

Wei Yang, BSc

# CO<sub>2</sub>-Korrosion galvanisch abgeschiedener Zn- Ni und Ni-P Legierungsschichten auf Stahl

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Chemie

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer:

Assoc.Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Bernhard Gollas

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Graz, Februar, 2019

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

---

Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Ein großer Dank gebührt Herrn Professor Bernhard Gollas für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Weiters möchte ich mich bei der OMV AG bedanken, dass sie dieses Projekt finanziert hat. Außerdem möchte ich mich bei den zwei Badhersteller Schlötter und Umicore bedanken, dass sie die Bäder spendiert haben. An dieser Stelle möchte ich auch der ganzen Arbeitsgruppe Gollas für die zahlreiche Hilfe danken.

Des Weiteren danke Ich Herrn Peter Taibinger für das Korrekturlesen der Masterarbeit. Zu guter Letzt möchte ich mich nochmal bei meiner Mutter Jianqian für die Unterstützung bei meinem Studium bedanken.

Dankeschön!

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	1
Abstract .....	2
Symbole .....	3
1 Einleitung.....	5
2 Theoretische Grundlagen .....	7
2.1 Elektrochemische Grundlagen .....	7
2.1.1 Elektrochemische Potentiale.....	7
2.1.2 Polarisation.....	8
2.1.3 Tafel-Auswertung .....	9
2.1.4 Elektrochemische Metallabscheidung.....	11
2.3 Elektrochemische Methoden .....	14
2.3.1 Chronopotentiometrie .....	14
2.3.2 Cyclische Voltammetrie.....	15
2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	17
2.4 Zn-Ni Legierungsschichten .....	19
2.5 Ni-P Legierungsschichten .....	21
3 Experimentelles .....	23
3.1 Chemikalien .....	23
3.2 Materialien .....	23
3.3 Geräte .....	24
3.4 Beschichtungsprozedur .....	24
3.4.1 Zn-Ni .....	24
3.4.2 Ni-P .....	26
3.5 Elektrochemische Charakterisierung.....	27
3.5.1 Vorbereitung .....	29
3.5.2 Chronopotentiometrie .....	30
3.5.3 Cyclische Voltammetrie.....	30
3.5.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	30
3.6 Korrosionstest .....	31
3.7 Röntgendiffraktometrie .....	31
3.8 Rasterelektronmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	31
4 Ergebnisse und Diskussion .....	32
4.1 Zn-Ni Schichten.....	32
4.1.1 Beschichtungsergebnisse .....	32
4.1.2 Morphologie und Elementzusammensetzung .....	34

4.1.3	Phasenanalyse .....	36
4.1.4	Freies Korrosionspotential .....	40
4.1.5	Korrosionsströme .....	42
4.1.6	Autoklaventest .....	71
4.2	Ni-P Schichten.....	77
4.2.1	Beschichtungsergebnisse .....	77
4.2.2	Morphologie und Elementzusammensetzung .....	78
4.2.3	Freies Korrosionspotential .....	80
4.2.4	Korrosionsströme .....	80
4.2.5	Autoklaventest .....	88
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....	93
	Literatur.....	96
	Anhang .....	98

## Kurzfassung

CO<sub>2</sub>-Korrosion ist eines der am häufigsten auftretenden Probleme in der Öl- und Gasindustrie. Eine Möglichkeit, die Upstream-Rohre vor Korrosion zu schützen, ist der Einsatz von galvanisch abgeschiedenen Metallschutzschichten. In Rahmen dieser Masterarbeit wurden unterschiedliche Schutzschichten (Zn-Ni Legierung sowie Ni-P Legierung) elektrochemisch auf Stahl-Grundmaterial abgeschieden und bezüglich ihrer Korrosionsbeständigkeit elektrochemisch sowie materialwissenschaftlich untersucht.

Zn-Ni Schichten gewährleisteten auf Grund deren negativerem freien Korrosionspotential im Vergleich zu Stahl einen kathodischen Korrosionsschutz. Durch elektrochemische Charakterisierungen der Zn-Ni Schichten stellte es sich heraus, dass die Korrosionsstromdichten dieser Schichten im Bereich der Korrosionsstromdichten des Stahl-Grundmaterials lagen. Im Gegensatz zu Zn-Ni Schichten bieten Ni-P Schichten auf Grund ihres positiveren Potentials im Vergleich zu Stahl einen passiven Korrosionsschutz. Die durch elektrochemische Charakterisierung ermittelten Korrosionsstromdichten der Ni-P Proben waren um drei Größenordnungen geringer als die der Zn-Ni Schichten. Zusätzlich stellte sich durch Korrosionstests im Autoklaven heraus, dass Ni-P Schichten im Gegensatz Zn-Ni Schichten kaum lokal korrodierten. Durch die hiermit mögliche Massenverlustbestimmung konnten Korrosionsraten bei diesen Schichten berechnet werden, die je nach Bedingungen zwischen 0,05 und 0,23 mm/Jahr lagen. Es wird der Rückschluss gezogen, dass Ni-P Schichten bezüglich CO<sub>2</sub>-Korrosion beständig sind.

## Abstract

Sweet corrosion is one of the most frequently problem in the oil and gas industry. One possibility to protect the upstream pipes from corrosion is using galvanic deposited metallic coatings. In this master's thesis, different protecting coatings (Zn-Ni and Ni-P alloy) were electrodeposited on low carbon steel and characterized with respect to sweet corrosion by electrochemical and materials scientific methods.

Zn-Ni alloy provides a cathodic corrosion protection due to its more negative free corrosion potential than that of steel. Through electrochemical characterization it was demonstrated that the corrosion current density of Zn-Ni alloy was similar to that of the steel. In contrast to Zn-Ni alloy, Ni-P alloy shows a passive corrosion protection because of its more positive free corrosion potential in comparison to steel. The corrosion current density of Ni-P alloy was shown to be three orders of magnitude lower than that of Zn-Ni alloy. In contrast to Zn-Ni, the weight loss in an autoclave corrosion test could be determined for Ni-P alloy due to its low tendency for local corrosion. The corrosion rates under these harsh conditions were in the range between 0,05 and 0,23 mm/year. It is concluded that Ni-P alloy is corrosion-resistant against sweet corrosion.

## Symbole

$A$	Fläche
$\alpha_a$	Anodischer Transferkoeffizient
$\alpha_c$	Kathodischer Transferkoeffizient
$C$	Kapazität
$d$	Mittlere Schichtdicke
$e$	Korrosionsäquivalent
$E$	Potential
$F$	Faraday-Konstante ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$HV$	Vickershärte
$i$	Strom
$j$	Stromdichte
$j_{\text{corr}}$	Korrosionsstromdichte
$m$	Abgeschiedene Masse
$M$	Atommasse des Metalls
$Q$	Ladung bzw. konstantes Phasenelement
$R$	Ideale Gaskonstante ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) bzw. Widerstand
$R_p$	Polarisationswiderstand
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$z$	Anzahl der Ladung pro Molekül oder Durchtrittsreaktion bzw. Korrosionsäquivalenz
$Z_i$	Imaginärer Anteil der Impedanz
$Z_r$	Realer Anteil der Impedanz
$\beta_a$	Anodische Tafelsteigung
$\beta_c$	Kathodische Tafelsteigung
$\eta$	Überspannung
$\lambda$	Wellenlänge
$\bar{\mu}$	Elektrochemisches Potential
$\mu$	Chemisches Potential



$\rho$	Dichte des Materials
$\tau$	Abscheiderate
$\phi$	Elektrisches Potential bzw. Phasenwinkel
$\delta$	Stromausbeute

## 1 Einleitung

Unter Korrosion versteht man die Oxidation des Werkstoffs durch seine Umgebung, die eine messbare Veränderung sowie die Beschädigung des Werkstoffs hervorruft.<sup>1</sup> Das Oxidationsmittel in der Umgebung ist, in vielen Fällen, Sauerstoff O<sub>2</sub> oder Wasser H<sub>2</sub>O. Dabei werden Protonen H<sup>+</sup> und O<sub>2</sub> reduziert und Metalloxide und molekularer Wasserstoff H<sub>2</sub> bilden sich.<sup>1</sup> Die allgemeinen Reaktionsgleichungen lauten<sup>1</sup>:



In Gegensatz zu einem elektrochemischen System, wo Kathode und Anode getrennt sind und die Oxidation und Reduktion separat laufen, sind bei der Korrosion die beiden Elektroden die selbe Oberfläche. Die Reduktion und Oxidation laufen auf der selben Oberfläche ab.

Neben herkömmlichen Korrosionsprozessen, wo O<sub>2</sub> anwesend ist, herrschen bei manchen speziellen Korrosionsarten anaerobe Bedingungen. Eine davon ist die CO<sub>2</sub>-Korrosion. CO<sub>2</sub>-Korrosion (engl. sweet corrosion<sup>2</sup>) ist eines der am häufigsten auftretenden Probleme in der Öl- und Gas-Industrie. Wenn das Erdöl aus dem Feld gepumpt wird, begleiten es in der Regel immer CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Diese bilden H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, eine schwache Säure, die metallische Rohrmaterialien beschädigt. Die initiale Reaktion lautet<sup>3</sup>:



Es kommen im kathodischen Bereich hauptsächlich 3 Reaktionen zustande: eine H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Dissoziation und zwei kathodische Reduktionsreaktionen (Wasserstoffentwicklung)<sup>3</sup>:



Im anodischen Bereich läuft eine anodische Reaktion, nämlich die Eisenoxidation, ab<sup>3</sup>:



Als Nebenprodukt wird Eisenkarbonat gebildet<sup>3</sup>:





Für die Erklärung des Korrosionsmechanismus gibt es unterschiedliche Vorschläge in der Literatur.<sup>4</sup> Weiter ist die Korrosion von pH, CO<sub>2</sub>-Partialdruck, Zusammensetzung des Mediums (Elektrolytzusammensetzung), Flussrate und Eisengehalt in dem Medium (Elektrolyt) abhängig.<sup>4</sup>

In Gegensatz zur sauren Korrosion (engl. sour corrosion<sup>5</sup>), wo H<sub>2</sub>S und weitere Sulfide sowie starke Säuren (z.B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eine wesentliche Rolle spielen, kommen bei der CO<sub>2</sub>-Korrosion nur schwache Säuren ins Spiel. Da H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eine schwache Säure ist, braucht sie lange, um beträchtliche Schäden an Materialien zu verursachen (z.B. Lochfraß, engl. pitting). Jedoch sind diese Verschlechterungen mit einem enormen Kostenverlust verbunden. Eine gängige Maßnahme dagegen ist zurzeit der Zusatz von organischen Additiven als Inhibitoren,<sup>6</sup> welche aber nicht umweltfreundlich und kostenaufwendig sind. Als Alternative gibt es noch die Möglichkeit, unterschiedliche Schutzschichten für die Upstream-Rohre zu verwenden, die korrosionsbeständig sind.

Im Rahmen dieses Masterprojekts werden Zn-Ni und Ni-P Legierungsschichten gezielt für diese Problematik galvanisch auf Stahlcoupons abgeschieden. Mittels unterschiedlicher elektrochemischer sowie materialwissenschaftlicher Methoden werden die Schichten charakterisiert. Beim Kooperationspartner OMV werden Korrosionstests in Autoklaven durchgeführt, um eine zusätzliche Aussage über die Korrosionsbeständigkeit unter praxisnahen Bedingungen zu erhalten.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elektrochemische Grundlagen

#### 2.1.1 Elektrochemische Potentiale

Das elektrochemische Potential beschreibt die Arbeit, die aufgebracht werden muss, um ein Mol Ionen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in ein System zu bringen. Die Einheit dafür ist das Volt (V), das durch die Leistung (W) pro Strom (A) definiert ist. Das elektrochemische Potential ist eine thermodynamische Größe und abhängig vom chemischen Potential, der Ladung, dem elektrischen Potential sowie der Faraday-Konstante (Gl. 11).<sup>7</sup>

$$\bar{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \phi \quad \text{Gl. 11}$$

$\bar{\mu}$  ... elektrochemisches Potential /V

$\mu$  ... chemisches Potential /V

$z$  ... Anzahl der Ladung

$F$  ... Faraday-Konstante  $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\phi$  ... elektrisches Potential /V

Elektrochemische Potentiale für bestimmte Redoxreaktionen werden in der elektrochemischen Spannungsreihe dargestellt. Die elektrochemische Spannungsreihe beschreibt die Neigung zu einer Reaktion, die unter Standardbedingungen zustande kommt. Die aufgelisteten Potentiale sind immer bezüglich eines bestimmten Systems referenziert. Als Bezugspunkt wird die Standardwasserstoffelektrode verwendet und deren Potential mit 0 V definiert. Außer ihr gibt es noch unterschiedliche weitere Referenzsysteme (Referenzelektroden), wie zum Beispiel die gesättigte Kalomelektrode (engl. saturated calomel electrode, SCE), deren Potential um 0,268 V positiver als das der Standardwasserstoffelektrode ist.<sup>1</sup>

Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass die Potentiale in der elektrochemischen Spannungsreihe immer die Gleichgewichtspotentiale der Hin- und Rückreaktion sind. Die Potentiale beziehen sich auf ein Reaktionssystem, das in beide Richtungen ablaufen kann. Aber Im Fall der Korrosion werden elektrochemische Potentiale nicht nur durch eine Gleichgewichtsreaktion bestimmt, sondern durch mehrere Teilreaktionen, nämlich die kathodischen Reaktionen (Reduktionen, z. B. Gl. 1) und anodischen Reaktionen (Oxidationen, z. B. Gl. 2). Das entsprechende Potential, bei dem eine Korrosion zustande kommt, ist daher ein Mischpotential. Dieses Mischpotential wird auch freies Korrosionspotential genannt. In einem Evans Diagramm ist das freie Korrosionspotential der Schnittpunkt der Oxidation- und Reduktionskurve.<sup>1</sup>

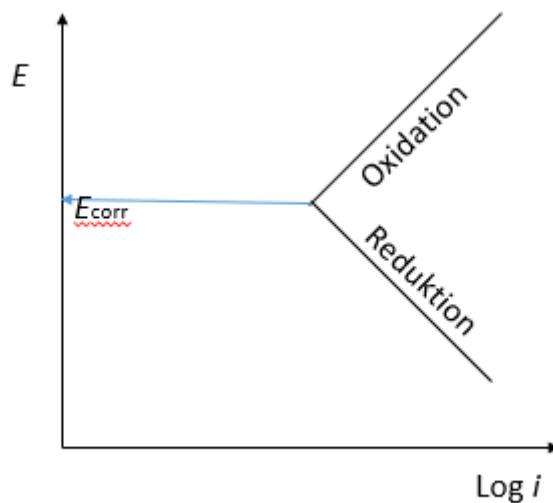


Abbildung 1: Evans Diagramm: Schnittpunkt der Oxidation und Reduktionskurve ist das freie Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$ .

