

Elektrochemische Verfahren in der Entwicklung chrom(VI)freier Passivschichten

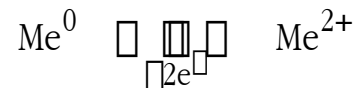
Dr. Rolf Jansen • SurTec Deutschland GmbH • Zwingenberg

Themen

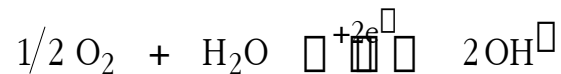
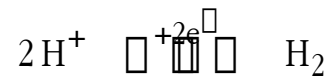
- Korrosion aus elektrochemischer Sicht
- Korrosionsschutz durch Zink und Chromatierung
- Salzsprühnebeltest & Co.
- Elektrochemische Messungen
 - Prüfteile, Elektroden und Meßplatz
 - Messung von potentiodynamischen Stromspannungskurven
- Ausblick: Elektrochemische Korrosionsprüfungen als Ergänzung zum Salzsprühnebeltest zur Qualitätskontrolle in der Fertigung

- Die Korrosion ist ein elektrochemischer Redoxprozeß.
- Dabei wird beispielsweise ein Metall durch Protonen des Mediums und/oder direkt durch Luftsauerstoff oxidiert.
- Wie bei allen Redoxprozessen kann auch die Korrosion als die Summe ihrer Teilreaktionen, nämlich Reduktion und Oxidation aufgefaßt werden:

anodische Oxidation des Metalls



kathodische Reduktion der Protonen bzw. des Luftsauerstoffs



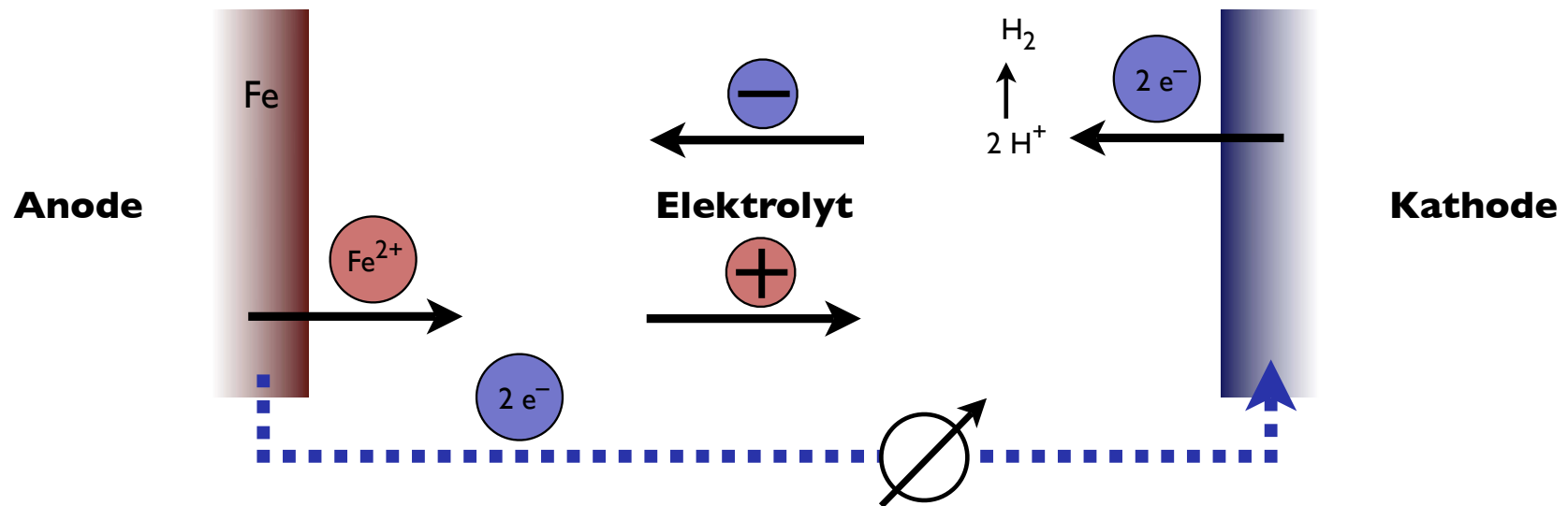
- Bei den Teilreaktionen handelt es sich um heterogene elektrochemische Prozesse, das heißt, es findet ein Ladungstransfer an einer Phasengrenze statt.
- Es liegen also elektrochemische Elektroden, nämlich Anode und Kathode vor:



An der **Anode** treten positiv geladene Kationen in den Elektrolyten aus oder negative Ladungen (Elektronen bzw. Anionen) aus dem Elektrolyten ein. Anodische Prozesse sind **Oxidations**prozesse. Bei der Korrosion ist die Anode die **Negative** – bei getriebenen Prozessen (z.B. Galvanotechnik) ist die Anode die **Positive**.

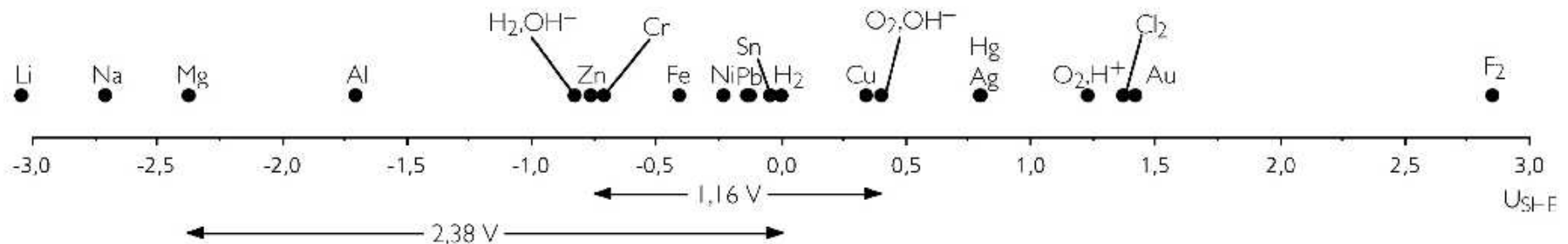
An der **Kathode** treten negative Ladungen (Elektronen bzw. Anionen) in den Elektrolyten aus und/oder positiv geladene Kationen aus dem Elektrolyten ein. Kathodische Prozesse sind **Reduktions**prozesse. Bei der Korrosion ist die Kathode die **Positive** – bei getriebenen Prozessen (z.B. Galvanotechnik) ist die Kathode die **Negative**.

