A und B Schichtoberflächen, REM	59
20	Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm ² , Schichtoberfläche, REM	60

Abb.		Seite
21	Zn/Ni-Schicht (CorroBan,sauer), Stromdichte 3 A/dm ² , A geätzter Querschliff der Schicht, lichtoptisch, B verformungsfreie Bruchfläche der Schicht, REM (Kerbschlagversuch bei -173°C)	61
22	Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer) Stromdichte 3 A/dm ² , warmbehandelt 190°C, 23h, A und B Schichtoberflächen, REM	62
23	Zn/Ni-Schicht (CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm ² , warmbehandelt 190°C, 23h, A, B, C und D Schichtoberflächen REM, (B, C und D bei der Präparation abgeplatzte Schichten)	63f
24	Zn/Ni-Schicht (CorroBan sauer), Stromdichte 3 A/dm ² , warmbehandelt 190°C, 23h, geätzter Querschliff der Schicht, lichtoptisch	65
25	Zn/Ni-Schicht (CorroBan sauer), Stromdichte 3A/dm ² , Randbereich der Probe (geschliffene Blechoberfläche 25 RMS), A und B Schichtoberfläche, REM	66
26	Zn/Ni-Schicht /CorroBan, sauer), Stromdichte 3 A/dm ² , Randbereich der Probe (geschliffene Blechoberfläche 25 RMS), Schichtoberfläche, REM	67
27	Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , A und B Schichtoberflächen, REM	69
28	Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , Schichtoberfläche, REM	70
29	Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , geätzte Querschliffe, A lichtoptisch, B REM	71
30	Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , A geätzter Querschliff, REM, B verformungsfreie Bruchfläche der Schicht, REM (Kerbschlagversuch bei -173°C)	72
31	Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , warmbehandelt 190°C, 23h, A und B Schichtoberflächen, REM	73
32	Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni.J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , warmbehandelt 190°C, 23h, Schichtoberfläche, REM	74
33	Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 NI-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , warmbehandelt 190°C, 23h, geätzte Querschliffe der Schicht, A lichtoptisch, B REM	75
34	Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , warmbehandelt 190°C, 23h, geätzte Querschliffe der Schicht, A und B REM	76

Abb.	Seite
35 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200-Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3 A/dm ² , abgelöste Zn/Ni-Folien, nachträglich warmbehandelt 190°C, 23h, A, B, und C Rückseiten der Folien mit elementaren Zn-Ausscheidungen, REM	77
36 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J, alkalisch), Stromdichte 3A/dm ² , Randbereich der Probe (geschliffene Blechoberfläche 25 RMS), A und B Schichtoberflächen, REM	78
37 Zn/Ni-Schicht (Reflektalloy 200 Ni-J), Stromdichte 3 A/dm ² , Randbereich der Probe (geschliffene Blechoberfläche 25 RMS), Schichtoberfläche, REM	79
38 Kerbzugstab Zn/Ni (alkalisch) beschichtet ohne Ni-Zwischenschicht, warmbehandelt 190°C, 23h (Test 14, Tab.7), Übersichtsaufnahme der Kerb- und Bruchfläche	81
39 Kerbzugstab Zn/Ni (alkalisch) beschichtet wie Abb.38, A Bruchausgangsbereich, REM, B interkristalline Bruchfläche, REM	82
40 Vergrößerungen aus Abb.39, A Sprödbbruchfläche, REM, interkristalliner Bruch mit aufgeweiteten Korngrenzen, B Bruchfläche des duktilen Gewaltbruchs, REM	83
41 Anschliffe des Bruchausgangsbereichs der Abb.38, lichtoptisch, A interkristalliner Bruchausgang mit anschliessendem duktilen Gewaltbruch, B Vergrößerung des Anschliffs der Abb. 41A	84
42 Kerbzugstab Zn/Ni (alkalisch) ohne Ni-Zwischenschicht, nicht warmbehandelt (Test 2, Tab. 7), Bruchfläche im Bruchausgangsbereich, REM	85
43 Vergrößerung der Bruchfläche aus Abb.42, interkristalliner Bruch mit aufgeweiteten Korngrenzen, REM	86
44 Anschliff des Bruchausgangsbereichs der Abb. 42, Gewaltbruch, lichtoptisch	87
45 Kerbzugstab Zn/Ni (sauer) beschichtet ca 40 µm, warmbehandelt 190°C, 23h (Test 1, Tab. 6), A Übersichtsaufnahme der Bruchfläche, B interkristalliner Bruch im Bruchausgangsbereich,REM	88
46 Kerbzugstab (alkalisch) Zn/Ni beschichtet, mit Ni-Sulfamat-Zwischenschicht, warmbehandelt 190°C, 23h, (Test20, Tab.7), Übersichtsaufnahme der Kerb- und Bruchfläche mit dunklem Fleck	89
47 Vergrößerungen aus Abb. 46, REM, A Bruchausgangsbereich, B interkristalline Bruchfläche	90