Wenn der zu schützende Werkstoff ein positiveres Potential als die Schutzschicht hat, wird die Schutzschicht bevorzugt oxidiert. Der geschützte Werkstoff wird zur Kathode und das ist der sogenannte kathodische Korrosionsschutz. Wenn das Potential der Schutzschicht aber positiver als das des geschützten Werkstoffes ist, bietet diese Schutzschicht einen passiven Korrosionsschutz und sie sollte dabei nicht oder nur wenig vom Korrosionsmedium angegriffen werden, weil ansonsten der geschützte Werkstoff bevorzugt korrodiert, wenn er mit dem Korrosionsmedium in Kontakt tritt.<sup>7</sup>

### 2.1.2 Polarisierung

Von außen kann ein Potential an eine elektrochemische Zelle angelegt werden und es fließt ein elektrischer Strom durch die Zelle und den äußeren Stromkreis wenn das Potential vom Ruhepotential abweicht, wo kein Strom durch den äußeren Stromkreis fließt (in Fall der Korrosion das freie Korrosionspotential). Das wird Polarisierung genannt und die Differenz zwischen dem angelegten Potential und dem Gleichgewichtspotential bezeichnet man als die Überspannung.<sup>1</sup>

Wenn das an eine metallische Korrosionsschutzschicht angelegte Potential positiver als das freie Korrosionspotential ist, wird die Oxidation der Schutzschicht beschleunigt. Die Schutzschicht wird dabei zur Anode und die Polarisierung wird anodische Polarisierung genannt. Wenn das angelegte Potential negativer ist als das freie Korrosionspotential, wird die Schicht zur Kathode und es findet eine Reduktion statt. In einem wässrigen System unter aeroben Bedingungen handelt es sich dabei hauptsächlich um die Wasserstoffentwicklung durch die Reduktion von Protonen bzw. Wasser und die

Reduktion von Sauerstoff (Gl. 2). Im Fall der CO<sub>2</sub>-Korrosion, wo kein Sauerstoff anwesend ist, handelt es sich hauptsächlich um die Wasserstoffentwicklung.

### 2.1.3 Tafel-Auswertung

Der Gesamtstrom zwischen Elektrode und Elektrolyt setzt sich aus anodischen und kathodischen Teilströmen zusammen und diese stehen im Zusammenhang mit der Überspannung. Die Beziehung zwischen Überspannung und Strömen wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben, in der die Fläche berücksichtigt wird und der Zusammenhang der Stromdichte mit der Überspannung dargestellt wird.

Stromdichte wird wie in Gl. 12 als Strom pro Fläche definiert:

$$j = \frac{i}{A} \quad \text{Gl. 12}$$

$j$  ... ... Stromdichte/A·cm<sup>-2</sup>

$i$  ... ... Strom/A

$A$  ... ... Fläche/cm<sup>2</sup>

Die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 13) lautet:

$$j = j_{\text{corr}} \left( \exp \frac{\alpha_a n F}{RT} \cdot \eta - \exp \frac{-\alpha_c n F}{RT} \cdot \eta \right) \quad \text{Gl. 13}$$

$\eta$  ... ... Überspannung/V

$j$  ... ... Stromdichte/A·cm<sup>-2</sup>

$j_{\text{corr}}$  ... ... Korrosionsstromdichte/A·cm<sup>-2</sup>

$\alpha_a$  ... Anodischer Transferkoeffizient

$\alpha_c$  ... Kathodischer Transferkoeffizient

$n$  ... ... Ladungszahl (pro Molekül bzw. Atom der Durchtrittsreaktion übertragene Elektronen)

$F$  ... ... Faraday-Konstante 96485 C·mol<sup>-1</sup>

$R$  ... ... Ideale Gaskonstante 8,314 J·mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>

$T$  ... ... Temperatur /K

In Fall einer Untersuchung der Korrosionsschutzschicht ist der Grundwerkstoff mit der Schutzschicht die Elektrode und das Korrosionsmedium der Elektrolyt. Durch Auftragung des Logarithmus des Stroms ( $\log i$ ) gegen das Potential kann die Polarisationskurve dargestellt werden. In diesem Kurvenverlauf gibt es in anodischer und kathodischer Richtung jeweils einen Bereich, wo der Zusammenhang zwischen  $\log i$  und Potential linear ist. Durch diese Bereiche kann jeweils eine Gerade gelegt werden und diese wird Tafel-Gerade genannt. Am Schnittpunkt zweier Tafel-Geraden findet man  $\log i_{\text{corr}}$ , den Logarithmus des Korrosionsstroms und aus den Steigungen der beiden Geraden können jeweils der anodische und der kathodische Transferkoeffizient berechnet werden. Ein exemplarisches Tafel-Diagramm ist in Abbildung 2 dargestellt:

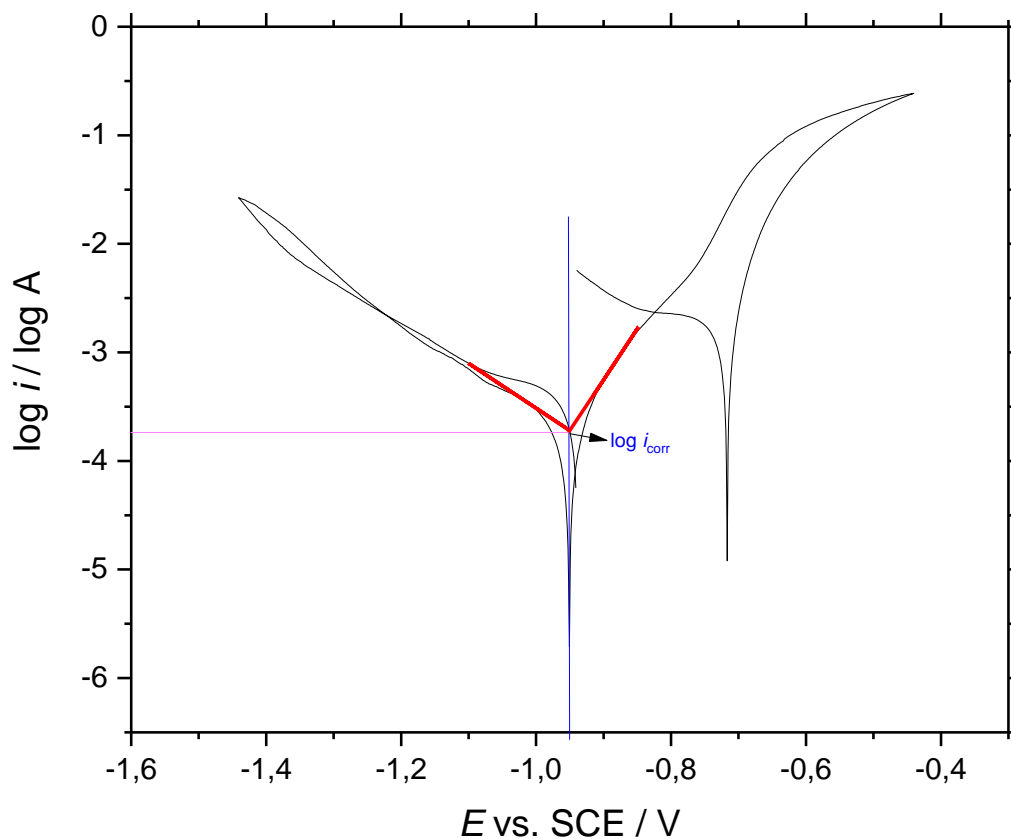


Abbildung 2: Tafel-Diagramm: zwei Tafel-Geraden durch einen Schnittpunkt ( $\log i_{\text{corr}}$ ).

Wenn die Fläche der Elektrode berücksichtigt wird, erhält man aus  $i_{\text{corr}}$  die Korrosionsstromdichte  $j_{\text{corr}}$  (Gl. 14 und Gl. 15) und aus den Korrosionsstromdichten können Aussagen getroffen werden, wie korrosionsbeständig die Schutzschichten sind. Je kleiner die Korrosionsstromdichte, desto besser ist die Korrosionsbeständigkeit (siehe Abschnitt 4.1.5.1).

$$\log j = \log j_{\text{corr}} + \frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \quad \text{Gl. 14}$$

$$\log j = \log j_{\text{corr}} - \frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \quad \text{Gl. 15}$$

Um den linearen Bereich zu definieren werden zusätzliche Kriterien benötigt. Eine ist das Massentransportlimit, bei dem der Strom durch Massentransport limitiert ist. Hier überwiegt hauptsächlich die Diffusion, die durch Konzentrationsgradienten verursacht wird. Der Strom im linearen Bereich darf 1/20 des Massentransportlimits nicht überstreiten und sollte größer als das 5-fache der Austauschstromdichte sein, da unter diesem Bereich die Rückreaktion eine Rolle spielen kann. Außerdem muss man auf die berechneten Transferkoeffizienten achten, dass sie zwischen 0 und 1 liegen.<sup>8</sup>

#### 2.1.4 Elektrochemische Metallabscheidung

Elektrochemische Metallabscheidung ist ein Prozess, bei dem eine äußere Spannung angelegt wird und Strom durch eine elektrochemische Zelle bestehend aus zwei Elektroden und einem Elektrolytbad fließt, um die Metallkationen in dem Elektrolyt zu reduzieren. Die reduzierten Kationen bilden auf der Oberfläche der Elektrode eine neue Metallschicht, die wiederum bestimmte Funktionen wie z. B. Korrosionsschutz oder Verschleißfestigkeit erfüllt (siehe Abschnitt 2.4 und 2.5).

Durch Anlegen eines äußeren Potentials und Durchfluss des Stroms werden Elektronen in die Kathode (Substrat) durchgeleitet, die damit negativ geladen ist. Die positiv geladenen Metallionen im Elektrolyt werden durch Massentransport zur Kathode geliefert. Dieser Massentransport besteht hauptsächlich aus 3 Prozessen: der Migration (entsteht durch elektrische Feldstärke), der Konvektion (erzwungene Konvektion z. B. durch Rühren) und der Diffusion (wegen Konzentrationsgradienten). An der Kathodenoberfläche wird Elektronentransfer stattfinden und die Metallkationen nehmen die Elektronen auf und werden dabei reduziert und auf der Oberfläche der Elektrode abgeschieden.<sup>9</sup> Die Anode, wo eine Oxidation stattfindet, kann löslich oder unlöslich sein, je nachdem welche Anodenmaterialien, Badzusammensetzungen und pH-Werte zur Verfügung stehen. Dies kann anhand eines Pourbaix-Diagramms (Abbildung 3) erklärt werden<sup>10</sup>:



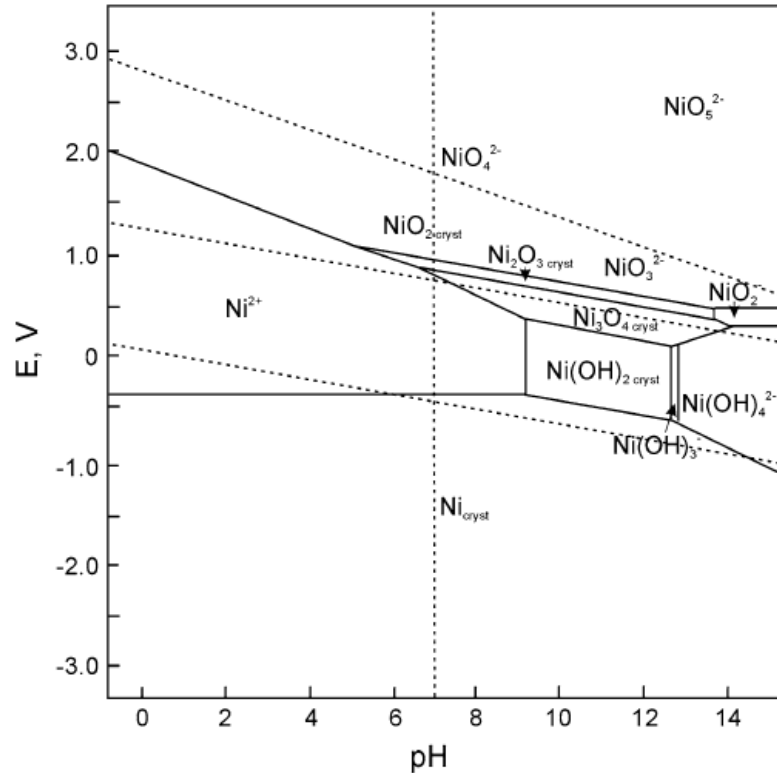


Abbildung 3: Pourbaix-Diagramm des Ni in wässrigem System unter Standardbedingung, bezüglich SHE<sup>10</sup>.

In Pourbaix-Diagramm ist zu sehen, dass im stark alkalischen, potential-positiven Bereich Ni als unlösliche Nickeloxide sowie Nickelhydroxide vorliegt, während in leicht alkalischem sowie saurem Bereich Ni als Ni<sup>2+</sup> existiert. Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen dem Zustand des Nickels und dem pH bzw. Potential. Im Rahmen dieser Masterarbeit wird bei den zwei verwendeten Bädern (Zn-Ni und Ni-P) als Anode metallisches Nickel eingesetzt. Beispielsweise wird eine Nickelanode in alkalischem Elektrolyt unlöslich, da die durch Oxidation gebildeten Nickeloxide sowie Nickelhydroxide die Anode passivieren und sie in alkalischem Medium unlöslich sind. Jedoch werden Nickeloxide in einem sauren Bad gelöst und die Nickelanode wird somit löslich. Durch eine lösliche Anode können die Metallkationen in den Elektrolyt nachdosiert werden und die Konzentration der Kationen bleibt konstant und es ist keine zusätzliche Nachdosierung der Metallkationen notwendig.