- Bei den Teilreaktionen handelt es sich um heterogene elektrochemische Prozesse, das heißt, es findet ein Ladungstransfer an einer Phasengrenze statt.
- Es liegen also elektrochemische Elektroden, nämlich Anode und Kathode vor:



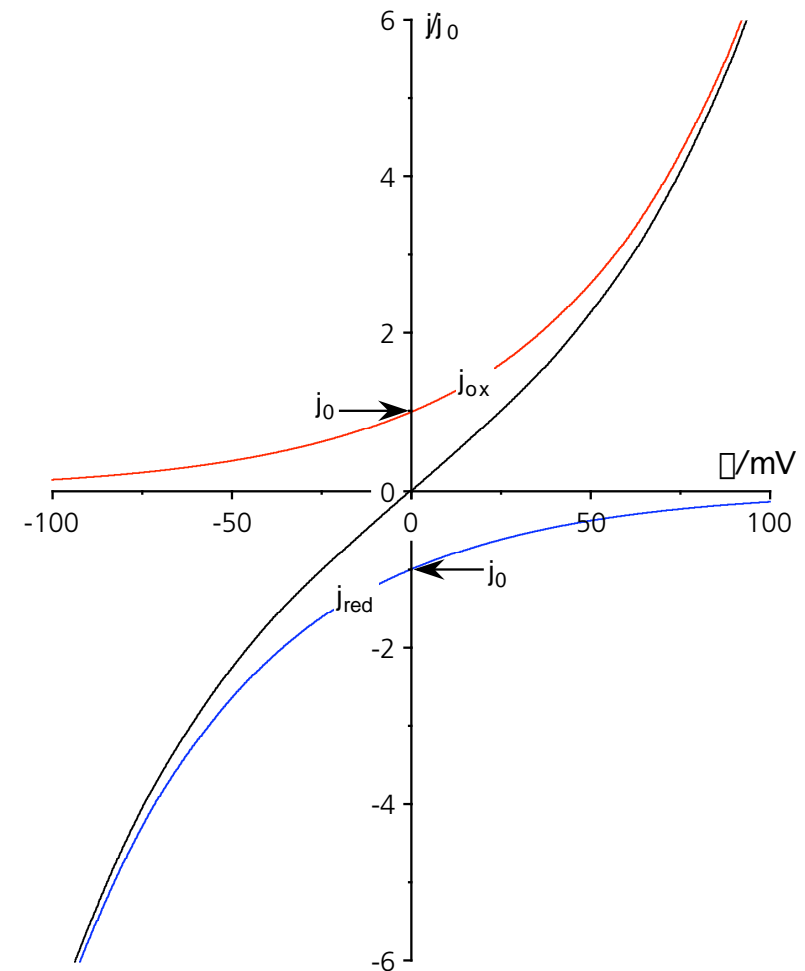
- Der Ladungstransport kann innerhalb des Metalls durch Elektronen erfolgen. Daher müssen anodische Oxidation und kathodische Reduktion nicht notwendigerweise am gleichen Ort, jedoch immer zur gleichen Zeit und im selben Umfang ablaufen.

- Elektrochemische Elektroden besitzen ein charakteristisches **elektrochemisches Potential**. Wenn nach außen hin keine Reaktion stattfindet spricht man vom **Gleichgewichtspotential**.
- Eine Reaktion wie die Korrosion kann nur dann stattfinden, wenn eine elektrochemische Elektrode mit einer (oder mehreren) anderen kombiniert wird, und es zu Potentialdifferenzen also elektrischen Spannungen kommt.

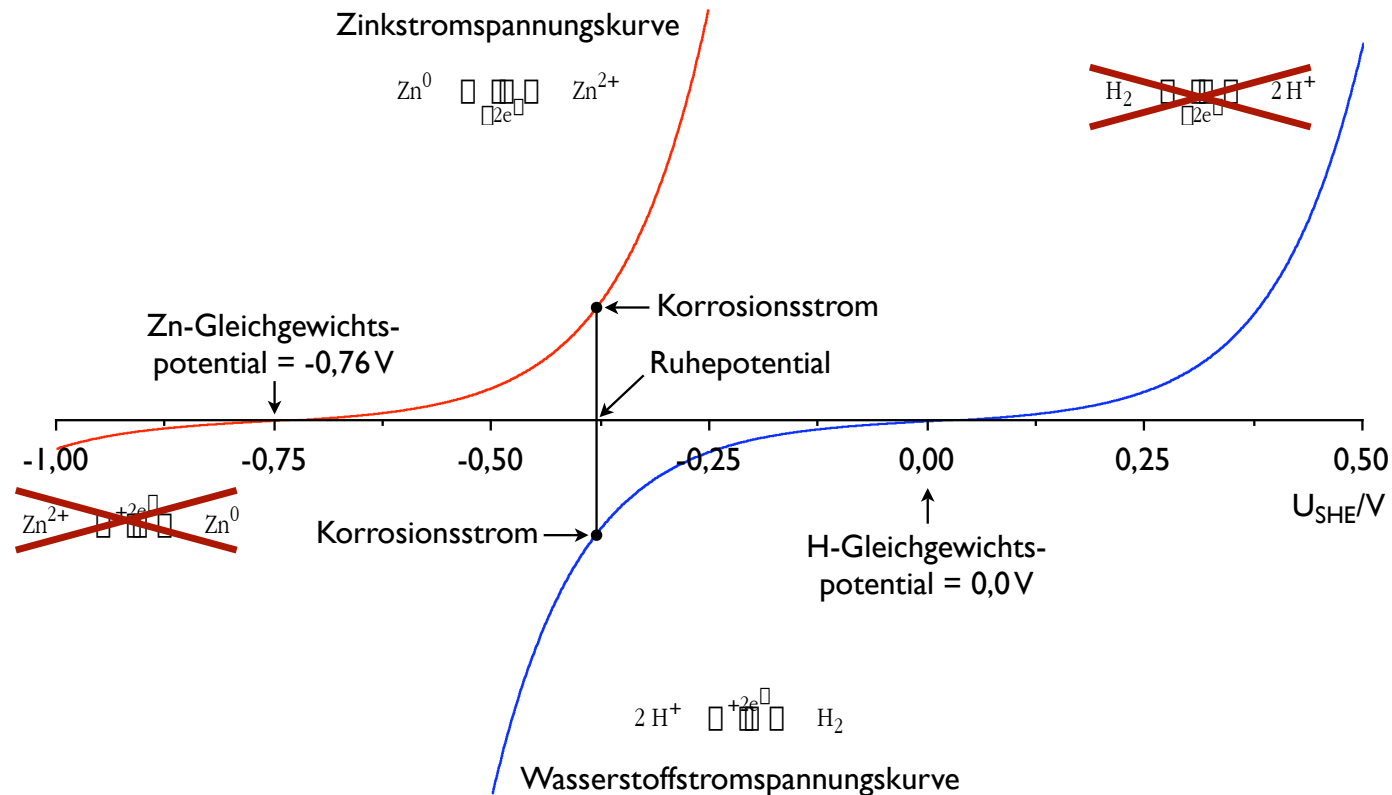


- Die treibende Kraft für elektrochemische Prozesse sind demnach immer elektrische Spannungen also Potentialdifferenzen und nicht Potentiale.
- Wenn der Stromkreis geschlossen ist, dann bewirkt eine **Spannung** einen elektrischen **Strom** und damit eine elektrochemische Reaktion. Die Stromstärke bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann entsprechend des Ohm'schen Gesetzes vom elektrischen **Widerstand** im Stromkreis abhängig.

- Der elektrische Widerstand setzt sich bei elektrochemischen Prozessen unter anderem aus den Widerständen des jeweiligen Ladungsdurchtritts, dem Elektrolytwiderstand und den Widerständen von **Deck-/ Passivschichten** zusammen.
- Der Durchtrittswiderstand ist abhängig von der Überspannung. Als **Überspannung** η wird die Potentialdifferenz zum Gleichgewichtspotential $\Delta\varphi_0$ bezeichnet.
- Die typische Durchtrittsstromspannungskurve ist nicht-linear und kann nach Butler-Volmer durch zwei überlagerte e-Funktionen für die Hin- und Rückreaktion (j_{red} und j_{ox}) beschrieben werden.
- Beim Gleichgewichtspotential ($\eta = 0$) sind beide Reaktionen gleichschnell, und j_0 ist die dazugehörige Reaktionsgeschwindigkeit in der Form einer Stromdichte – das ist die **Austauschstromdichte**.