Abb.	Seite
48 Vergrößerungen aus Abb. 46, REM, A Bruchausgang im Kerb, dunkler Fleck B und C Vergrößerungen der Abb. 48 A, Fehler in der Beschichtung der Kerbfläche	91f
49 Anschliffe des Bruchausgangsbereichs der Abb. 46, lichtoptisch, A Riß und unregelmäßige Bruchkontur, B Vergrößerung der Abb. 49 A	93
50 Ni-Gehalte (EDX) in Zn/Ni-Schicht (saurer Elektrolyt) ca 10 µm (2-3 A/dm ²) abhängig vom Abstand zur Basisoberfläche	95
51 Ni-Gehalte (EDX) in Zn/Ni-Schicht (alkalischer Elektrolyt) ca 10 µm abhängig vom Abstand zur Basisoberfläche	96
52 a Röntgenbeugungsdiagramm der Zn/Ni-Schicht (alkalisch), Winkelbereich 9-90 2θ-Grad, OB=Abscheidungs Zustand, TB=Warmbehandlung 190°C, 23h,	97
52 b Röntgenbeugungsdiagramm der Zn/Ni-Schicht (alkalisch), Winkelbereich 38-50 2θ Grad, OB Abscheidungs Zustand, TB Warmbehandlung 190°C, 23h	98
53 Phasenumwandlungen der Zn/Ni „Reflektalloy 200 Ni-J“ (alkalisch) von RT-191°C	101
54 Phasenumwandlung der Zn/Ni-Schicht „CorroBan“ (sauer) von RT-399°C	102
55 Struktur der Zn/Ni-Probe (alkalisch) mit den Phasen Ni ₃ Zn ₁₄ oder Ni ₅ Zn ₂₁ A TEM-Aufnahme, B Elektronenbeugungsbild, C indizierte Beugungsreflexe	104f
56 Struktur Zn/Ni-Probe (alkalisch) mit der Phase NiZn ₈ , A TEM-Aufnahme, B Elektronenbeugungsbild, C indizierte Beugungsreflexe	106f
57 Struktur der Zn/Ni-Probe (alkalisch) mit der Phase Ni ₃ Zn ₁₇ A TEM-Aufnahme mit (100) Atomebenen, d ₍₁₀₀₎ = 8,918Å D Elektronenbeugungsbild, C indizierte Beugungsreflexe	108f
58 Struktur der Zn/Ni-Probe (sauer) mit den Phasen NiZn ₃ und Ni ₃ Zn ₁₇ , A TEM-Aufnahme, B Elektronenbeugungsbild, C indizierte Beugungsreflexe	110f
59 Elektrodenpotential in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt in Zn/Ni-Schichten (saurer Elektrolyt) gegen Kalomel in künstlichem Meerwasser	112
60 Elektrodenpotential in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt in Zn/Ni-Schichten (alkalischer Elektrolyt) gegen Kalomel in künstlichem Meerwasser	113
61 Nickelgehalt in Abhängigkeit von der Stromdichte in Zn/Ni-Schichten	115