Wie schnell Metalle abgeschieden werden, wird durch die Abscheiderate beschrieben (Gl. 16):

$$\tau = \frac{d}{t}$$

Gl. 16

$\tau$ .....Abscheiderate / $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$

$d$ ... .. mittlere Schichtdicke / $\mu\text{m}$

$t$  ... ... Zeit /min

Diese wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Ein wichtiger Faktor ist die Stromdichte. Die Stromdichte stellt ein direktes Maß für die Menge des pro Fläche durchgeleiteten Stroms dar. Wenn man die Zeit einbezieht, kann man aus der Stromdichte und der Fläche die gesamte Ladung berechnen (siehe Abschnitt 4.1.1). Je größer die Ladung, desto mehr Elektronen werden zur Verfügung gestellt und desto schneller geht der Abscheidungsprozess. Aber je nach Badzusammensetzung ist die Ladung nicht der einzige entscheidende Parameter, weil die Ladung mit unterschiedlicher Effizienz verbraucht wird. Es laufen während der Abscheidung Nebenreaktionen ab, die gleichfalls Ladungen benötigen (z. B. H<sub>2</sub>-Entwicklung). Deswegen wird der Begriff Stromausbeute eingeführt, um die Effizienz des Ladungsverbrauchs für die Metallabscheidung zu beschreiben (Gl. 17):

$$\delta = \frac{Q_{\text{verbraucht}}}{Q_{\text{gesamt}}} \quad \text{Gl. 17}$$

$\delta$  ... ... Stromausbeute

$Q$  ... ... Ladung/C

Ein weiterer Faktor, der die Geschwindigkeit der Metallabscheidung beeinflusst, ist die Konzentration der Metallkationen im Elektrolyt. Sie beeinflusst den Diffusionsprozess durch den Konzentrationsgradienten. Der Konzentrationsgradient kennzeichnet wiederum die Diffusionsschicht, innerhalb der die Konzentration der Metallkationen in Richtung Elektrodenoberfläche abnimmt. Und der Diffusionsprozess sorgt für die Nachlieferung der Metallkationen für die Reduktion zur Elektrodenoberfläche. Die Diffusionsschichtdicke kann auch durch Konvektion verkleinert werden. Deswegen begünstigt eine hohe Rührgeschwindigkeit der Elektrolyten den Abscheidungsprozess.

Der dritte Faktor sind die organischen Additive im Elektrolyt. Sie werden oft als Puffer oder Komplexbildner eingesetzt. Sie können an der Elektrode adsorbieren, konkurrieren um die Plätze an der Oberfläche und können mitreduziert werden. Und sie dienen als Komplexbildner und komplexieren die Metallkationen, was den Abscheidungsprozess erschwert.

Die Qualität der abgeschiedenen Metallschicht bezüglich Korrosion ist von den Eigenschaften des Metalls selbst und besonders von der Morphologie der abgeschiedenen Schicht abhängig. Eine amorphe und feinkristalline Schicht ist besser korrosionsbeständig als eine grobkristalline Schicht.<sup>9</sup> Die Schichtmorphologie ist von vielen Faktoren abhängig und einer davon ist die Abscheidegeschwindigkeit. Diese kann durch Justieren der Abscheideparameter wie der Stromdichte und der Badzusammensetzung (z. B. Komplexbildner) beeinflusst werden. Außerdem haben die organische Additive auch Einfluss auf die Schichtmorphologie. Sie können den Polarisationswiderstand der Metallabscheidung erhöhen, wodurch eine vermehrte Keimbildung und damit eine feine kristalline

oder amorphe, glattere Abscheidung entsteht.<sup>11</sup> Ein weiterer Faktor, der für die Schichtqualität auch eine Rolle spielt ist die Platzierung der Kathode im Elektrolyt. Sie soll je nach Badgeometrie möglichst mittig zu beiden Anoden sein und somit können alle Flächen der Kathode gleich stark vom elektrischen Feld beeinflusst werden und man hat eine gleichmäßige Potentialverteilung. Dadurch erreicht man eine gleichmäßige Abscheidung. Letztens ist die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht auch signifikant für die Schichteigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit. Im Fall einer Legierungsschicht ist deren Zusammensetzung von der Badzusammensetzung abhängig. Je nach Konzentration der unterschiedlichen Metallionen im Bad wird die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht beeinflusst. Jedoch ist das Verhältnis der Metallionen in Bad nicht der einzige Faktor. Die Zusammensetzung hängt noch von mehreren thermodynamischen und kinetischen Faktoren ab.<sup>9</sup>

Die theoretisch abgeschiedene Masse der Metallschicht wird mit dem Faradayschen Gesetz (Gl. 18) berechnet<sup>9</sup>:

$$m = \frac{M \cdot Q}{zF} = \frac{M \cdot i \cdot t}{zF} \quad \text{Gl. 18}$$

$m$ .....abgeschiedene Masse /g

$M$ ... Atomasse des Metalls /  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$i$  ... ... Strom/A

$z$  ... ... Anzahl der pro Molekül/Atom übertragenen Elektronen (Ladung)

$F$ ... ... Faradaykonstante  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q$ ... Ladung / C

$t$  ... ... Zeit/ s

Aus der abgeschiedenen Masse und der geometrischen Fläche der Kathode kann die mittlere Schichtdicke (Gl. 19) berechnet werden:

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad \text{Gl. 19}$$

$\rho$ .....Dichte der Schicht/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$A$ .....Fläche der Schicht / $\text{cm}^2$

## 2.3 Elektrochemische Methoden

### 2.3.1 Chronopotentiometrie

Die Chronopotentiometrie ist eine elektrochemische Methode, die zur Bestimmung der Potentialänderung in Abhängigkeit von der Zeit dient. Diese Methode funktioniert galvanostatisch,

nämlich unter einem konstanten Strom (Stromkontrolliert). Im Fall der Korrosion wird die Chronopotentiometrie für die Bestimmung des freien Korrosionspotentials verwendet und die Messung läuft daher stromlos.<sup>12</sup>

### 2.3.2 Cyclische Voltammetrie

Die cyclische Voltammetrie (CV) ist eine elektrochemische Charakterisierungsmethode, wo eine äußere Spannung angelegt wird (Potential variiert wird) und Stromfluss als ein Antwortsignal resultiert. Der Strom wird gegen das Potential aufgezeichnet. Mit dieser Methode können verschiedene Elektrodenprozesse untersucht werden.<sup>12</sup>

Für die cyclische Voltammetrie wird eine Dreielektrodenanordnung benötigt. Zusätzlich zu Arbeitselektrode und Gegenelektrode, zwischen denen Strom fließt, wird noch eine Referenzelektrode mit stabilem Potential eingesetzt, das als Bezugspotential dient. Als Ergebnis bekommt man ein cyclisches Voltammogramm, das in Abbildung 4 dargestellt ist.

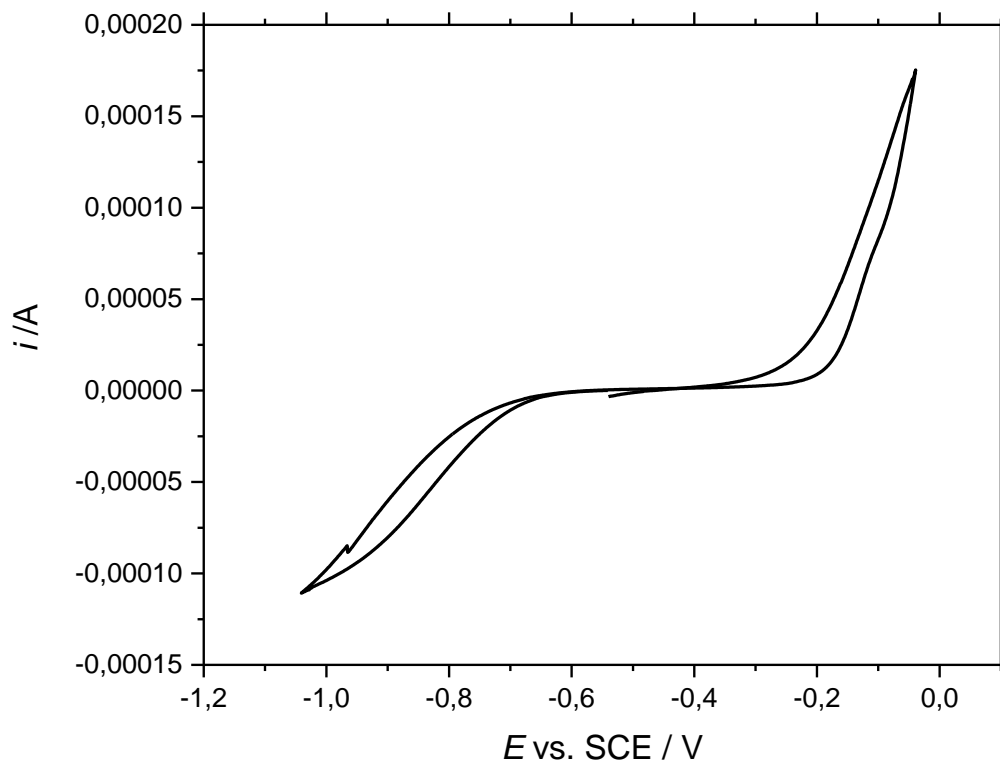


Abbildung 4: Ein cyclisches Voltammogramm (Auftragung Strom gegen Potential).

Mit unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten wird das Potential kontinuierlich ins Negative (kathodischer Prozess) oder Positive (anodischer Prozess) verändert. Wenn man der

Logarithmus des Stroms gegen das Potential aufträgt, erhält man eine andere Darstellungsweise des cyclischen Voltammogramms, nämlich die Polarisationskurve. Eine Polarisationskurve ist in Abbildung 5 veranschaulicht:

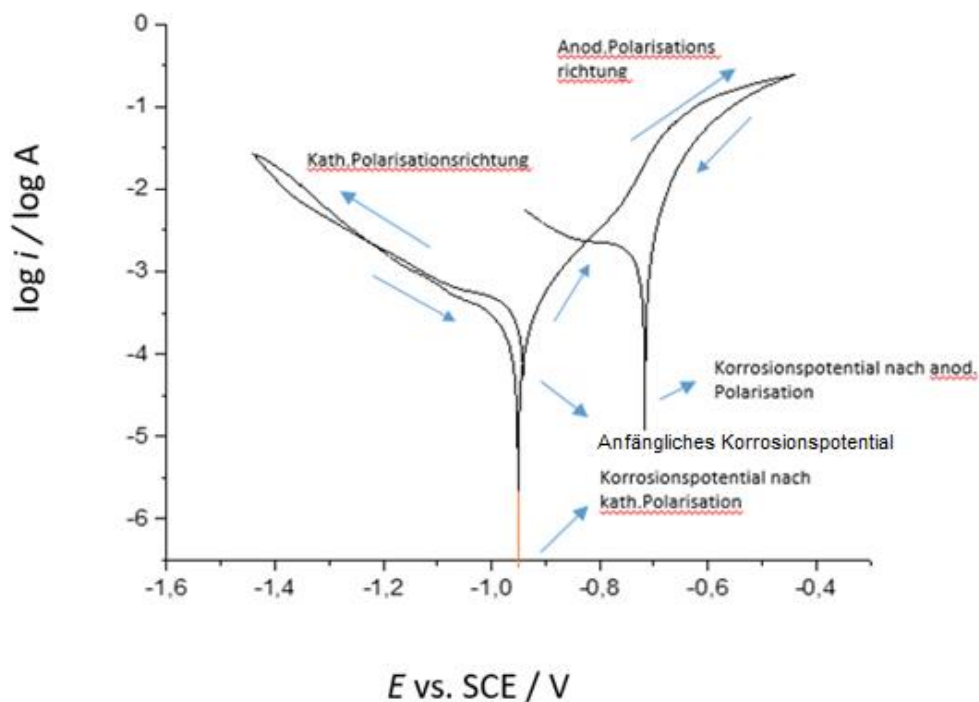


Abbildung 5: Polarisationskurve und Darstellung des Spannungsvorschubs: zuerst in die negative Richtung und anschließend zurück in die Positive, dann wieder in die Negative.

Bei einem kathodischen Prozess laufen an der Arbeitselektrode Reduktionsreaktionen ab. In einem wässrigen System, wo keine andere Spezies im Elektrolyt zu reduzieren ist, ergibt sich hauptsächlich eine Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode (in dem Fall Kathode). Bei einem anodischen Prozess wird die Arbeitselektrode zur Anode. Im Fall einer Korrosionsschutzschicht wird dann diese Schutzschicht oxidiert. Mit der cyclischen Voltammetrie wird die Arbeitselektrode (Korrosionsschutzschicht) in kathodische und anodische Richtungen polarisiert und dabei stellen sich neue freie Korrosionspotentiale jeweils ein (Abbildung 5). Anhand einer Polarisationskurve werden das freie Korrosionspotential ermittelt und mittels Tafel-Auswertungen die Korrosionsstromdichte berechnet.<sup>13</sup>

### 2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine wichtige Analyse­methode, die häufig bei der Untersuchung der Korrosionsschutz, der Photovoltaik oder bei der Charakterisierung von Brennstoffzellen angewendet wird. Dabei wird eine Wechselspannung angelegt und der Wechselstromwiderstand, auch Impedanz genannt, wird gemessen. Die Methode ist auf Grund von niedrigen Messspannungen üblicherweise zerstörungsfrei. Bei der Impedanzspektroskopie werden die Phänome ausgenutzt, dass beim Anlegen einer Wechselspannung und der Variation deren Frequenz, Elektronen und Ionen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit, der Probenstruktur und der Art von Grenzflächen unterschiedlich durchtreten können. Die Impedanz  $Z$ , auch Wechselstromwiderstand genannt, setzt sich dabei aus den realen und imaginären Widerstandswerten  $Z_r$  und  $Z_i$  zusammen (Gl. 20).<sup>14</sup>

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad \text{Gl. 20}$$

Direkt damit zusammen hängt der Phasengang bzw. die Phasenverschiebung, welche den Winkel  $\phi$  bezeichnet, um den der Strom  $i$  dem Potential  $E$  vorausgeht oder nachfolgt. Diese Verschiebung errechnet sich aus dem arctan der realen und imaginären Anteile der Impedanz (Gl. 21).<sup>14</sup>

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad \text{Gl. 21}$$

$\phi$  ... .. Phasenwinkel

$Z_i$  ... .. Imaginärer Anteil der Impedanz / $\Omega$

$Z_r$  ... .. Realer Anteil der Impedanz / $\Omega$

Mit sogenannten Bode-Diagrammen können der Impedanzverlauf und Phasengang sichtbar gemacht werden, wodurch sich die Eigenschaften der untersuchten Materialien ermitteln lassen. Bei leitenden Systemen sind die Phasen üblicherweise nicht verschoben, da es auf die angelegte Spannung eine direkte Stromantwort gibt.<sup>14</sup>

Eine andere Darstellung der Impedanz erfolgt im den sogenannten Nyquist-Diagramm. Da wird die reale Impedanz gegen die imaginäre Impedanz aufgetragen. Aus einem RC-Kreis, bei dem der Widerstand  $R$  und die Kapazität  $C$  parallel geschaltet sind, ergibt sich im Nyquist-Diagramm ein nach

unten gewölbter Halbkreis. Normalerweise wird anstatt der imaginären Impedanz der negative Wert der imaginären Impedanz auf der y-Achse aufgetragen und somit wölbt sich der Halbkreis nach oben.