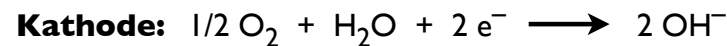
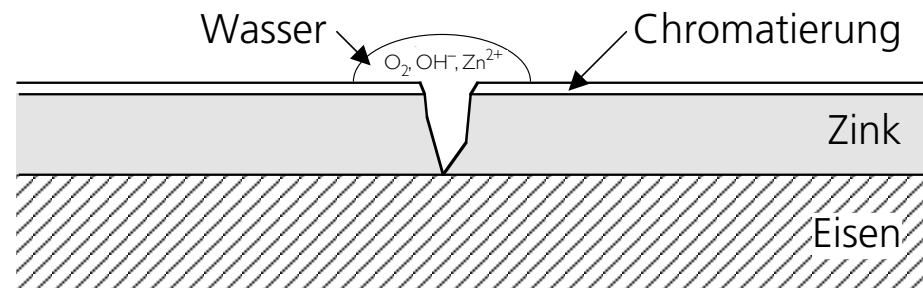


- Die Korrosion kann als die Kombination von mindestens zwei solcher Stromspannungskurven (Hin-/Rückreaktionspaare) beschrieben werden. **Beispiel:** Säurekorrosion von Zink

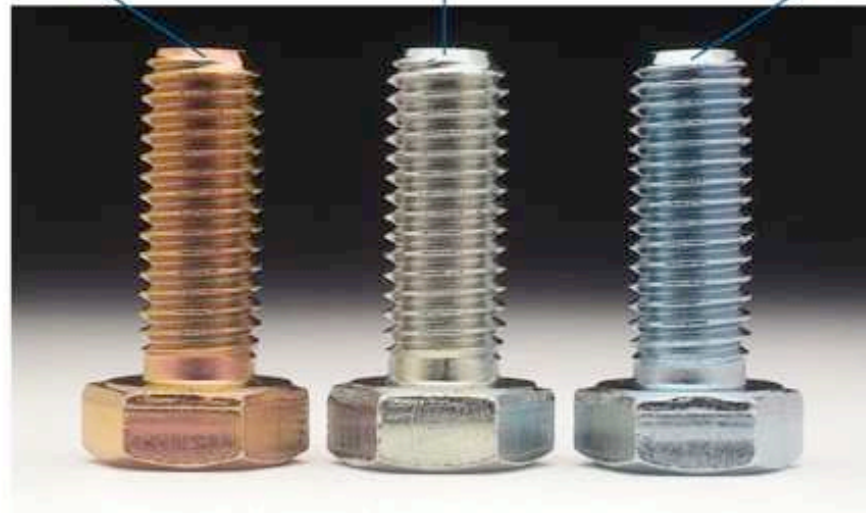
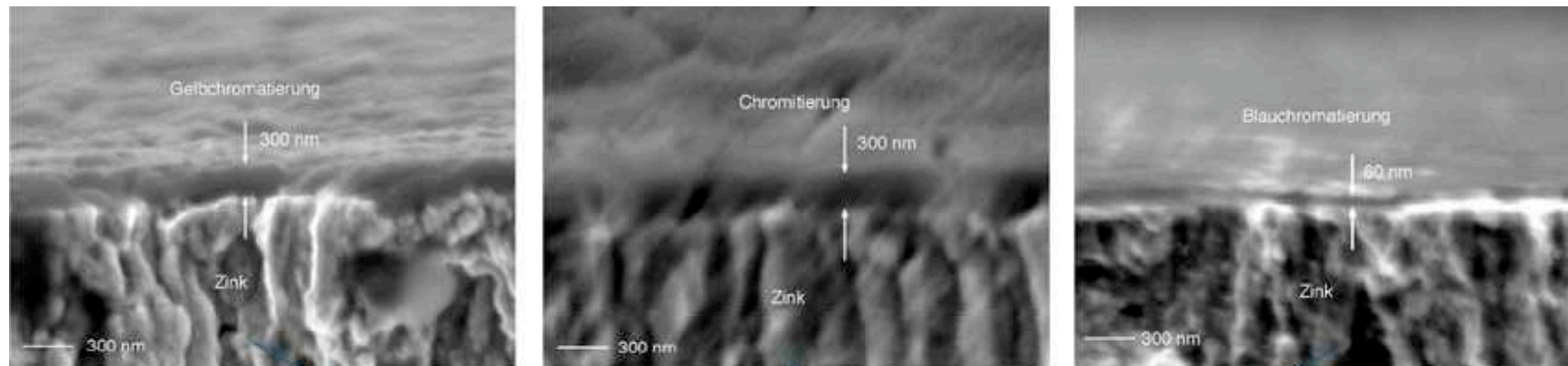


- Typischerweise wird Zink zum Schutz von Stahl und anderen Eisenwerkstoffen verwendet, denn Eisen steht in der elektrochemischen Spannungsreihe positiver als Zink, d.h.
- Zink ist unedler als Eisen und stellt im galvanischen Element die Anode dar und am Stahl finden **allenfalls kathodische** Prozesse statt.
- Eisen als edleres Metall ist daher solange kathodisch geschützt, bis das Zink wegkorrodiert ist.