Abb.		Seite
62	Nickelgehalt in Abhängigkeit von der Stromdichte in Zn/Ni-Schichten (saurer Elektrolyt)	116
63	Nickelgehalt in Abhängigkeit von der Stromdichte in Zn/Ni-Schichten (alkalischer Elektrolyt)	117
64	Korrosionsbeständigkeit von gelbchromatierten Zn-, Zn/Ni- bzw. Cd-Schichten aus alkalischen bzw. sauren Elektrolyten nach ASTM B117 /31/54/67/	119
65	Ni-Zn Phasendiagramm /62/	126

Tab.		Seite
1	Flugzeugkennwerte bezüglich niedriglegierter hochfester Stähle der Fahrwerke	6
2	Zusammensetzung, Verfahrensparameter der Cd- bzw Zn/Ni-Elektrolyte	27
3	Vorbehandlungsbäder für Nickelzwischen-schichten	28
4	Zusammenstellung der Elektrolytanalyse (AAS)	39
5	Zusammenstellung der Schichtanalyse (AAS)	40
6	Ergebnisse der mit „CorroBan“(sauer) Zn/Ni beschichteten Kerbzugstäbe nach ASTM-F-519	43
7	Ergebnisse der mit „Reflektalloy 200 Ni-J“ (alkalisch) Zn/Ni beschichteten Kerbzugstäbe nach ASTM-F-519	44f
8	Ergebnisse der inneren Spannungen in Zn/Ni-Schichten (alkalisch bzw. sauer)	49
9	Röntgenreflexlagen	99

8.2 Schrifttumsverzeichnis

- /1/ Nagel, G.:
Der Einfluß der Raustrahlvorbehandlung auf die Wasserstoffaufnahme beim
Kadmieren von hochfesten Stählen
Dissert. TU Berlin 1976
- /2/ Boeing Aircraft Company:
Low hydrogen embrittlement cadmium plating. Process Specification BAC 5718
(1993) Rev.H S 1...18
- /3/ Baeyens, P.:
Nicht mehr Kadmieren. „Galvanotechnik“ 7, (1977) S. 590...597
- /4/ BGB:
Verordnung der Bundesregierung zur Novellierung der Gefahrstoffverordnung.
Drucksache 200/93, S. 302/303
- /5/ Vater, L.D.:
Die Zink/Nickelabscheidung. „Metalloberfläche“ 5, (1989) S. 201...205
- /6/ Hsu, G.F.:
A new zinc/nickel electroplating process, alternative to cadmiumplating.
SAE Technical Paper Series 840815 (1983) S. 3...14
- /7/ Boeing Aircraft Company:
Zinc/Nickel Alloy Plating. Process Specification BAC 5637 (1992) S. 1...20
- /8/ Nagel, G.:
Wasserstoffversprödung, Ursprung, Verhinderung. Lufthansabericht (1974) S 1...9
- /9/ Paatsch, W.:
Probleme der Wasserstoffversprödung in der Galvanotechnik.
„Galvanotechnik“ 6, (1975)
- /10/ Jansen, R. und P. Preikschat:
Wasserstoffversprödung. „Techn. Brief 8“ Surtec GmbH (1995) S. 6/7
- /11/ Deutsche Gesellschaft für Oberflächentechnik:
Vermeidung einer Wasserstoffversprödung galvanisierter Bauteile aus Stahl.
„Arbeitsblatt DGO“ (1980) S 3...11