Um ein elektrochemisches System durch Impedanzspektroskopie zu analysieren, benötigt man ein Ersatzschaltbild. Das Ersatzschaltbild ist ein äquivalenter Schaltkreis, der dem elektrochemischen System entspricht. Er repräsentiert die physikalische Bedeutung des Systems. Der Widerstand, der Kondensator, die Spule sowie das konstante Phasenelement sind häufig gebrauchte Elemente, um ein Ersatzschaltbild zusammenzustellen. Bei dem konstanten Phasenelement kann der Exponent von  $-1$  bis  $+1$  variieren. Wenn er  $0$  ist, vertritt es einen Widerstand. wenn er  $+1$  ist, wird es als Kapazität betrachtet und wenn er  $-1$  ist, repräsentiert es die Induktivität.

In einem System mit Korrosionsschutzschicht, bei dem das Korrosionsverhalten analysiert werden soll, ist für die Korrosionsbeständigkeit die Korrosionsstromdichte ausschlaggebend. Die Korrosionsstromdichten können ebenfalls mit der Impedanzspektroskopie bestimmt werden. Dabei wird durch ein Anpassungsprogramm der Polarisationswiderstand ermittelt, der in die Stern-Geary Gleichung (Gl. 22) eingesetzt wird<sup>14</sup>:

$$i_{\text{corr}} = \frac{-\beta_a \beta_c}{2,303 \times 10^3 R_p (\beta_a - \beta_c)} \quad \text{Gl. 22}$$

$\beta_a$  ... .. Anodische Tafelsteigung

$\beta_c$  ... .. Kathodische Tafelsteigung

$i_{\text{corr}}$  ... .. Korrosionsstromdichte/ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

$R_p$  ... .. Polarisationswiderstand/ $\Omega$

Dabei benötigt man noch die Tafel-Steigung (Gl. 23) von der Tafel-Auswertung (siehe Abschnitt 2.1.3):

$$\beta_{a/c} = \frac{\alpha_{a/c} n F}{RT} \quad \text{Gl. 23}$$

Aus der berechnete Korrosionsstromdichte kann die Korrosionsrate wiederum berechnet werden (Gl. 24):

$$\text{Korrosionsrate} = \frac{j_{\text{corr}} \cdot M}{\rho \cdot F \cdot z} \quad \text{Gl. 24}$$

$j_{\text{corr}}$  ... .. Korrosionsstromdichte/ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

$M$  ... .. Molare Masse der Legierung/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\rho$  ... .. Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$F$  ... .. Faradaykonstante  $96485 \text{ /C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$z$  ... .. Korrosionsäquivalenz

Die Korrosionsrate gibt an, wie viel Schichtdicke pro Zeitspanne (normalerweise mm/Jahr) verloren geht und stellt eine direkte Korrelation zur Korrosionsstromdichte her.

## 2.4 Zn-Ni Legierungsschichten

Zn-Ni Legierungsschichten sind gängige Korrosionsschutzschichten und werden bereits in der Industrie angewendet.<sup>15</sup> Sie stellen eine Verbesserung gegenüber reinen Zn-Schichten dar. Durch eine Zinkschicht wird der Kontakt des Eisenwerkstoffs mit dem Korrosionsmedium verhindert, wodurch ein direkter Korrosionsschutz gewährleistet ist. Die Korrosionsprodukte können die Oberfläche der Zinkschicht bedecken und eine Barrierewirkung erzeugen, die die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks verringert. Bei mechanischer Verletzung der Zinkschicht tritt Eisen neben Zink in Kontakt mit dem Umgebungsmedium. Zink wird aufgrund seines unedleren Standardpotentials zur Anode und Eisen wird zur Kathode, an der Protonen oder Sauerstoff reduziert werden. Der Eisenwerkstoff selbst wird nicht angegriffen. Das ist der sogenannte kathodische Korrosionsschutz. Eine zusätzliche Chromatierung der Schichtoberfläche verbessert die Korrosionsbeständigkeit der Zinkschicht und erzeugt einen Selbstheilungseffekt, indem die Cr(VI) Ionen zu der verletzten Stelle migrieren und diese dann schließen.<sup>16</sup> In der Vergangenheit wurde für die Chromatierung Cr(VI) verwendet. Das ist karzinogen und mittlerweile ist dessen Anwendung weitgehend verboten. Statt Cr(VI) wird jetzt Cr(III) eingesetzt, was weniger giftig ist und eine vergleichbare Chromitierung ermöglicht.<sup>15</sup>

Eine Zn-Ni Legierungsschicht hat mehrere Vorteile gegenüber einer reinen Zinkschicht. Das Phasendiagramm der Zn-Ni Legierung ist in Abbildung 6<sup>17</sup> dargestellt:



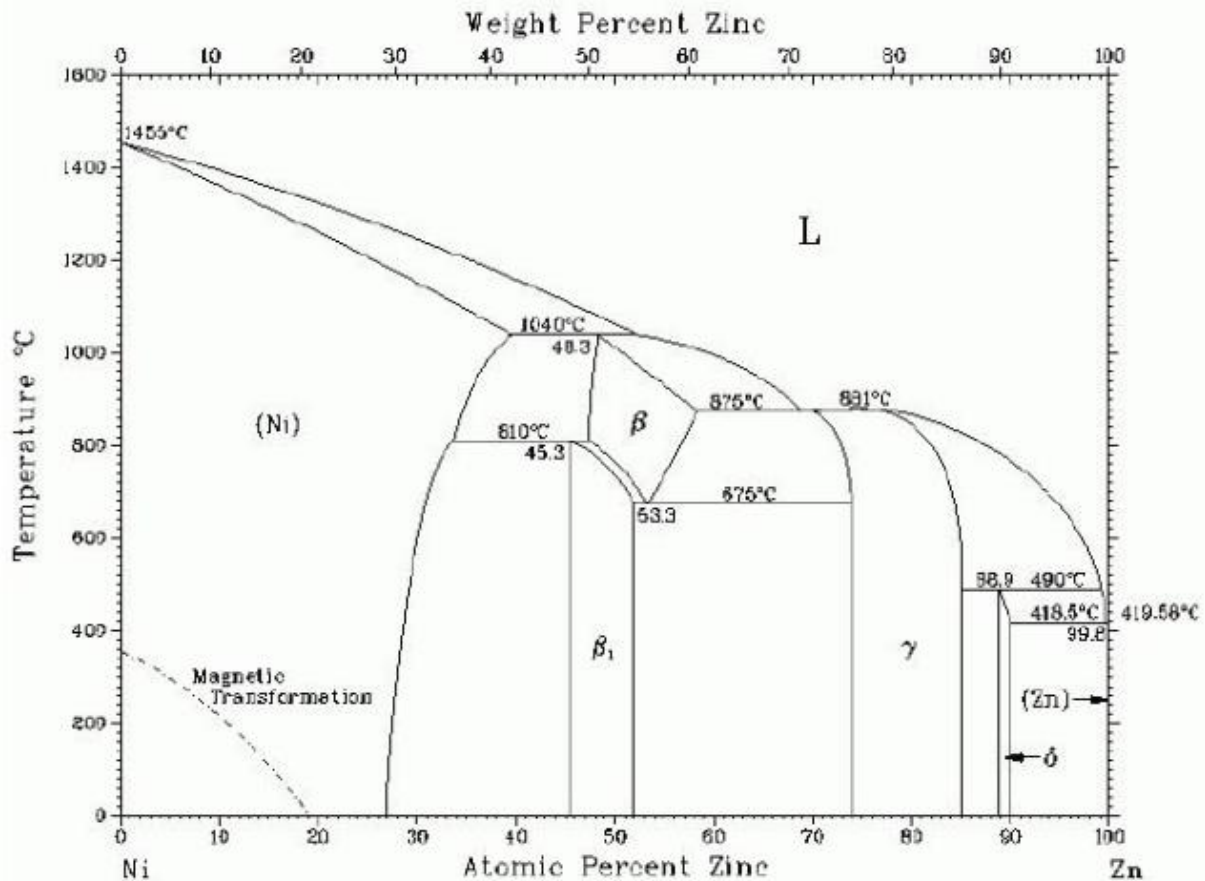


Abbildung 6: Phasendiagramm der Zn-Ni Legierung: bei 16-12 Gew.% Ni findet man die  $\gamma$ -Phase Zn-Ni<sup>17</sup>.

Bei einem Nickelgehalt von 12-16 Gew.% bildet sich die  $\gamma$ -Phase ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ). Das Standardpotential dieser Phase ist etwas positiver als das Standardpotential des Zinks und dies hat eine langsamere Auflösungsgeschwindigkeit der Zn-Ni-Schicht gegenüber einer reinen Zinkschicht zur Folge.<sup>18</sup> Dadurch bleibt der Eisenwerkstoff länger geschützt. Außerdem wird Nickel bei der Korrosionsreaktion auf Grund seines positiveren Standardpotentials an der Oberfläche rückabgeschieden und dadurch angereichert. Diese Ni-Schicht erzeugt eine zusätzliche Schutzwirkung. Ein weiterer Vorteil der Zn-Ni Legierungsschicht ist, dass sich keine Zink-Whisker bilden, die die Chromatierungsschicht auf reinem Zink schädigen und die Korrosionsbeständigkeit verringern. Neben diesem Schutzeffekt hat die Legierung auch eine etwa 5-mal höhere Härte als die reine Zinkschicht, was einen besseren Verschleißschutz bewirkt.<sup>15</sup>

Zn-Ni Legierungen werden bereits seit längerem in der Automobil- und Elektroindustrie als Korrosionsschutzschichten auf Stahl eingesetzt. Aber bezüglich  $\text{CO}_2$ -Korrosion gibt es in der Literatur

für Zn-Ni Schichten kein findbares Ergebnis. Diese Thematik wird im Rahmen dieser Masterarbeit behandelt.

## 2.5 Ni-P Legierungsschichten

Neben Zn-Ni Legierungsschichten sind Ni-P Legierungsschichten auch gängige Korrosionsschutzmaterialien. Sie können chemisch oder elektrochemisch abgeschieden werden, wobei die chemische Abscheidung autokatalytisch abläuft. Ni-P Schichten werden in die Kategorien niedrig- (1-3 Gew.% P, kristallin im Abscheidenzustand), mittel- (4-9 Gew.% P, teilkristallin im Abscheidenzustand) und hochphosphorhaltig (mind. 10 Gew.% P, röntgenamorph im Abscheidenzustand) eingeteilt. Laut Literatur kann die galvanisch abgeschiedene Ni-P Schicht einen modulierten Phosphorgehalt haben.<sup>19</sup>

Ni-P Schichten zeigen eine exzellente Korrosionsbeständigkeit gegen sauerstoffhaltiges, wässriges Medium, welche mit zunehmendem Phosphorgehalt steigt. Das Ni-P Phasendiagramm ist in Abbildung 7 gezeigt. Es handelt sich für exzellente Korrosionsbeständigkeit hauptsächlich um ein Ni:P Zusammensetzungsverhältnis von 3:1.

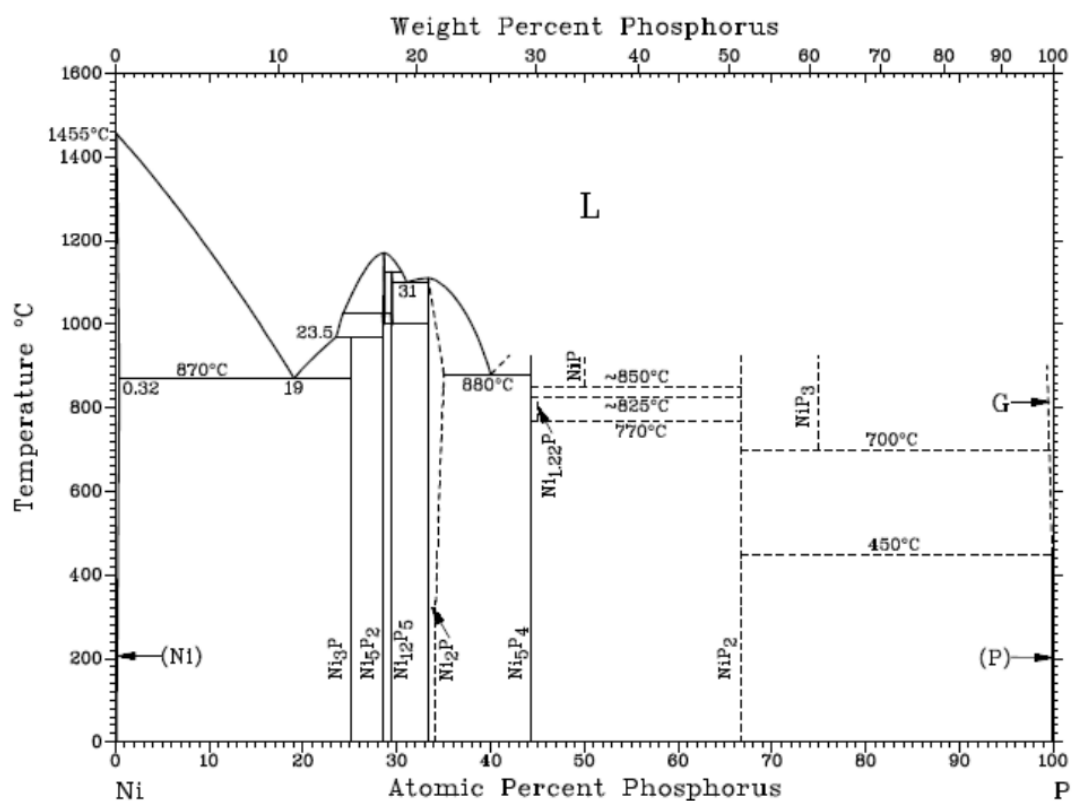


Abbildung 7: Ni-P Phasendiagramm<sup>19</sup>

Im Abscheidezustand weisen die niedrigphosphorhaltigen Schichten unter den Ni-P Schichten die höchste Härte auf, welche bis zu 700 HV betragen kann. Die Härte und mechanischen Eigenschaft von Ni-P Schichten können noch durch thermische Behandlung beeinflusst werden.<sup>19</sup>

Aufgrund der sehr guten Korrosionsbeständigkeit und Verschleißfestigkeit werden Ni-P Schichten in der Industrie bereits angewendet. Sie werden in der Automobil- und Luftfahrtindustrie bei Komponenten der Kraftstoff-Einspritzsysteme eingesetzt. Außerdem werden sie auch in der Humanmedizin (als Kontaktlinsenmatrix), für die Kunststoffmetallisierung und in der Elektronik verwendet.<sup>19</sup>