■ **Mechanismus:**



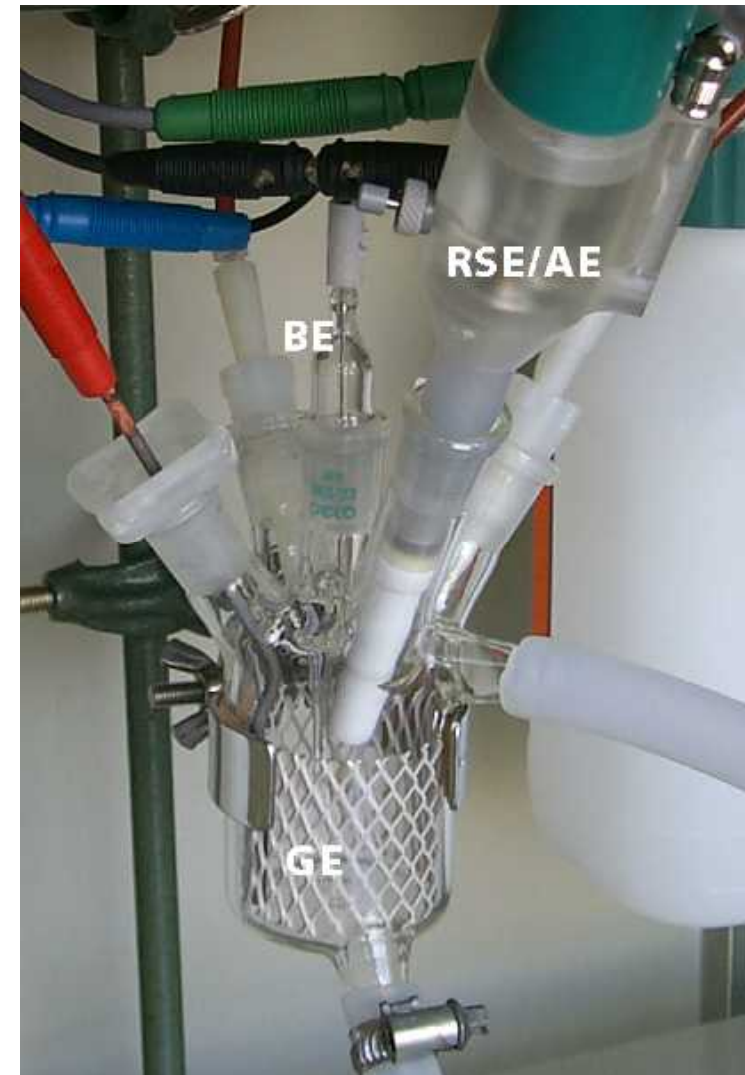
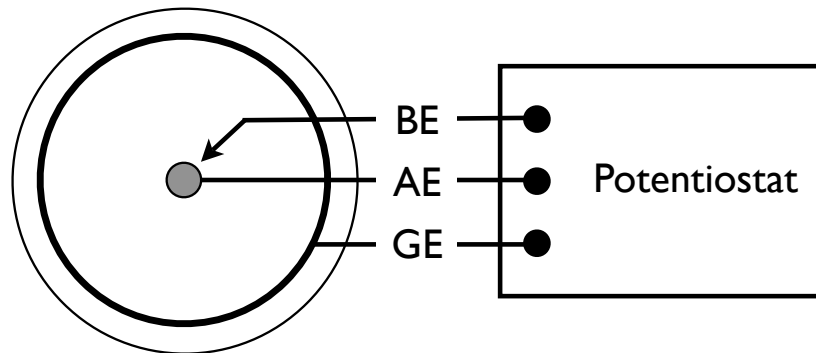
- **Einflußgrößen:** Schichtdicke, Metallverteilung, Fremdmetalle (machen die Zinkschicht edler – Legierungen bieten daher einen höheren Korrosionsschutz)



- Die gängigste Korrosionsprüfmethode für verzinkte und chromatierte Bauteile ist der neutrale Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 SS. Hierbei werden die zu prüfenden Teile in einer Kammer unter definierten Bedingungen mit einer 5%igen neutralen (ca. pH 7) Kochsalzlösung besprüht.
- Die Teile werden dann in regelmäßigen Abständen (üblicherweise alle 24 h) in festgelegter Weise (DIN 50961) auf optische Veränderungen hin überprüft.
- Der Korrosionsschutz durch eine Chromatschicht bzw. Passivschicht ergibt sich dann in Stunden Salzsprühnebeltest bis zum ersten Auftreten von Zinkkorrosionsprodukten (Weißrost), und die Korrosionsbeständigkeit des gesamten Schichtsystems Zink + Chromatierung/Passivierung wird in Stunden Salzsprühnebeltest bis zum Auftreten von Rotrost angegeben.
- Die Mehrzahl aller Spezifikationen und Liefervereinbarungen über den Korrosionsschutz von verzinkten und chromatierten/passivierten Bauteilen legt den neutralen Salzsprühnebeltest zugrunde.
- In ähnlicher Weise funktionieren weitere Prüfmethode bei denen die Bauteile mit anderen Medien besprüht oder betaut werden. Beim CASS-Test wird nach DIN 50021 CASS eine kupferhaltige Kochsalzlösung versprüht. Beim Kondenswassertest nach DIN 50018 werden die Teile unter definierten Bedingungen betaut. Beim Kesternichtest nach DIN 50017 werden die Teile einem feuchten SO₂-haltigen Klima ausgesetzt.

- Die Salzsprühnebelprüfung ist besonders bei der Entwicklung von Korrosionsschutzsystemen ein unbefriedigendes Instrument.
- Die Ergebnisse streuen sehr stark. Es müssen immer viele Teile beschichtet und getestet werden, um eine aussagekräftige Statistik zu erhalten.
- Die Korrosionsschutzwerte liegen erst mehrere Tage bis Wochen nach dem Beschichtungsversuch vor. Der Entwicklung-Versuch-Test-Zyklus wird dadurch entsprechend stark verzögert.
- Es ist ineffektiv, bei der laufenden Entwicklung auf die letzten Korrosionsschutzergebnisse zu warten. Die Versuchskampagnen werden deshalb von vornherein breiter angelegt – man stellt dann allerdings nach Auswertung der Korrosionsergebnisse fest, daß man sich manche Arbeit hätte sparen können.
- Speziell bei der Entwicklung von Passivierungen auf Zink und Zinklegierungen bieten sich auch elektrochemische Messungen zur Bestimmung des Korrosionsschutzes an.
- So lassen sich durch die Aufnahme von potentiodynamischen Stromspannungskurven von Prüfteilen in 5%iger neutraler Kochsalzlösung schnell und zuverlässig der **Korrosionswiderstand** und auch der **Korrosionsstrom** als Kenngrößen für eine Passivschicht ermitteln.

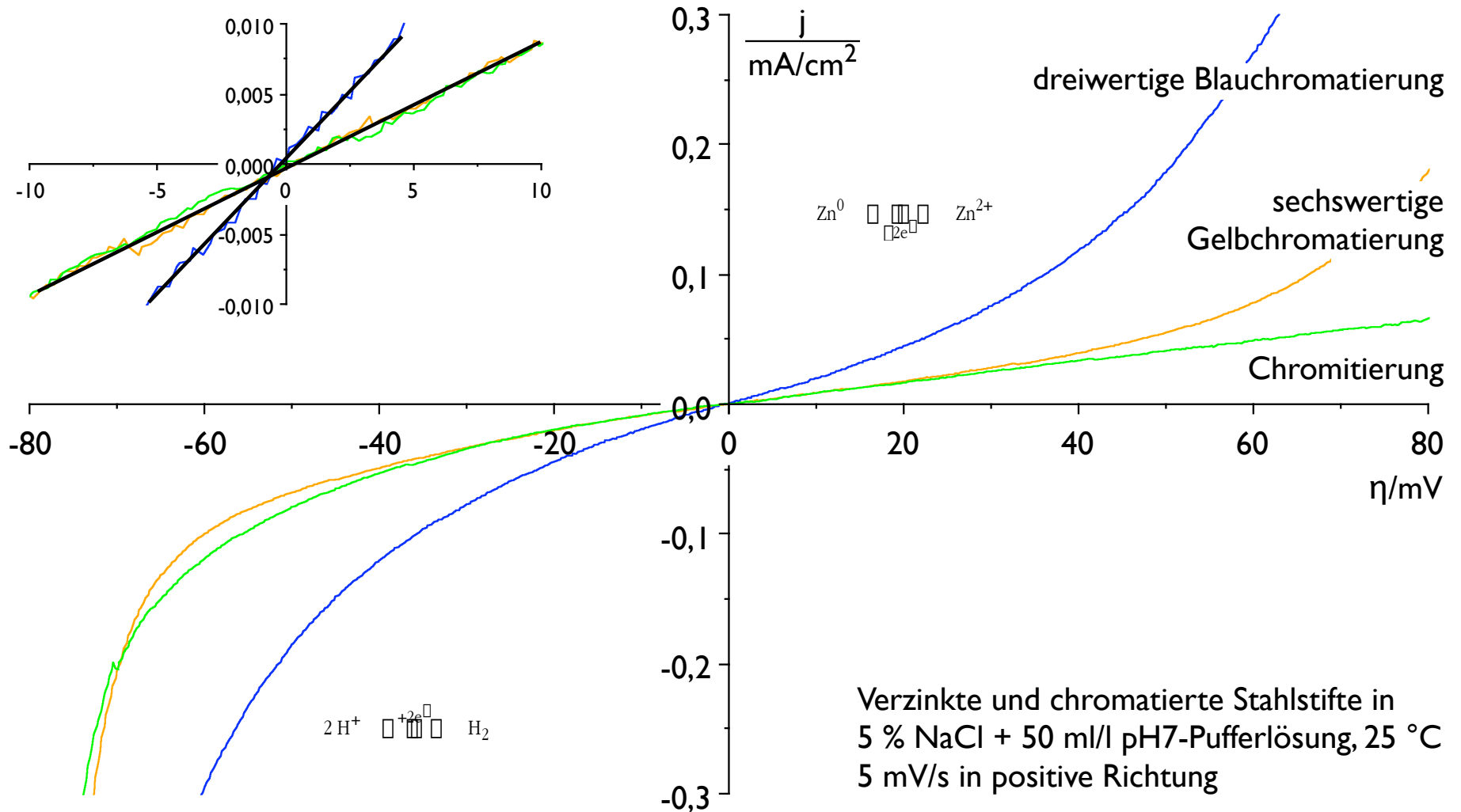
- Bei der Dreielektrodenanordnung fließt der Strom zwischen Arbeitselektrode (AE) und Gegenelektrode (GE).
- Die Spannung zwischen Arbeitselektrode und Bezugslektrode (BE) wird gemessen.
- Der Potentiostat regelt die Zellspannung zwischen AE und GE elektronisch ein, so daß sich die Sollspannung zwischen AE und BE einstellt.