- /12/ Manchen, W. und A. Wibranetz:
 Elektrochemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1959)
 S. 122...23
- /13/ Paatsch, W.:
 Wasserstoff und Oberflächentechnik. „Galvanotechnik“ 9, (1996) S. 2906...08
- /14/ Bastien, P.:
 Mechanismus der Wasserstoffversprödung. „Materialprüfung“ 1, (1959) S. ¾
- /15/ Bretin, L. und M. Toitot:
 L'hydrogene dans les metaux. „Editions Science et Industrie“ Paris (1972)
 S. 306/307
- /16/ Troiano, A.R.:
 Hydrogen in steel. „Journal of the Iron Steel Institute“ (1958) S. 37...39
- /17/ Troiano, A.R.:
 Hydrogenembrittlement. „Trans. ASM“ 12, (1960) S. 54/55
- /18/ Paatsch, W.:
 Wasserstoffversprödung ein zentrales Thema der Vorbehandlung.
 „Galvanotechnik“ 3, (1995) S. 767...73
- /19/ Wright, D.A. und N. Gage:
 Zinc/nickel electroplate replacement for cadmium electroplate on high strength
 steel. 30th Airline Plating and Metal Finishing Forum, Dallas USA. Berichtsband AESF,
 Orlando USA 4, (1994)
- /20/ American Society for Testing and Materials (ASTM):
 Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Testing of Plating
 Processes and Aircraft Maintenance Chemicals. ASTM Designation: F 519,
 edition 1993
- /21/ Kuyavtsev, V.N. und K.S. Pedan:
 Untersuchungen der Wasserstoffaufnahme von Stahl bei der elektrolytischen
 Metallabscheidung. „Galvanotechnik“ 12, (1991) S. 4180...85
- /22/ Gerlach, K.:
 HHT-Stahl Eigenschaften, Verhalten, allg. Übersicht. Lufthansa Mitteilung,
 HAM WZ1 1975

- /23/ Zerbes, G.:
Einfluß von Beizinhibitoren auf die Entstehung von wasserstoffinduziertem Sprödbbruch.
„Galvanotechnik“ 2, (1995) S. 398...402
- /24/ Spindler, W. und B. Gysen:
Kugelstrahluntersuchungen an Werkstoff CK 45. MAK Kiel, Lufthansa Hamburg 1980
- /25/ Paatsch, W.:
Long delay hydrogen embrittlement phenomena by plating high strength steel
components. 32nd Aerial Plating and Metal Finishing Forum, Tulsa USA. Berichtsband
AESF, Orlando USA 4, (1996) S.159...67
- /26/ Giorda, G. und C. Gorla:
Depots Electrolytiques de Zinc et de Cadmium. 9th World Congress,
Berichtsband VOM Amsterdam 1976 S. 1...10
- /27/ Malik, M.:
Porous cadmium plating of High strength low alloy steel parts. Lufthansa
HAM ITT, Report Nr. 131/93
- /28/ Boeing Aircraft Company:
Cadmium Plating. Process Specification, BAC 5701 (1995) Rev. L S. 1...24
- /29/ Wright, D.A. und N. Gage:
Characteristics and verification of low hydrogen embrittlement zinc/nickel
electroplate, developed for corrosion protection of high strength steels.
IMI-Meeting. Birmingham GB 1994, S. 43...52
- /30/ Fasko, G.:
Korrosionsschutz durch galvanische Überzüge. „Galvanotechnik“ 10, (1995)
S. 3187...89
- /31/ Hsu, G.F.:
Low hydrogen embrittlement zinc/nickel electroplating an alternative to cadmium
update. SAE Technical Paper Series 840815 (1984) S.1...7
- /32/ Hsu, G.:
Zinc/nickel alloy plating an alternative to cadmium.
„Plating and Surface Finishing“ 4, (1984) S.52...55