Bezüglich CO<sub>2</sub> Korrosion gibt es für Ni-P Schichten in der Literatur nur sehr wenige Forschungsergebnisse.<sup>20</sup> Diese Thematik wird auch im Rahmen dieser Masterarbeit behandelt.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden verwendet:

- NaOH (fest, Roth, >99%)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz., Fischer Chemical, >95%)
- deionisiertes Wasser
- Zink-Granulat (Sigma-Aldrich, 99.99%)
- Badkomponenten (Schlötter) für Entfettung, Beizentfettung, Zn-Ni-Beschichtung, Passivierung (SLOTOCLEAN AE 1441, SLOTOCLEAN BEF 30, SLOTOPAS ZNT 81, SLOTOLOY ZN 81, SLOTOLOY ZN 82, SLOTOLOY ZN 85, SLOTOLOY ZN 87)
- NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (Atotech)
- NIPHOS Konzentrat 1 (Umicore)
- NIPHOS Konzentrat 2 (Umicore)
- NIPHOS Glanzzusatz (Umicore)
- CO<sub>2</sub> Gas (Messer Austria GmbH, 99,95%)
- NaCl (FLUKA, >99,5%)
- 3% NaCl Lösung

### 3.2 Materialien

Folgende Materialien wurden verwendet:

- 5 Liter Bechergläser
- 4 Liter Bechergläser
- Ni Draht (0,61mm, Advent Research materials)
- Stahlproben (Niedriglegierter Stahl AISI1010, Zusammensetzung: C 0,08-0,13, Mn 0,30-0,60, P 0,040, S 0,050 max.) Dicke: 1,6 mm, Länge: 12,6 cm, Breite: 1.6 cm, Lieferant: OMV). Die Stahlproben haben zwei Löcher mit einem Durchmesser von 0,9 cm. Die Oberfläche der Stahlproben beträgt 43,268 cm<sup>2</sup>.
- Elektrochemische Glaszelle
- 3-Wege-Gashahn
- Haber-Luggin-Kapillare
- Pt-Netz-Gegenelektrode
- Probenhalter (Stopfen und Gummigukos)
- Gesättigte Kalomelektrode (Metrohm, engl. *saturated calomel electrode*, SCE)
- Klebeband (Scotchcal ElectroCut Series 100, 3M)

### 3.3 Geräte

Folgende Geräte wurden verwendet:

- Stromquelle (Thandar TS 302IS)
- pH-Meter (GC BO4, Schott Geräte)
- Analysenwaage (Mettler Toledo EL 204-IC)
- Magnetheizrührer mit Temperaturfühler und Rührfische (IKA RCT basic)
- Potentiostat (Metrohm, Autolab PGSTAT302N)
- Impedanzspektrometer (Zahner IM6)

### 3.4 Beschichtungsprozedur

#### 3.4.1 Zn-Ni

Insgesamt wurden 4 Stück 5-Liter Bechergläser als Bäder und 4 Stück 4-Liter Bechergläser als Spülbäder gebraucht. Über den Bechergläsern wurden Plastikstangen mittels Muffe befestigt und an der Plastikstange wurde die Probe, die an einem Nickel-Draht hing, aufgehängt. Die Probe tauchte vollständig in der Badflüssigkeit ein. Für das Legierungsbad wurde zusätzlich noch eine Stromquelle benötigt. Jedes Bad wurde noch mit einem Temperaturfühler versehen, um die Temperatur einstellen und kontrollieren zu können.

Das Legierungsbad wurde nach Anleitung der Badhersteller (Schlötter) angesetzt. Dabei wurde Ni-Draht (Durchmesser: 0,61 mm) als Anode eingesetzt. Um die für eine anodische Stromdichte von  $\geq 15$  A/dm<sup>2</sup> erforderliche Anodenfläche von maximal 7,21 cm<sup>2</sup> zu gewährleisten, durfte jede Hälfte des Ni-Drahts maximal 18.8 cm in das Bad eintauchen.

Als Vorbereitung wurden die Stahlproben mit Scheuermilch abgebürstet und mit Leitungswasser abgespült. Dann wurden sie noch mal mit deionisiertem Wasser nachgespült und gut getrocknet. Anschließend wurden die Probe abgewogen und die Massen wurde notiert. Danach wurden die Stahlproben im Entfettungsbad für 10 min und im Beizentfetter für 5 min behandelt. Danach wurden die Proben in das Legierungsbad eingetaucht und über den in jeweils angegebenen Zeitraum bei 35 - °C beschichtet. Zum Schluss wurden die Proben im Passivierungsbad für 45 Sekunden bei 40 °C chromitiert. Dabei war zu beachten, dass die Proben nach jedem Behandlungsschritt gründlich mit Leitungswasser und anschließend auch mit deionisiertem Wasser gewaschen wurden, bevor man sie für den nächsten Schritt einsetzte.

Es wurden zuerst 45 Stahlproben (2 Serien zu 15 Proben, 10 µm und eine Serie zu 15 Proben, 5 µm) beschichtet und zum Projektpartner geschickt. Für die Beschichtung der 4. Probenserie blieben der

experimentelle Aufbau sowie der Beschichtungsablauf prinzipiell unverändert. Aber die Polypropylen-Halterung für die Ni-Drahtanoden und die Probe wurde konstruktiv geringfügig adaptiert. Dies erlaubt eine sicherere und reproduzierbarere Platzierung der Probe genau mittig zwischen den beiden Drahtanoden im Bad (Abbildung 8 und Abbildung 9).

Es hat sich herausgestellt, dass die ersten 3 Serien Proben beim Korrosionsschutztest vorwiegend an den Kanten und Ecken korrodieren. Laut Auskunft des Galvanikbad-Herstellers Schlötter kommt es im Stanzbereich (Bruchbereich) von Stahlblechen durch Grundmaterialüberlappungen oftmals zum Einschluss von Elektrolytresten, die dann zu Ausblühungen und vorzeitiger Rotrostbildung im Salzsprühtest führen. Deswegen wurden bei der 4. Probenserie die Löcher mit einer Bohrmaschine und die Kanten mit einer Schleifmaschine (Struers, Labopol 25) mit SiC-Papier (320er und 800er Körnung) abgeschliffen.

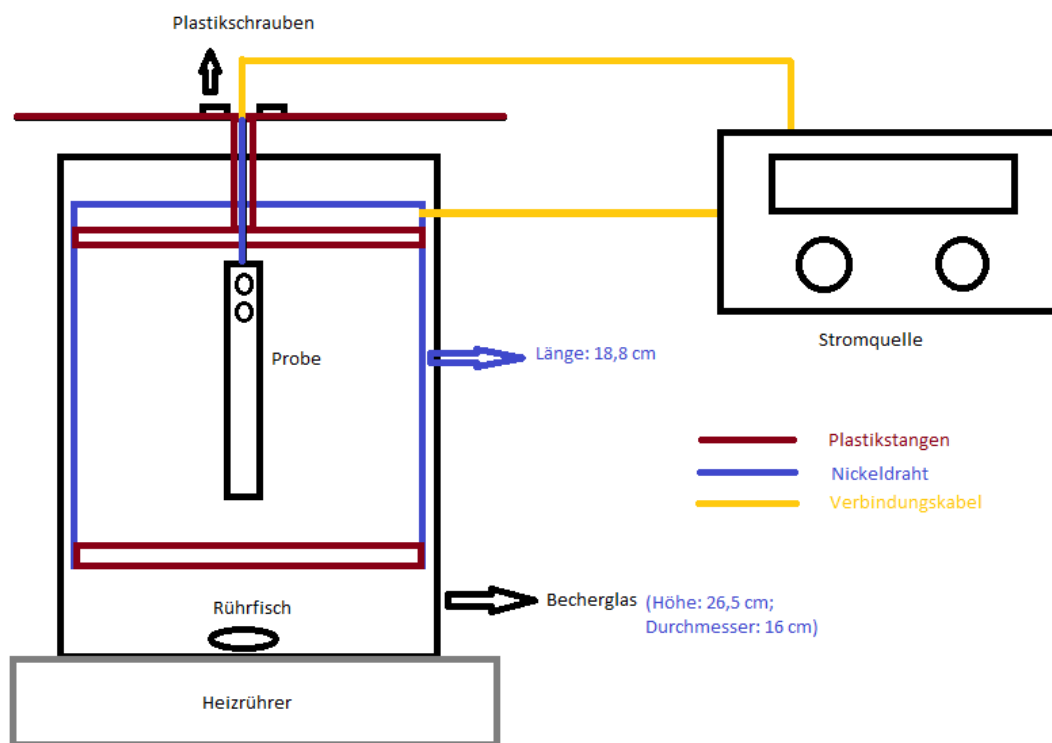


Abbildung 8: Badgeometrie mit Probenhalter.

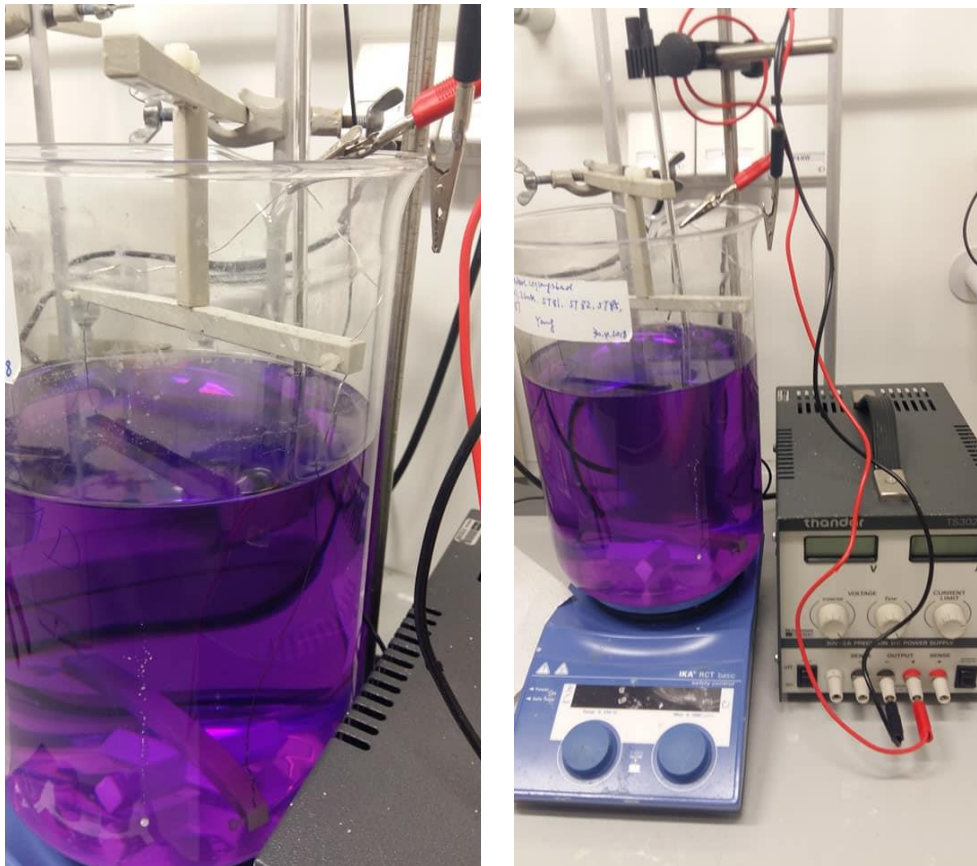


Abbildung 9: Legierungsbad mit Ni-Anode eingetaucht (links), zusammen mit Stromquelle (rechts).

Es wurden zusätzlich noch Proben beschichtet, die für die elektrochemische Charakterisierung mit und ohne abgeklebte Ecken und Kanten verwendet wurden. Die Proben für die Messungen (ohne Ecken und Kanten abzukleben) wurden auch mit gleicher Prozedur geschliffen. Für die elektrochemischen Messungen mit abgeklebten Ecken und Kanten wurden die Proben nicht geschliffen (Siehe Abschnitt 4.1).

In den ersten 3 Serien hat es sich herausgestellt, dass die Abscheideraten variieren. Um eine konstantere Abscheiderate als ersten 3 Serien zu erzielen, wurde für die 4. Serie Proben immer Ni nach jeder einzelnen Beschichtung nachdosiert (SLOTOLLOY 85, 0,65 ml). Die Ni-Konzentration wurde dadurch konstant in der Mitte des von Badhersteller vorgegebenen Arbeitsbereiches gehalten. Auch die Zn Konzentration wurde durch die Auflösung von Zink in der Mitte des vorgegebenen Arbeitsbereiches gehalten.

### 3.4.2 Ni-P

Die Vorbehandlung der Proben blieb gleich wie bei den Zn-Ni Beschichtungen (abbürsten mit Scheuermilch, abspülen, entfetten und beizen). Danach wurden die Proben vollständig ins Ni-P Bad

eingetaucht. Als Anode wurden zwei Nickelplatten verwendet (Länge: 19 cm, Breite: 7,5 cm, Dicke: 0,5 cm). Die Arbeitstemperatur lag bei 60°C und die Proben wurden so platziert, dass Vorder- und Rückseite jeweils parallel zu den zwei Nickelanoden standen. Nach jeder Beschichtung wurde NIPHOS Konzentrat 1 (0,63 ml) sowie Glanzzusatz (86 µl) nachdosiert. Außerdem wurde der pH-Wert mitkontrolliert, um sicher zu gehen, dass er im vom Badhersteller vorgegebenen Arbeitsbereich lag.

### 3.5 Elektrochemische Charakterisierung

Elektrochemisch wurden die Zn-Ni-beschichteten, chromitierte (passivierte) 10 µm Proben 6801, 6802, 6803, 6257, 6258, zwei beschichtete, aber nicht chromitierte Proben 5997 und 6260, eine Stahlprobe 5996 sowie ein Zn-Blech (alle ohne Ecken und Kanten abzukleben) charakterisiert. Da sich durch den Korrosionstest herausgestellt hat, dass die geschliffenen Proben ebenfalls vorwiegend an Ecken und Kanten korrodieren, wurden zusätzlich die Proben 6241, 6243, 6250, 6253, 6255, Proben 6244 und 6256 (ohne Passivierung) sowie eine Probe 6251 mit 30 µm Schichtdicke (um die Korrelation der Korrosionsstromdichte mit der Schichtdicke zu testen) und eine Stahlprobe 6252 mit abgeklebten Ecken und Kanten an ausgestanzter Kreisfläche untersucht. Außerdem wurden fünf der von der OMV in Autoklaven korrosionsgetesteten Zn-Ni Proben zurückgeschickt. Zwei Proben (Probe 3 und 4) aus 2. und 3. Serie wurden in Essigsäurepuffer bei pH3 unter 50°C auf Korrosionsbeständigkeit in Autoklaven getestet. Zwei Proben (Probe 1 und 2) aus 2. und 3. Serie wurden in 3% NaCl bei 50°C in Autoklaven ebenfalls getestet und noch eine Probe 5 aus 2. Serie wurde in 3% NaCl bei 100°C getestet. Alle dieser Proben wurden ebenfalls elektrochemisch untersucht. Für die Ni-P beschichteten Proben 6526, 6527 und 6528 wurden mit abgeklebten Ecken und Kanten nur die ausgestanzten Kreisflächen elektrochemisch charakterisiert.