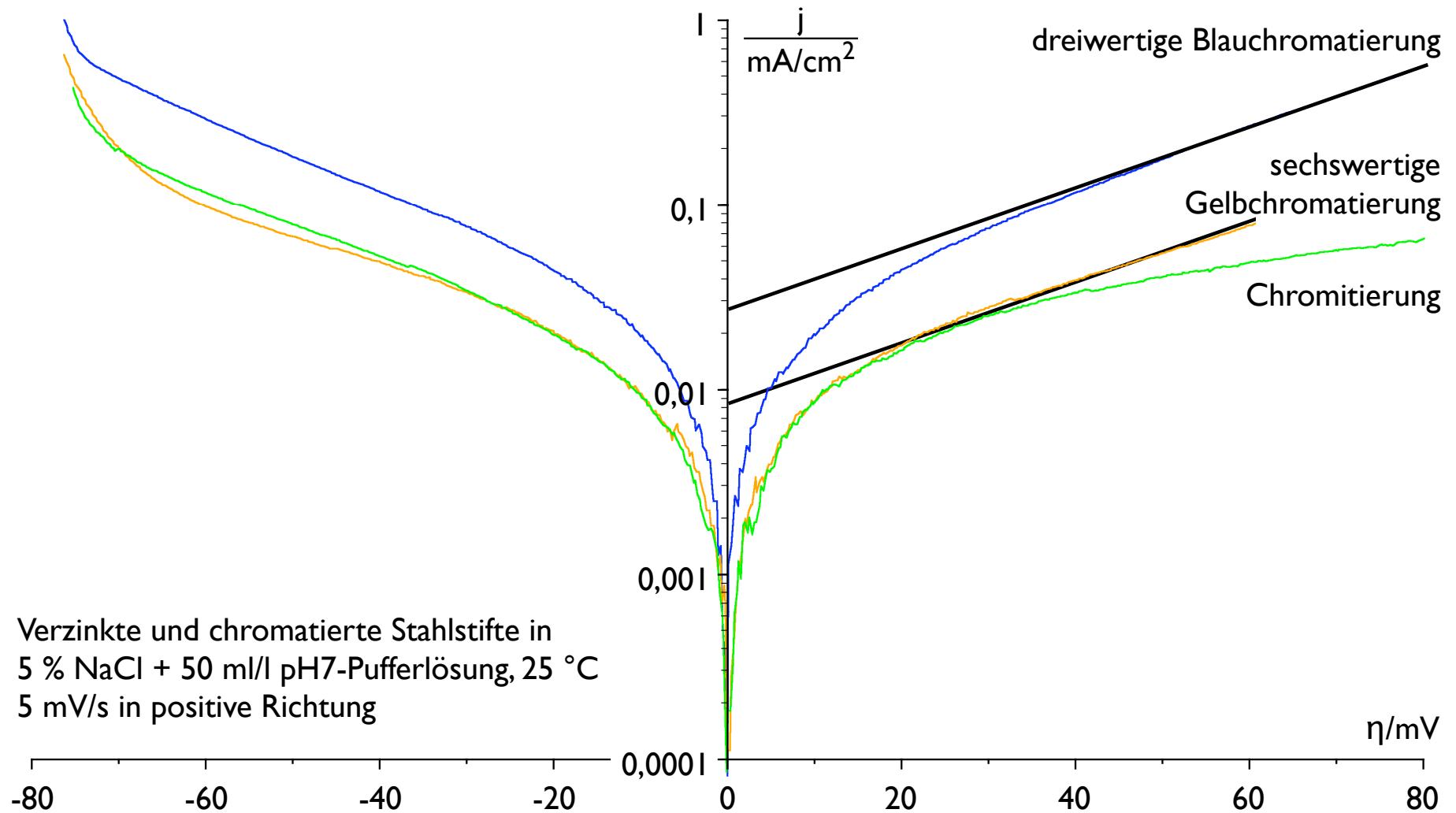
- Für Reihenversuche kommt es darauf an, die Prüfteile möglichst reproduzierbar zu beschichten.
- Sie müssen sich ohne Beschädigung der Oberfläche in den Elektrodenhalter einbauen lassen und sich während der Messung in einem homogenen elektrischen Feld befinden.
- Somit kommen nur einfache Geometrien in Frage. Sehr gut geeignet sind runde Stahlstifte, da sie zentrisch innerhalb einer zylindrischen Gegenelektrode positioniert werden können.
- Besonders geeignet sind Stahlnägel mit 3 mm Durchmesser und 60-80 mm Länge, weil sie in nahezu unbegrenzten Mengen in gleichbleibender Oberflächenqualität bezogen werden können. Dadurch erübrigt sich eine aufwendige und störanfällige Probenvorbereitung.
- 50 bis 100 Nägel können gleichzeitig in einer Labortrommel galvanisch verzinkt, dann einzeln auf verschiedene Weise nachbehandelt und schließlich elektrochemisch vermessen werden.