- /33/ Gysen, B.:
Galvanotechnische Entwicklung bei der Flugzeugteilereparatur.
„Oberfläche Jot“ 11, (1985) S. 18...20
- /34/ Pure Coating Inc.:
A non embrittling, non toxic zinc-nickel process. Mitteilung Nr. 103 6, (1993)
- /35/ Römer, K.; Loar, G. und T.S. Aoe.
Schwachsäure und alkalische Zinklegierungselektrolyte. „Galvanotechnik“
6, (1990) S. 1986...93
- /36/ Zaki, N.:
Zinc/nickel alloy plating. „Metalfinishing“ 6, (1989) S 2...6
- /37/ Bates, J.A.:
Comparison of alkaline and acid Zn/Ni as a replacement coating for cadmium.
30th Airline Plating and Metalfinishing Forum, Dallas USA. Berichtsband AESF,
Orlando USA 4, (1994) S.40...43
- /38/ Tindall, G.:
A zinc/nickel alloy elektrodeposition tested to cadmium military specification.
30th Airline and Metalfinishing Forum, Dallas USA. Berichtsband AESF,
Orlando USA 4, (1994) S 66...69
- /39/ Loar, G.:
Zinc/nickel alloy plating up date. Preforum Seminary Mc Gean Rohco Inc.,
Hartford USA 4, (1993) Berichtsband S. 2...4
- /40/ Podiumsdiskussion DGO-Jahrestagung 1995:
Tendenzen des Einsatzes von Zinklegierungen. „Galvanotechnik“ 12, (1995) S. 3965...66
- /41/ Graham, G. H.:
Alkaline zinc-nickel process. Tinker Airforce Base , Oklahoma USA.
Fax-Mitteilung 6, (1996)
- /42/ Loar, G.:
Zinc/nickel alloy plating. Preforum Seminary McmGean Rohco Inc., Dallas USA
4, (1994) S. 1...4
- /43/ Blasberg F u E Msch-Hi:
Zinloy TR. Gebrauchsanweisung, Blasbergoberflächentechnik GmbH (1983) S 1...5

- /44/ Kurpjoweit, M.:
Einsatzmöglichkeiten moderner Zinklegierungselektrolyte.
„Galvanotechnik“ 10, (1994) S. 3252...56
- /45/ Verberne, J. C. und I. Hardley:
Electroplated zinc and zinc-alloy coatings, static and mobile corrosion studies.
12th World Congress On Surface Finishing, Berichtsband AITE Paris. (1988) S. 31...39
- /46/ Vater, L. D.:
Deweka-Coroplast ZNL. Kampschulte & Cie Laborvorschrift 3, (1989) S. 2...10
- /47/ Hoffmann, U.:
Korrosionsbeständigkeit neuartiger Zinklegierungssysteme bei erhöhter Temperaturbeanspruchung. „Galvanotechnik“ 11, (1995) S. 3606...7
- /48/ Oki, T. und M. Younan:
Oberflächenmorphologie und Korrosionswiderstand von elektrolytisch abgeschiedenen Zn/Ni/Fe-Legierungen aus salzsauren Bädern. „Galvanotechnik“ 4, (1996) S. 1131...39
- /49/ Kurach, M. und T. Tenaka:
Zinc-nickel alloys. Congress International Union of Electrodeposition and Surfacefinishing, Paris (1973) Berichtsband S. 152...53
- /50/ Christian, T. K. und H. Payer:
Corrosion resistance. ILZRO Research Report, NewYork. (1980) S. 286...87
- /51/ Römer, K.; Loar, G. und T. S. Aoe:
Zinc-alloy electrodeposits for improved corrosion protection.
„Plating and Surface Finishing“ 3, (1991) S. 1...6
- /52/ Schantz, D. H.:
Zinc-nickel. US Patent 2,419,231 4, (1947)
- /53/ Knaak, E.:
Innovative Galvanotechnik, Zinklegierungsabscheidungen.
„Galvanotechnik“ 5, (1996) S. 1516/17
- /54/ Stropki, J. T. und G. H. Graham:
Evaluation of zinc alloys as an alternative to cadmium. 31th Airline Plating and Metalfinishing Forum, Denver USA. Berichtsband AESF, Orlando USA
4, (1995) S. 13...20