Alle Versuche zur elektrochemischen Charakterisierung wurden in mit CO<sub>2</sub> gesättigtem, sauerstofffreiem wässrigem 3% NaCl-Elektrolyt durchgeführt. Zusätzlich wurde CO<sub>2</sub> als Schutzgas verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode eingesetzt. Der Aufbau der elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 10 dargestellt:



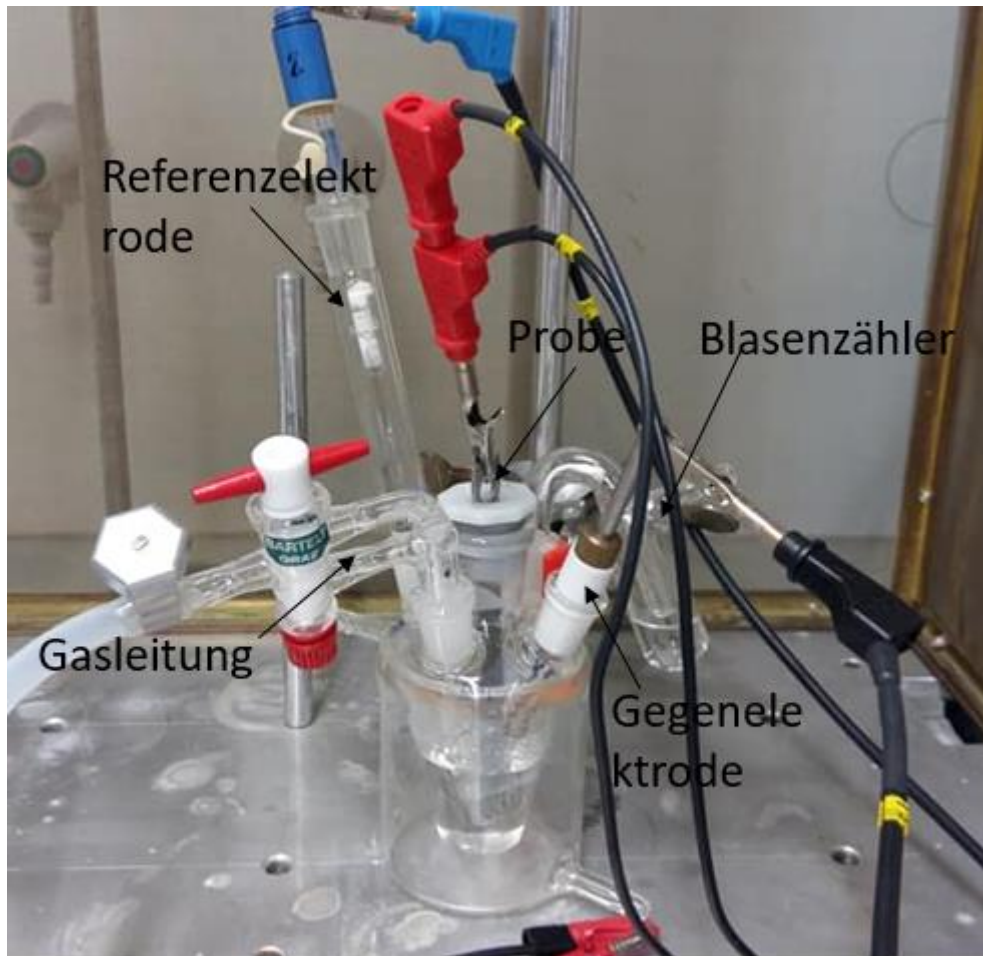


Abbildung 10: Aufbau der elektrochemischen Zelle: mit Referenzelektrode (SCE) und Gegenelektrode Pt, an Potentiostat angeschlossen.

Durch eine 3-Wege-Hahn wurde  $\text{CO}_2$  in den Elektrolyt sowie als Schutzgas eingeleitet. Die Probe, die durch einen Probehalter in die Mitte der Zelle fixiert wurde, diente als die Arbeitselektrode. Die Referenzelektrode wurde in eine Haber-Luggin Kapillare, die mit dem Elektrolyt (3% NaCl) befüllt war, eingetaucht. Als Gegenelektrode diente das Pt-Netz. Der Blasenzähler zeigte einen kontinuierlichen Gasdurchfluss. Die Platzierung der drei Elektroden ist in Abbildung 11 dargestellt:

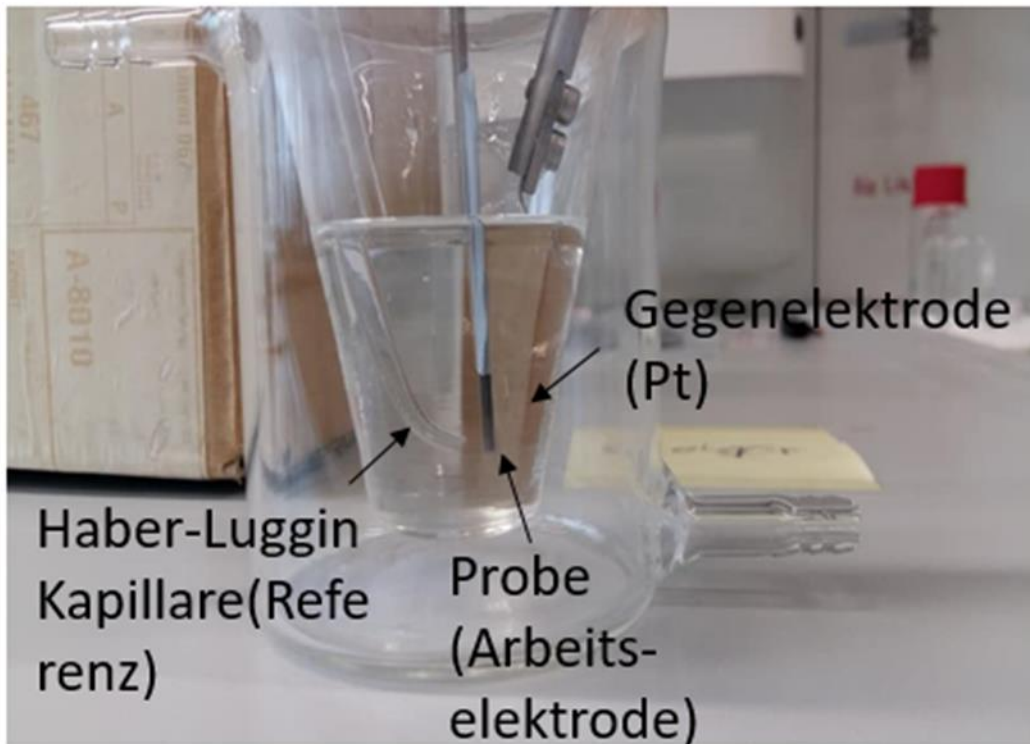


Abbildung 11: 3-Elektroden-Anordnung: Referenzelektrode, Arbeitselektrode sowie Gegenelektrode.

Mittels Chronopotentiometrie wurden die Ruhepotentiale (in diesem Fall freie Korrosionspotentiale) bestimmt. Durch cyclische Voltammetrie (CV) wurden die Proben kathodisch sowie anodisch polarisiert und der Strom gegen das Potential aufgezeichnet. Die Impedanzspektroskopie wurde jeweils vor und nach der Polarisation aufgenommen. Sinn der Messungen ist es, die Korrosionsstromdichte zu ermitteln und damit die Korrosionsrate zu berechnen.

### 3.5.1 Vorbereitung

Als Elektrolyt wurde 30 ml 3% NaCl Lösung verwendet. Der Elektrolyt wurde 30 Minuten lang mit  $\text{CO}_2$  gesättigt. Anschließend wurde  $\text{CO}_2$  kontinuierlich darüber geleitet. Nach dem Spülen mit  $\text{CO}_2$  wurde bei den abgeklebten Proben noch der pH-Wert des Elektrolyts bestimmt. Bei den Messungen der Proben ohne abgeklebte Ecken und Kanten wurde nur eine definierte Fläche in den Elektrolyt eingetaucht und die restlichen Flächen wurden mit einem Klebeband abgeklebt. Bei den Messungen, bei denen die Ecken und Kanten abgeklebt wurden, wurde die ganze Probe abgeklebt und nur eine vom Klebeband ausgestanzte, kreisförmige Fläche für die Messung verwendet (Abbildung 12).

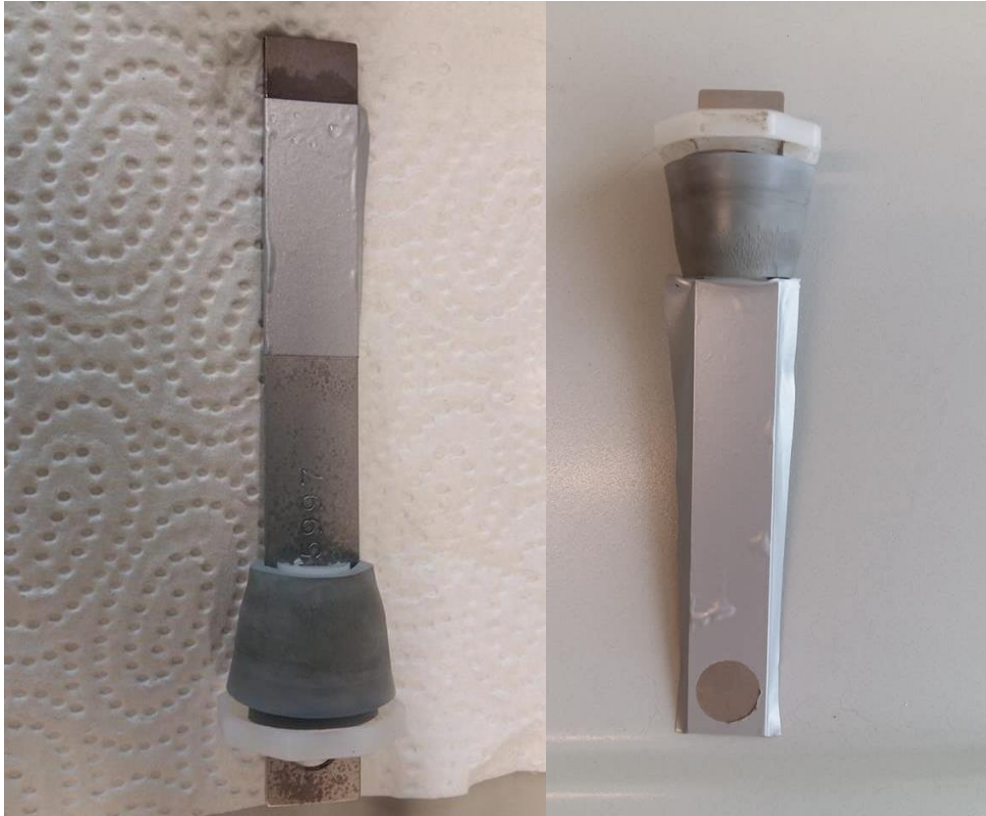


Abbildung 12: Auf definierte Fläche abgeklebte Probe (links) und Probe mit abgeklebten Ecken und Kanten und kreisförmiger Untersuchungsfläche (rechts).

### 3.5.2 Chronopotentiometrie

Mittels Chronopotentiometrie unter stromlosen Bedingungen wurde das Ruhepotential (freies Korrosionspotential) bestimmt. Die Messdauer betrug 3600 Sekunden. Für die im Autoklaven korrosionsgetesteten Zn-Ni Proben wurde der Messdauer auf 1800 s reduziert.

### 3.5.3 Cyclische Voltammetrie

Polarisationskurven wurden mittels cyclischer Voltammetrie (CV) mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s aufgezeichnet. Der Potentialbereich lag bei  $\pm 0,5$  V bezüglich des anfänglichen freien Korrosionspotentials (Ruhepotential). Für die im Autoklaven korrosionsgetesteten Proben wurde der Potentialbereich auf  $\pm 0,3$  V eingeschränkt.

### 3.5.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Vor und nach der Polarisation mittels CV wurde jeweils ein Impedanzspektrum aufgenommen. Die Spannungsamplitude war  $\pm 10$  mV und der Frequenzbereich lag bei 10 mHz bis 100 kHz.

### 3.6 Korrosionstest

Die OMV führte Korrosionstests in Autoklaven bei 60 bar CO<sub>2</sub>-Druck und 50 bzw. 100 °C durch. Als Korrosionsmedium wurde wässrige 3% NaCl oder Essigsäurepuffer mit pH 3 (genaue Zusammensetzung siehe Anhang Tabelle A2) verwendet. Die Testdauer betrug jeweils 5 Tage.

### 3.7 Röntgendiffraktometrie

Die Diffraktogramme wurden an einem Bruker D8 Advance Pulverdiffraktometer mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) und LynxEye-Detektor in Bragg Brentano Geometrie bei 295 K von 20° bis 100° 2Theta (0.02°/Schritt mit 4 Sekunden Aufnahmezeit/Schritt) aufgenommen. Die Rietveld-Analyse wurde mit der Software X'Pert HighScore Plus (PANalytical) durchgeführt.

### 3.8 Rasterelektronmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Für Zn-Ni Schichten wurden Rasterelektronmikroskopie (REM) sowie energiedispersive Röntgenspektroskopie (ESEM Tescan 500 PA, System : VEGA3, mit einem energiedispersiven Röntgen-EDX-Analysator, Beschleunigungsspannung: 20 kV) eingesetzt. Für die Zn-Ni Probe wurden die ganzen Proben im Probenraum platziert und in der Mitte untersucht.