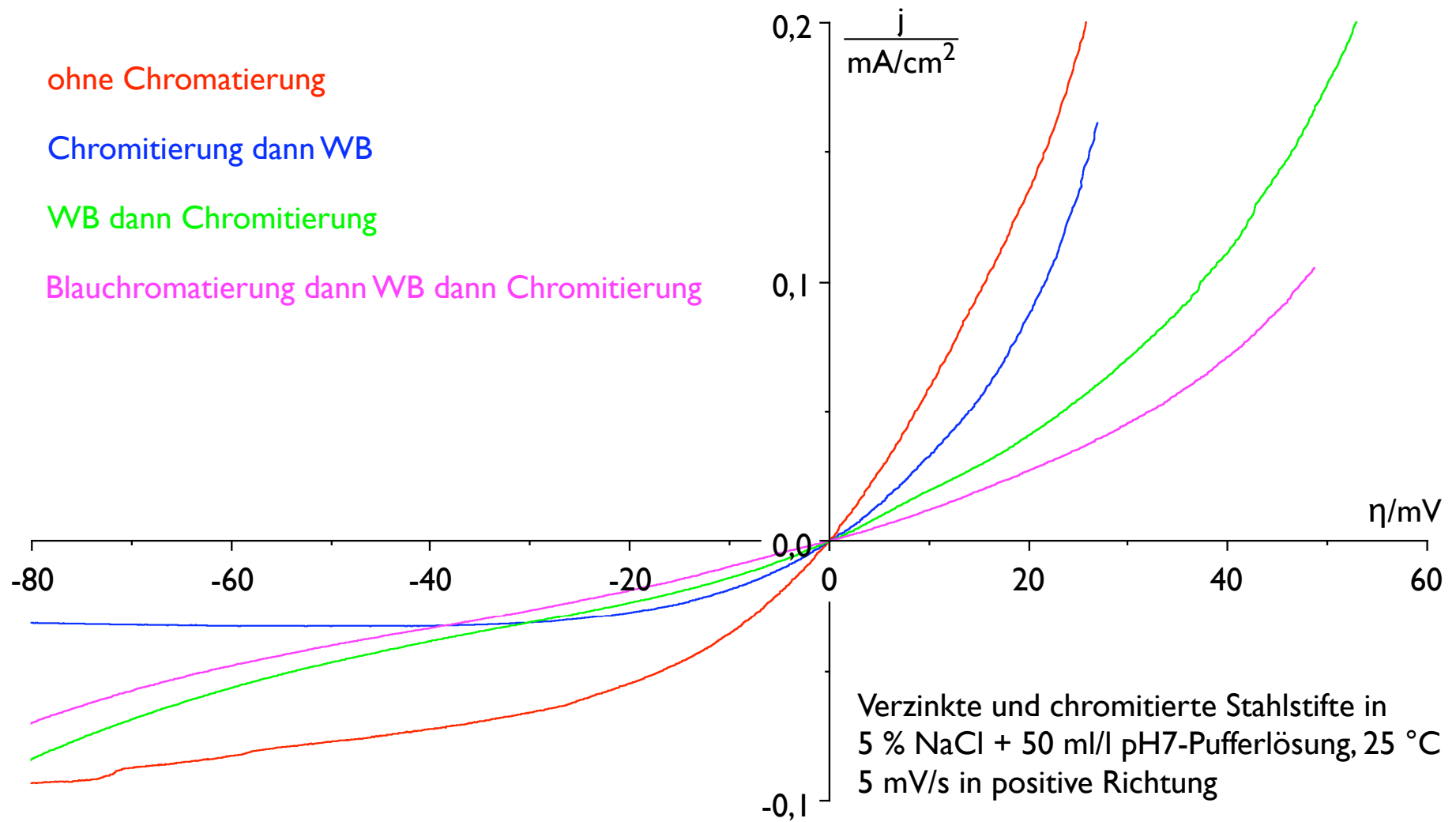


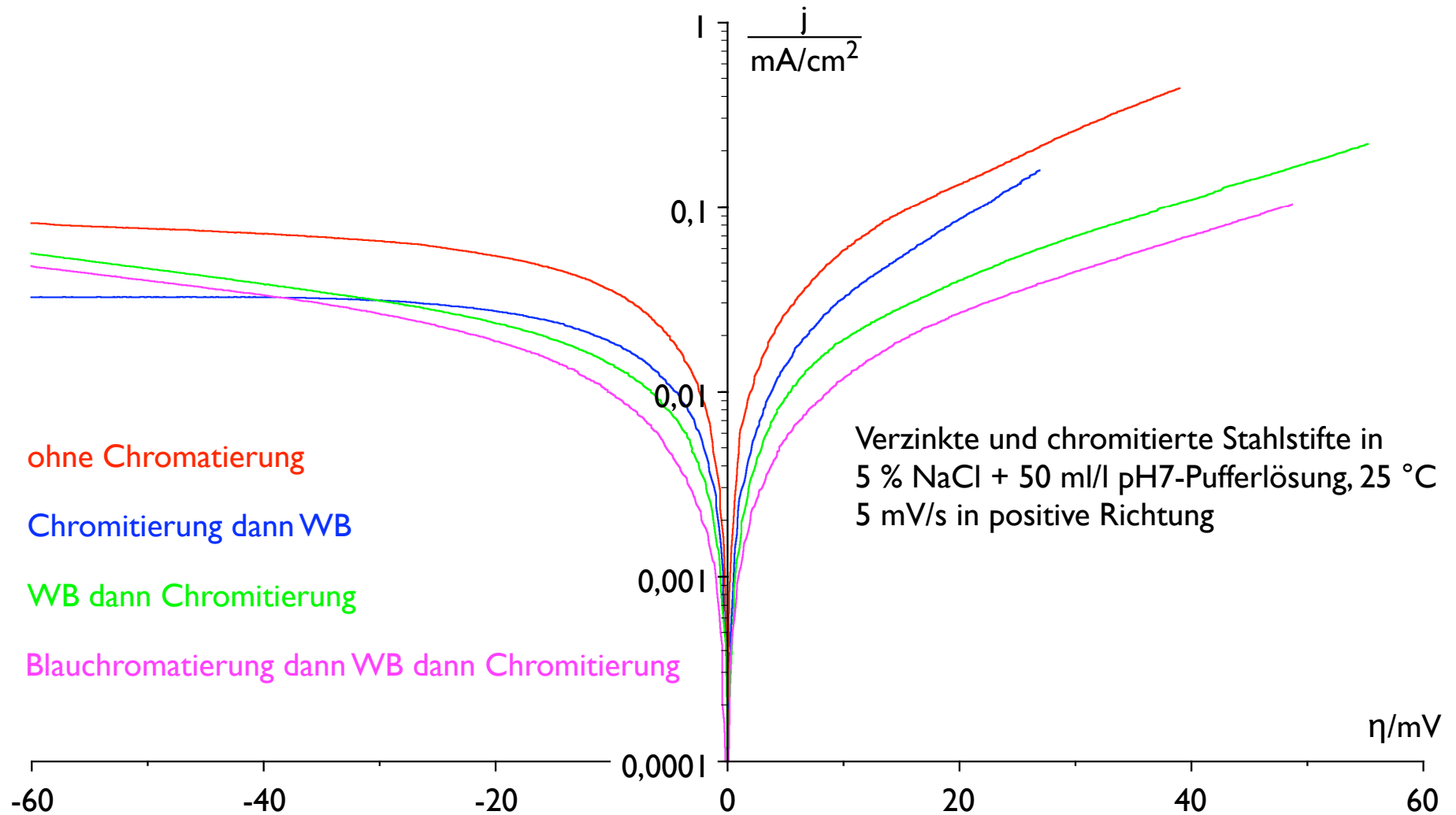


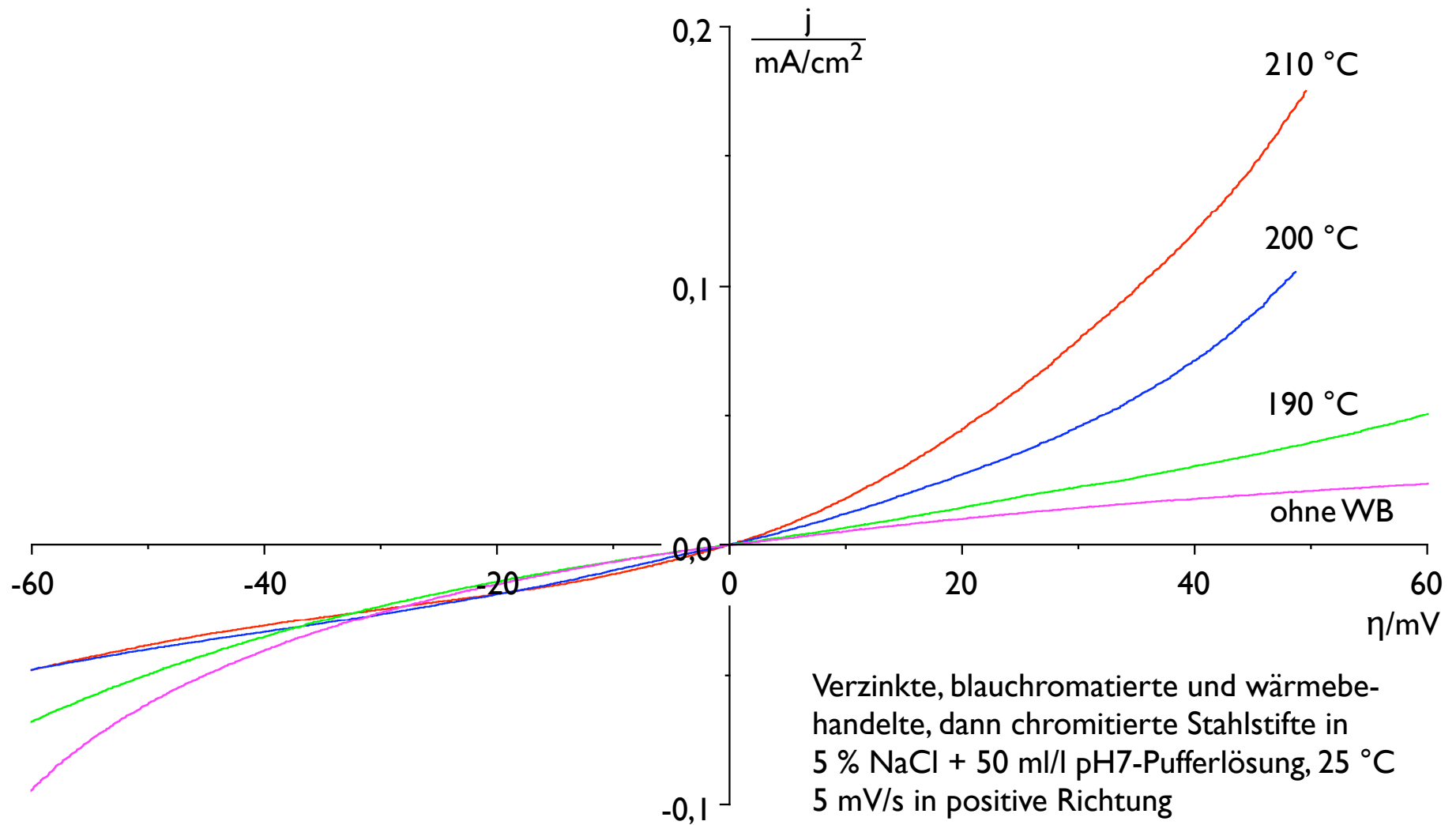