- /55/ Dittebrand, U. und B. Schmitz:
Zinc/nickel alloy coatings give the best results. „The Magazine of the Nickel Development Institute“ 12, (1987) S. 1...2
- /56/ Römer, K.; Loar, G. und T. J. Aoe:
Zinc- alloy deposits for improved corrosion protection. Mc Gean Rohco Inc. (Cleveland USA) Revue 4, (1992) S. 1...12
- /57/ Knaak, E. und L. Läser:
Verbesserungen des Korrosionsschutzes durch Zinklegierungen.
Blasberg -Oberflächentechnik GmbH, (1983) S. 1...6
- /58/ Malik, M.:
Entwicklung neuer Typen von Barrierschichten als Korrosions- und Erosionsschutz bei höheren Temperaturen. Forschungsarbeit BMFT, Projekt Nr 45/7S (1983) S.16...19
- /59/ Malik, M.:
Diffusion characteristics of heat-treated electrodeposited nickel/cadmium coatings.
Dissertation University of London 4, (1975) S. 171/172
- /60/ Kurimoto, T.:
Corrosion resistance of zinc/nickel alloy. 10th World Congress on Metal Finishing, Berichtsband Metal Finishing Society of Japan, Tokyo (1980) S. 128...132
- /61/ Nagasaki, H. und A. Shibuya:
Zinc- nickel alloys. SAE Technical Paper Series 820332 , Detroit USA (1980)
- /62/ Hansen, M.:
Constitution Of Binary Alloys. Mc Graw , W-Hill Book Company Inc. (1958) S.1060
- /63/ Carr, J. M. und M. J. Robinson:
Zinc -nickel electrolyte. „Metal Finishing“ 2, (1995) S.58...64
- /64/ Wright, D. A. und N. Gage:
Zinc/nickel deposition. „Metal Finishing“ 4, (1994) S. 130...33
- /65/ Gage, N. und D. N. Wright:
Zinc-nickel alloy developed for corrosion protection.
„Metal Finishing“ 4, (1995) S. 40...45
- /66/ Loar, G.:
Recent development in zinc/nickel alloy plating. 30th Airline Plating and Metal Finishing Forum, Dallas USA. Berichtsband AESF, Orlando USA 4, (1994) S. 3...5

/67/ Weiland & Cie:

Alkalisches Zink-Nickel-Bad Reflektalloy 200 Ni-J. Arbeitsanweisung, (1994) S. 1...14

/68/ Pratt & Whitney:

Determination of plate stress in plate solution by Brenner-Senderoff contractometer.

Test Method P-66 Standard Practices 70-44-3 (1994) S.91...100

/69/ Kudryavtsev, N. T.:

Handbuch der Galvanotechnik, Band 2, Carl Hanser Verlag München 1966 S. 470...71

9 Lebenslauf und Bildungsweg des Verfassers

Name: Bert Gysen

Geburtstag: 06. Juni 1935

Geburtsort: Aachen

Schulbildung: 1942 - 47 Volksschule Aachen
1947 - 56 Couven-Gymnasium Aachen
03. März 1956 Reifeprüfung

Studium: 1956 - 62 Hüttenkunde
Fachrichtung: Eisenhüttenkunde
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
20. März 1962 Diplom-Hauptprüfung

Beruf: 1962 - 63 Versuchs- und Entwicklungslabor
Dr W. Kampschulte & Cie Solingen

1963 -75 Technische Leitung Spezialfabrik für Galvanotechnik
Galvanotechnique SPRL Machelen (Bt) Belgien

1975 -94 Fertigungsleitung Galvanik
Deutsche Lufthansa AG Hamburg

Familie: seit 1963 verheiratet, 2 Töchter

Wohnort: Garleff-Bindt-Weg 21
22399 Hamburg