Für Ni-P Schichten wurde die Probe von Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik (FELMI) untersucht. Als Vorbereitung wurde ein kleines Stück dieser Probe aus dem zu untersuchenden Bereich mittels Diamantsäge herausgesägt und auf ein sogenanntes Blade mit definiertem Überstand aufgeklebt. Dieser Überstand wurde mit zwei Argon-Ionenstrahlen abgetragen (Broad Ion Beam Technik, Gatan Ilion). Dadurch ergab sich ein Anschnitt von ca. 1mm Breite, der frei von Schmier-/Poliermitteln war und dieser wurde anschließend an einem ZEISS Ultra55 mit EDX SuperOctane untersucht. Es wurden Bilder von Querschliff sowie Oberfläche der Ni-P Schicht aufgenommen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Zn-Ni Schichten

#### 4.1.1 Beschichtungsergebnisse

Die Soll-Schichtdicke für alle Proben betrug 10  $\mu\text{m}$  und zusätzlich wurde noch eine Probe mit einer Schichtdicke von 30  $\mu\text{m}$  hergestellt. Insgesamt wurden 4 Serien beschichtet. In den ersten 3 Serien wurden jeweils 15 Stück hergestellt. Es wurden noch insgesamt 41 Proben in der 4. Serie beschichtet (15 für den Korrosionstest, 20 für die elektrochemische Charakterisierung und zusätzlich noch 6 auf dünnem Stahlblech für die röntgenographische Charakterisierung). Die Abscheiderate und Stromausbeute wurden entsprechend berechnet und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 bzw. im Anhang (Tabelle A1) dargestellt. Es ist anzumerken, dass die Abscheideraten mit der Zeit etwas abnehmen. Es hängt vermutlich mit der Bildung von Carbonaten im alkalischen Bad zusammen.

*Tabelle 1: 4. Serie der Zn-Ni Beschichtungen sowie Beschichtungen für elektrochemische Charakterisierungen.*

Probennummer	t/min	m/g	d/ $\mu\text{m}$	$\tau/\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	$\delta/\%$	j/Acm <sup>2</sup>
6801	38	0,3781	11,9	0,31	45	2,5
6802	45	0,4531	14,4	0,32	46	2,5
6803	35	0,3589	11,3	0,32	47	2,5
5997	35	0,3072	9,7	0,28	40	2,5
6804	32	0,2969	9,3	0,29	42	2,5
6805	32	0,3145	9,9	0,31	45	2,5
6806	34	0,3063	9,6	0,28	41	2,5
6807	34	0,2881	9,0	0,27	38	2,5
6808	36	0,3135	9,8	0,27	39	2,5
6809	37	0,3168	9,9	0,27	39	2,5
6810	37	0,2951	9,3	0,25	36	2,5
6811	38	0,3347	10,5	0,28	40	2,5
6812	38	0,316	9,9	0,26	38	2,5
6813	38	0,3063	9,6	0,25	37	2,5
6814	38	0,3005	9,4	0,25	36	2,5
6815	38	0,298	9,4	0,25	36	2,5
6817	34	0,308	9,7	0,28	41	2,5
6819	34	0,3314	10,4	0,31	44	2,5
6820	35	0,2901	9,1	0,26	38	2,5
6241	34	0,3325	10,4	0,31	44	2,5
6242	45	0,3331	10,5	0,23	34	2,5
6243	45	0,3327	10,4	0,23	34	2,5
6244	45	0,3099	9,7	0,22	31	2,5
6250	45	0,3363	10,6	0,24	34	2,5
6251	135	0,9976	31,3	0,23	33	2,5
6247	58	0,3242	10,2	0,18	43	1,5
6248	58	0,3219	10,1	0,17	42	1,5
6249	58	0,3287	10,3	0,18	43	1,5
6253	45	0,3229	10,1	0,23	33	2,5
6255	45	0,2996	9,4	0,21	30	2,5

<b>6256</b>	45	0,3022	9,5	0,21	31	2,5
<b>6257</b>	45	0,3000	9,4	0,21	30	2,5
<b>6258</b>	45	0,2835	8,9	0,20	29	2,5
<b>6259</b>	45	0,2800	8,8	0,19	28	2,5
<b>6260</b>	45	0,3021	9,5	0,21	30	2,5

In Abbildung 13 werden eine Zn-Ni beschichtete Probe und eine unbeschichtete Stahlprobe dargestellt. Man sieht einen deutlichen Unterschied zwischen den Farben beider Proben. Außerdem zeigen sie auch unterschiedlichen metallischen Glanz.



Abbildung 13: Zn-Ni beschichtete (rechts) und unbeschichtete Probe (links).

Die Stromausbeuten der Beschichtungen in der 4. Serie sind im Vergleich zu den ersten 3 Probenserien etwas höher geworden, grundsätzlich jedoch relativ niedrig, was auf die Nebenreaktion (Wasserstoffentwicklung) zurückzuführen ist. Die Abscheideraten schwanken weniger, da hier die Konzentrationen von Ni und Zn nicht nur im Arbeitsbereich liegen, sondern für alle Proben in der Serie weitgehend gleich gehalten wurden.

#### 4.1.2 Morphologie und Elementzusammensetzung

Die Proben 5986, 5987 und 5988 wurden mittels REM untersucht und ihre Zn-Ni-Zusammensetzung mittels EDX analysiert. Die mittels REM bei verschiedenen Vergrößerungen aufgenommenen Bilder befinden sich im Anhang. Hier werden zwei Bilder in Abbildung 14 und Abbildung 15 gezeigt.

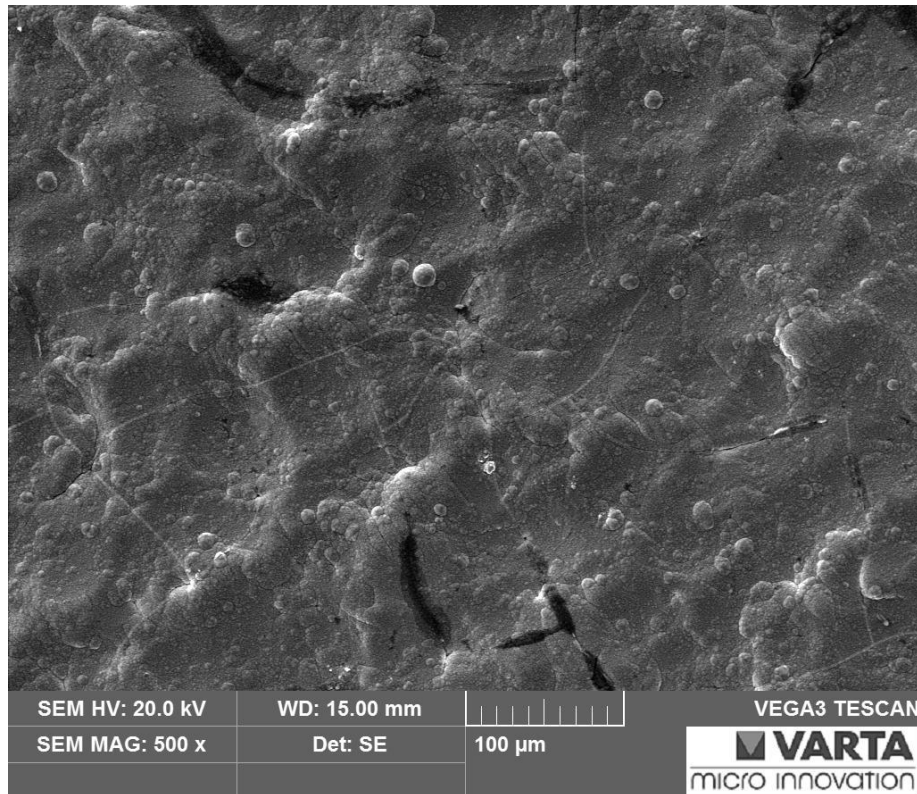


Abbildung 14: REM, Zn-Ni Schicht, 500-fache Vergrößerung.

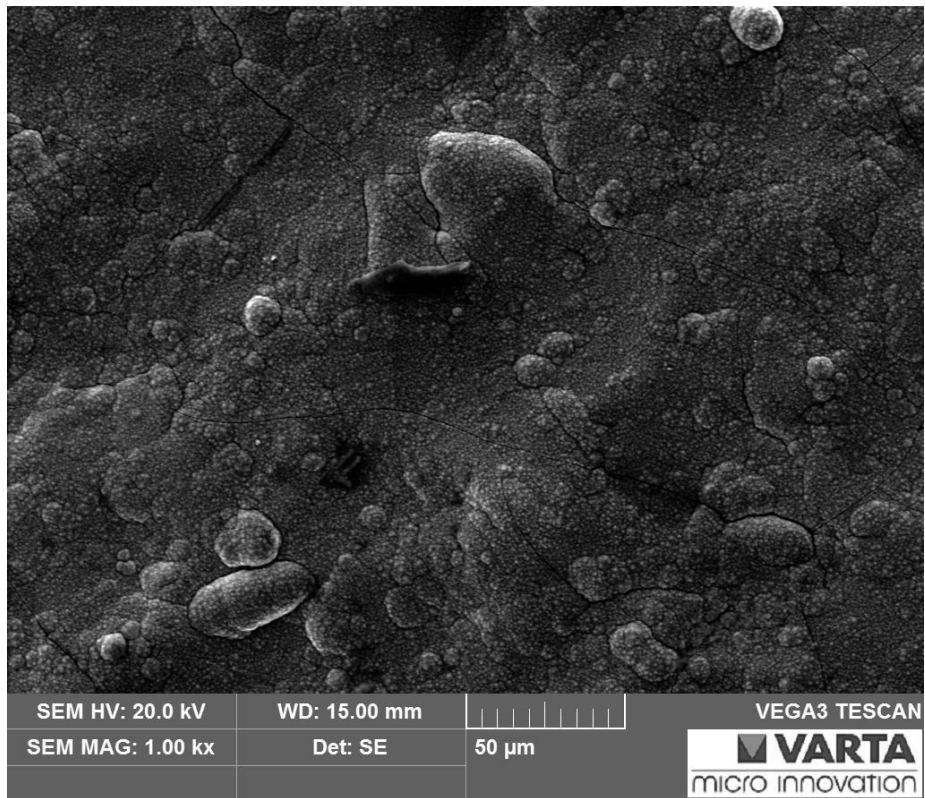


Abbildung 15.REM, Zn-Ni Schicht, 1000-fache Vergrößerung.

In den Bildern ist zu sehen, dass an der Oberfläche der Proben feine Risse vorhanden sind. Die Risse beeinflussen die Wahl des Ersatzschaltbilds bei der Impedanzauswertung (siehe Abschnitt 4.1.5.2).

Die EDX-Analysen (unter 100-facher Vergrößerung) wurden in der Probenmitte durchgeführt und sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: EDX-Elementanalyse der Probe 5986,5987 und 5988 in Massenprozent.

Element/%	5986	5987	5988
C	6,36	12,6	9,42
Cr	0,35	0,31	0,33
O	3,69	4,01	3,97
Fe	0,68	0,65	0,52
Ni	13,58	12,46	13,03
Zn	75,34	70,39	72,74



Die Zn-Ni-Verhältnisse wurden extrahiert, indem die anderen Elementanteile nicht berücksichtigt wurden und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt:

*Tabelle 3: Zn-Ni Verhältnis in Massenprozent.*

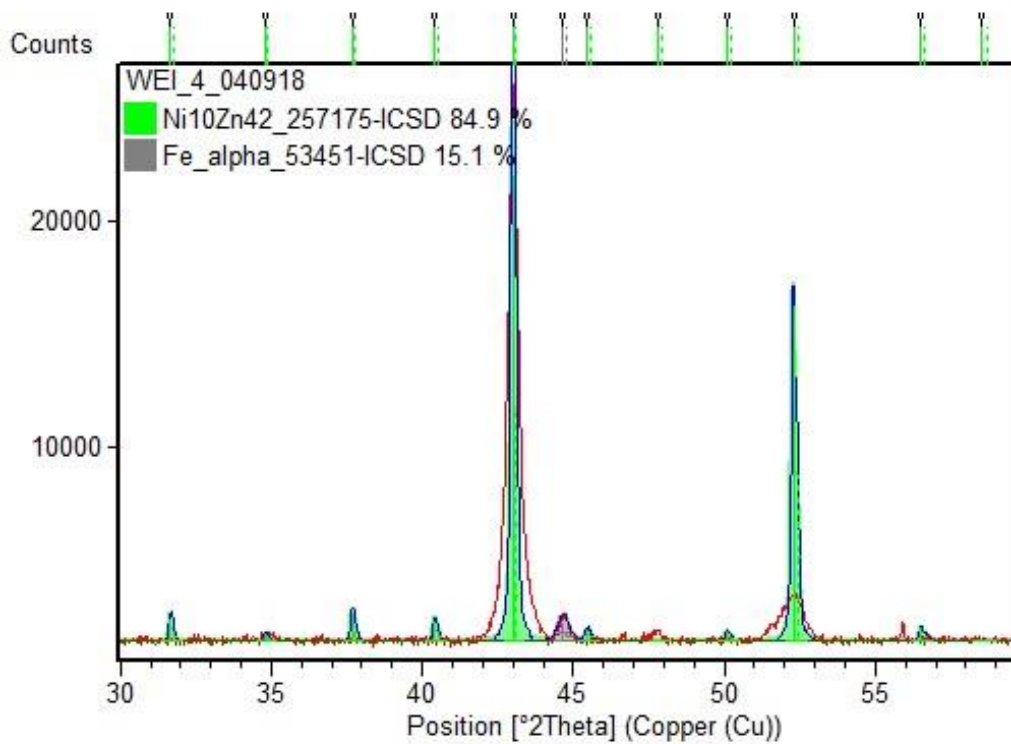
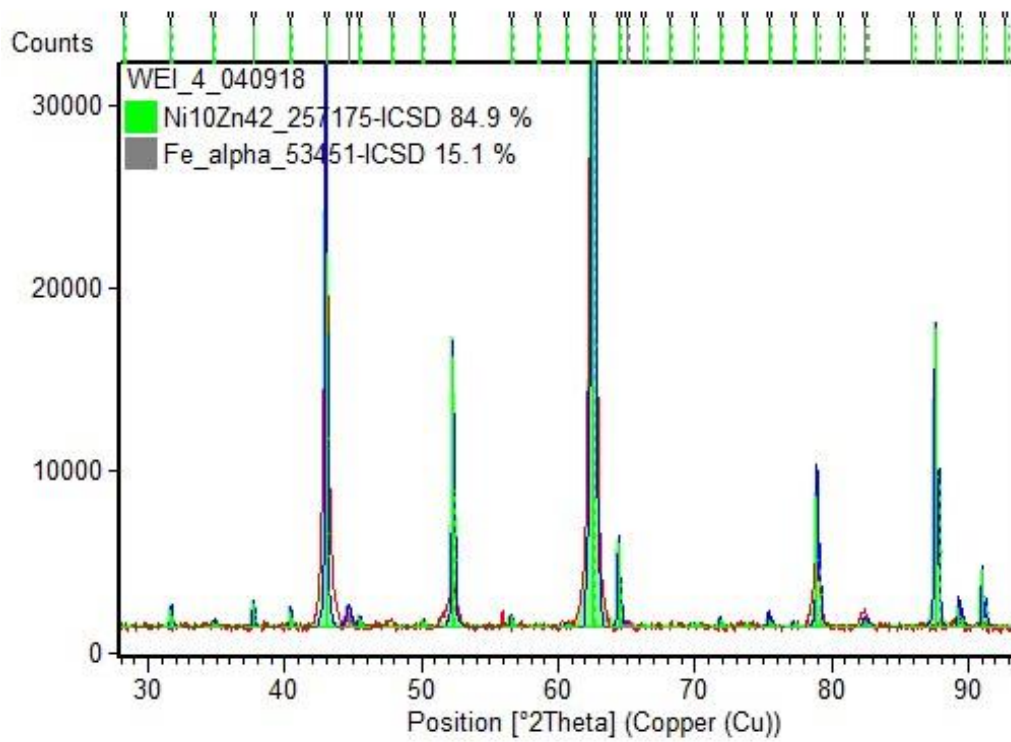
Probe	Zn/%	Ni/%
5986	84,7	15,3
5987	85,0	15,0
5988	84,8	15,2

Der Nickelanteil soll laut Badbeschreibung zwischen 12-15% liegen. Die Analysen zeigen, dass der Ni-Anteil an der oberen Grenze liegt. Dieser Ni-Anteil hat eine optimale Korrosionsschutzwirkung, welche im Bereich zwischen 12-16% Ni liegt.<sup>15</sup>

Es ist außerdem zu beobachten, dass ein recht hoher Kohlenstoffgehalt gefunden wurde. Das liegt vermutlich daran, dass beim Anfassen der Proben mit der Hand Verunreinigungen auf die Probe gebracht wurden. Außerdem wurden vermutlich organische Additive und/oder deren Abbauprodukte in die Schicht eingebaut.