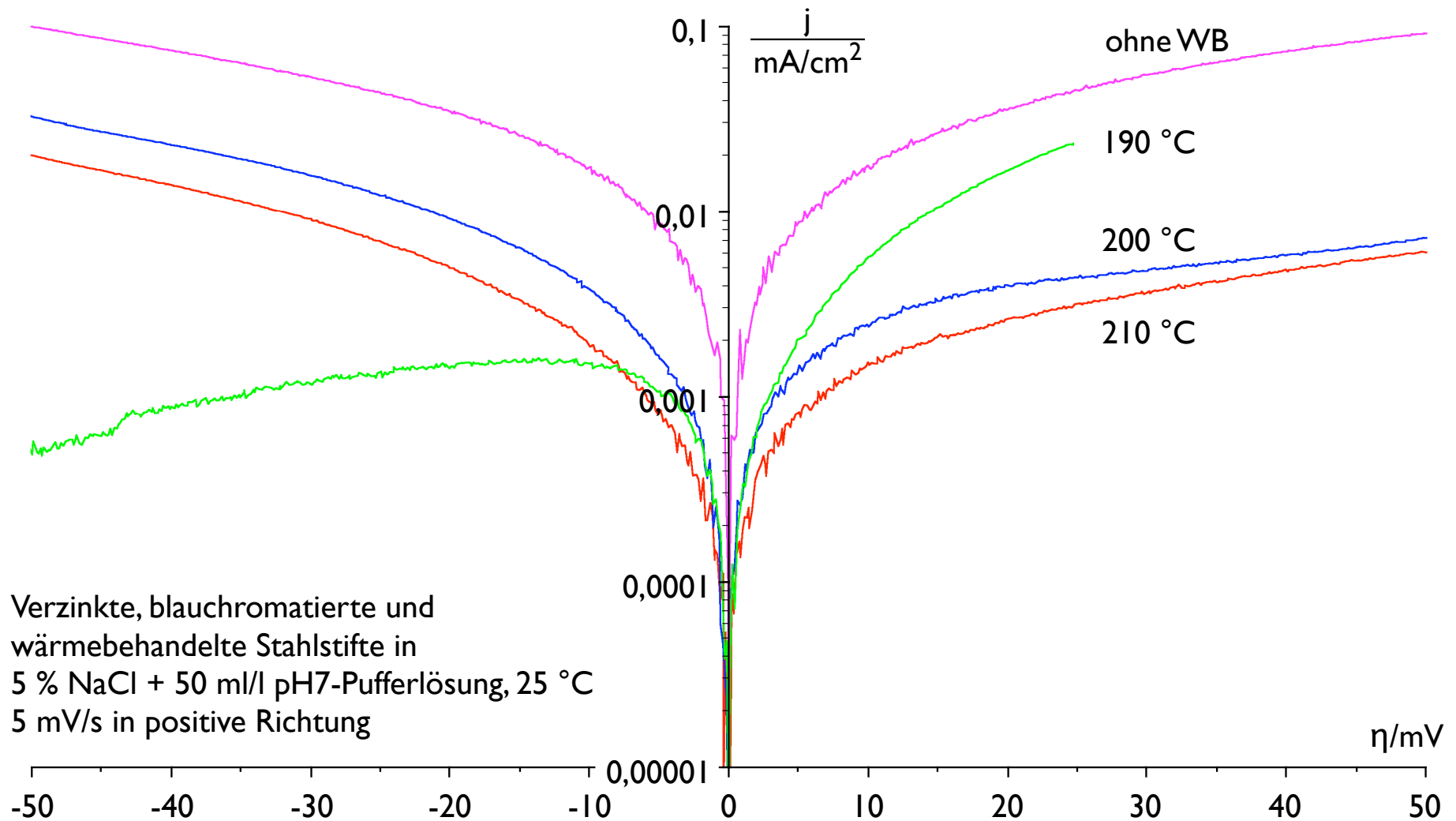
Verzinkte und chromatierte Stahlstifte in
 5 % NaCl + 50 ml/l pH7-Pufferlösung, 25 °C
 5 mV/s in positive Richtung



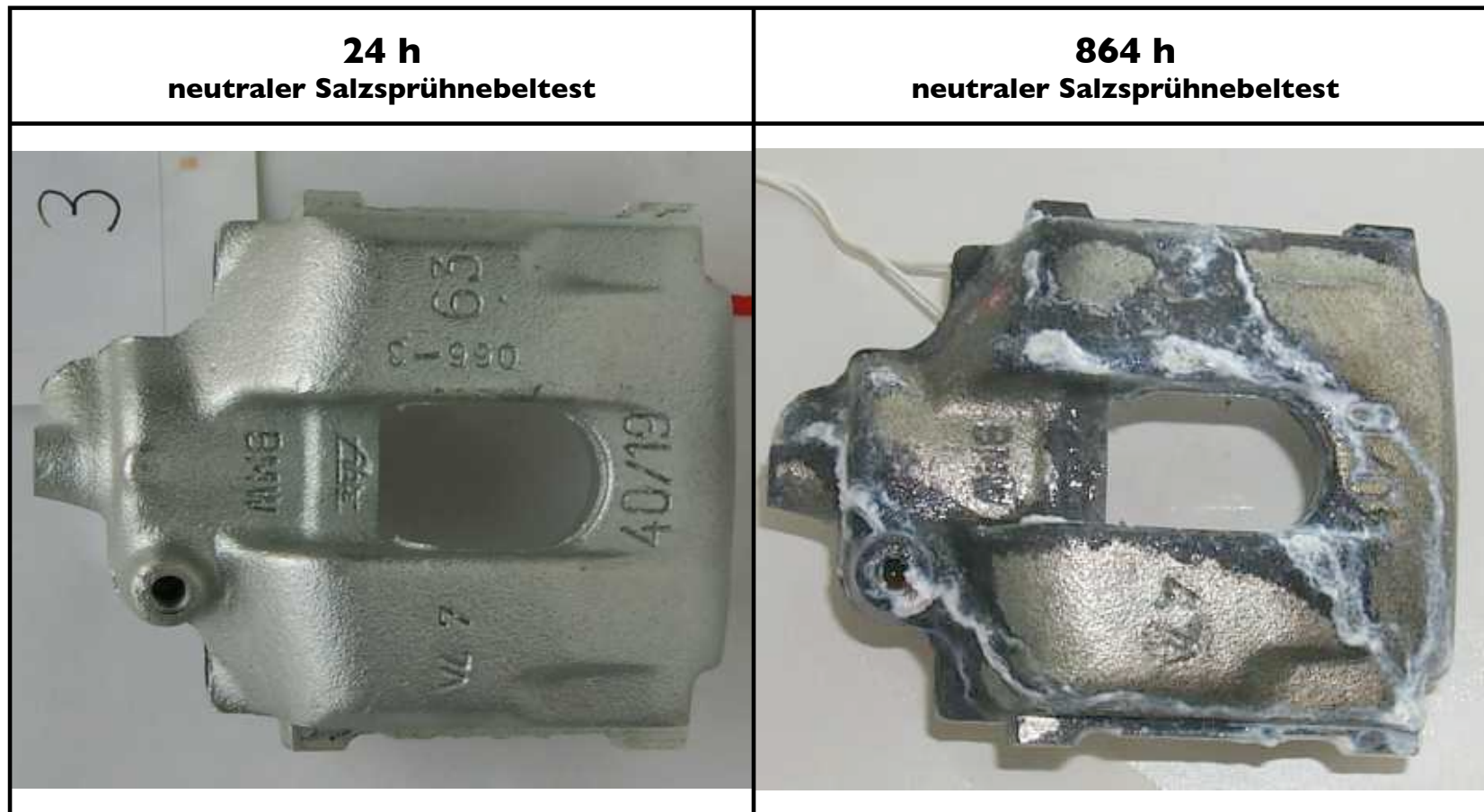








Chromitierung SurTec 680, pH 1,8, 60 s, 70 °C + Nanodispersion SurTec MS 34/02, 50 °C
aus Großversuch unter Serienbedingungen



- Beim Salzsprühtest handelt es sich um einen beschleunigten Anwendungstest, der sich mehr oder weniger gut auf praktische Korrosionsbedingungen übertragen läßt.
- Um die Übertragbarkeit zu verbessern, gibt es Testvorschriften, nach denen die verschiedenen Prüfmethode im Wechsel und ggf. mit zwischenzeitlicher Auslagerung in normaler Atmosphäre angewendet werden müssen – **ganzheitlicher Umweltsimulationstest**.
- Die Vorteile sind, daß komplette Bauteile und Baugruppen geprüft werden können und nicht nur eine Prüfstelle bzw. gesonderte Prüfteile.
- Über die vergangenen Jahrzehnte hat sich eine ungeheure Datenbasis von Salzsprühergebnissen im Vergleich zur tatsächlichen Korrosionsbeständigkeit in der Praxis von unterschiedlichsten Beschichtungssystemen angesammelt.
- Allerdings darf die praktische Korrosionsbeständigkeit von neuen Beschichtungen nur mit aller Vorsicht aus Salzsprühergebnissen abgeleitet werden.

- In der Vergangenheit gab es immer wieder Anstrengungen, den Salzsprühnebeltest durch schnellere und exaktere Prüfmethode zu ersetzen. Es setzt sich aber mehr und mehr die Erkenntnis durch, daß ein vollkommener Ersatz des Salzsprühnebeltests nicht möglich ist.
- Der Salzsprühnebeltest ist ein Anwendungstest. Mit den elektrochemischen Methoden lassen sich dagegen Schichteigenschaften (z.B. der Korrosionswiderstand) bzw. Systemeigenschaften (z.B. der Korrosionsstrom) bestimmen. Die beiden Prüfmethode sind also komplementär. Weder die eine noch die andere Methode genügt alleine den Anforderungen zum Nachweis der Prozeßfähigkeit von galvanisch abgeschiedenen kathodisch schützenden Schichten.
- Es wurde daher vor kurzem mit einer Doktorarbeit begonnen, die zur Aufgabe hat, elektrochemische Korrosionsprüfmethode praxistauglich weiterzuentwickeln und deren Ergebnisse an einer Reihe von Schichtsystemen statistisch abgesichert mit den betreffenden Ergebnissen des Salzsprühnebeltests zu korrelieren.
- Die elektrochemischen Schnelltests können dann zur Sicherstellung des galvanischen Prozesses herangezogen werden. Der Salzsprühnebeltest kann weiterhin die Grundlage für Spezifikationen und Liefervereinbarungen sein.