#### 4.1.3 Phasenanalyse

Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die Zn-Ni Legierungsschichten untersucht. Die Diffraktogramme zeigen Reflexe des Grundmaterials und Reflexe der Zink-Nickel-Legierung. Die Lage der Reflexe stimmt mit jenen aus der Literatur überein.<sup>21</sup> Allerdings unterscheiden sie sich für die Zink-Nickel-Legierung in der Intensität, was auf starke Textur zurückgeführt werden kann. Es fehlen teilweise Reflexe, die möglicherweise geringe Intensitäten haben und im Rauschen verschwinden. Die Auswertung gelingt nur unter Annahme unterschiedlicher Vorzugsrichtungen. Deshalb wurden sie parallel verfeinert. Die Diffraktogramme der sechs Proben sind, abgesehen von etwas unterschiedlichen Intensitäten, weitgehend identisch. Dies zeigt, dass die Beschichtung reproduzierbar ist. Die Legierungsschicht ist wahrscheinlich nicht vollständig kristallin, sondern hat vermutlich auch amorphe Anteile. Sie kann jedoch analytisch reinem Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> ( $\gamma$ -Phase) zugeordnet werden. In Abbildung 16 sind die Diffraktogramme von Probe 4 dargestellt:



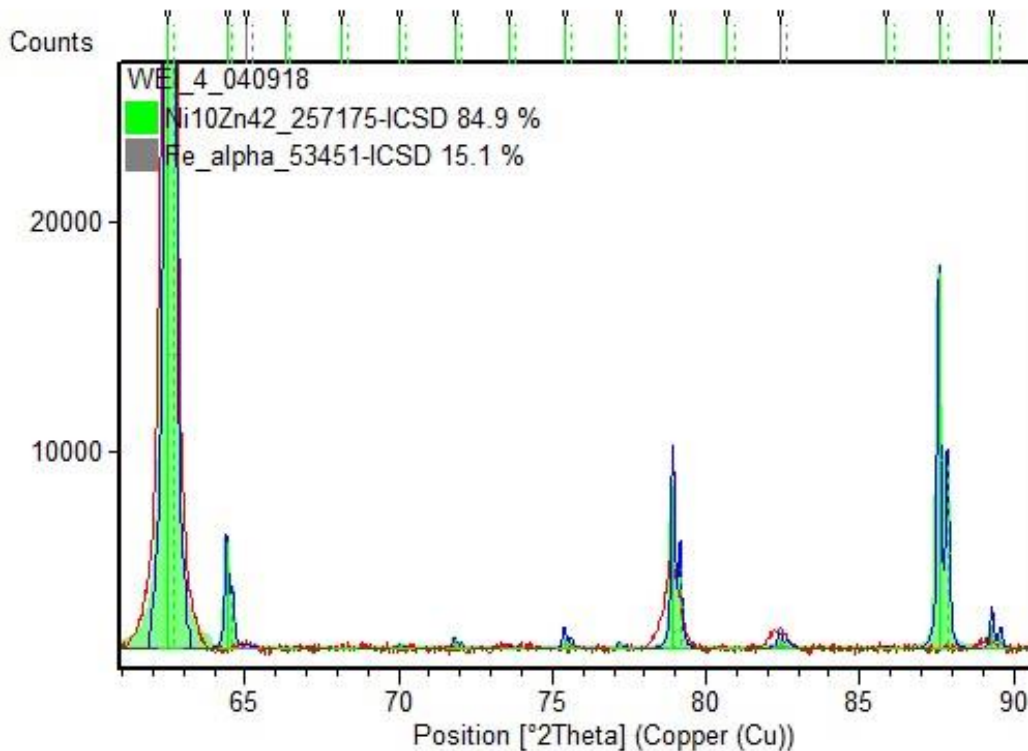


Abbildung 16: Diffraktogramme (ein Übersichtsdiffraktogramm und zwei Ausschnitte davon) der Zink-Nickel-beschichteten Probe 4 auf dünnem Stahlblech, unter Stromdichte  $1,5 \text{ Acm}^{-2}$  beschichtet, Schichtdicke  $10 \mu\text{m}$ .

Außerdem wurden die elektrochemisch polarisierten Proben ebenfalls mit Röntgendiffraktometrie analysiert, um möglicherweise entstandenen Produkte zu identifizieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

Tabelle 4: Ergebnisse der Phasenanalyse der mit Zn-Ni beschichteten Stahlproben sowie der Zn-Ni beschichteten, polarisierten Proben mittels Röntgendiffraktometrie.

	$\text{Ni}_{10}\text{Zn}_{42}$	Fe (bcc)	Zn	ZnO	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ ICSD 95365	Nicht identifizierbares
<b>Unbeschichtetes Stahl-Grundmaterial</b>		x				
<b>WEI 1_2.5 <math>\text{Acm}^{-2}</math></b>	x	x				
<b>WEI 2_2.5 <math>\text{Acm}^{-2}</math></b>	x	x				
<b>WEI 3_2.5 <math>\text{Acm}^{-2}</math></b>	x	x				
<b>WEI 4_1.5 <math>\text{Acm}^{-2}</math></b>	x	x				

<b>WEI 5_1.5 Acm<sup>-2</sup></b>	x	x			
<b>WEI 6_1.5 Acm<sub>2</sub></b>	x	x			
<b>Zn-Ni 6802</b>	x	x	x	x	x
<b>Zn-Ni 6801</b>	x	x	x	x	x
<b>Zn-Ni 6803</b>	x	x			x
<b>Zn-Ni ohne Chromitierung 5997</b>	x	x	x	x	
<b>Zn-Blech</b>			x	x	x

In Abbildung 17 und Abbildung 18 sind die Diffraktogramme der korrodierten Probe 6801 und der Zn-Probe. Vergleich man die zwei Diffraktogramme mit den Diffraktogrammen in Abbildung 16, erkennt man, dass die  $\gamma$ -Phase  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  von 84,9% zu 40,9% reduziert ist, da die Probe korrodiert ist. Dabei steigt der Fe-Anteil von 15.1% zu 31.6%. Gleich wie bei der Zn-Probe hat sich ZnO (Wurtzite) bei der Zn-Ni beschichteten Probe gebildet.

In Tabelle 4 ist noch etwas nicht identifizierbares zu sehen und in den Diffraktogramme der korrodierten Proben wurden auch Reflexe geringer Intensitäten gefunden, die nicht zugeordnet werden konnten. Möglicherweise ist es die Produkte, die man mittels Röntgendiffraktometrie nicht zuordnen und identifizieren kann.

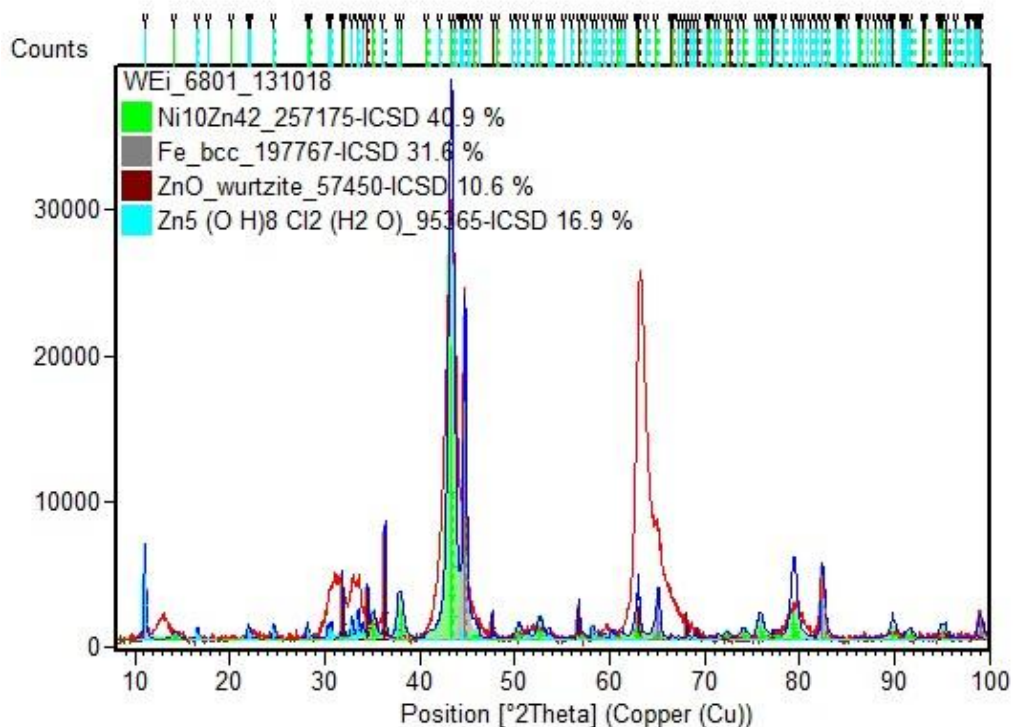


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramm der korrodierten Probe 6801.

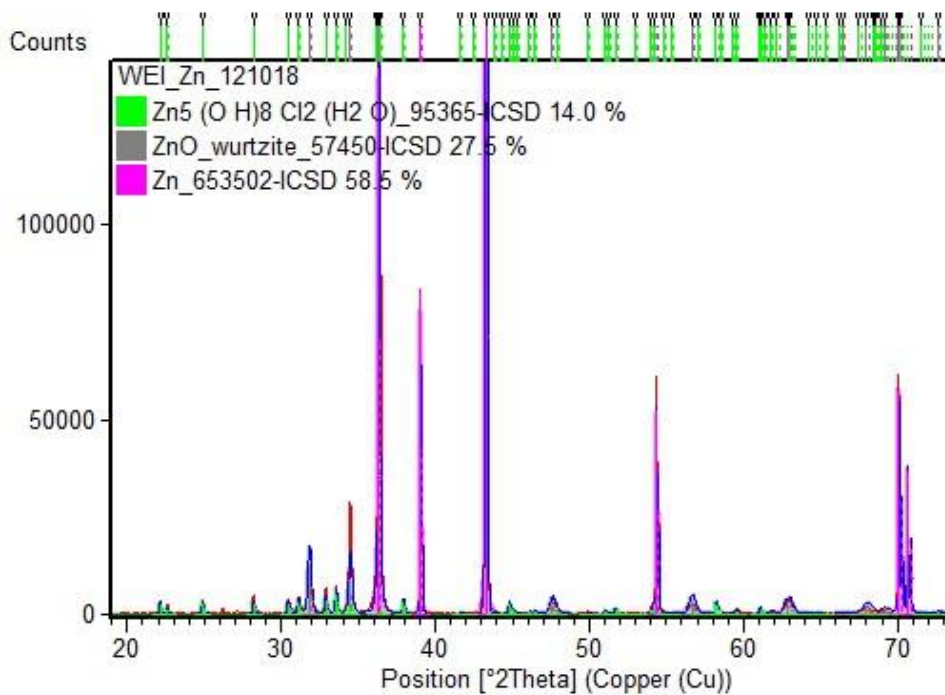


Abbildung 18: Röntgendiffraktogramm der Zn-Probe.

Es ist anzumerken, dass sich auf den Proben kein Zinkcarbonat nachweisen lässt, das sich in den kohlenstoffhaltigen Elektrolyten während der anodischen Polarisation bilden könnte. Stattdessen ist  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$  als Korrosionsprodukt vorhanden.

#### 4.1.4 Freies Korrosionspotential

Durch Chronopotentiometrie wurden die freien Korrosionspotentiale in 3% NaCl (mit  $\text{CO}_2$  gesättigt) der Proben ohne abgeklebten Kanten und Ecken bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Freie Korrosionspotentiale der Zn-Ni Proben, des Stahls und des Zn-Blechs in 3% NaCl (gesättigt mit  $\text{CO}_2$ ) gegen SCE (Pass: Chromitierung).

Probe	$E_{\text{corr}}/\text{V}$
Zn-Ni 6801	-0,941
Zn-Ni 6802	-0,941
Zn-Ni 6803	-0,931
Zn-Ni 6253	-0,958
Zn-Ni 6255	-0,952
Zn-Ni ohne Pass 6256	-0,957
Zn-Ni ohne Pass 5997	-0,939

<b>Stahl 5996</b>	-0,741
<b>Zn-Blech</b>	-1,041

Die gemessenen Potentiale der beschichteten Proben liegen ungefähr im gleichen Bereich (-0,9 bis -1) wie die Werte in der Literatur.<sup>18</sup> Jedoch wurde in der Literatur nur 3% NaCl, ohne mit CO<sub>2</sub> zu sättigen, verwendet. Im Vergleich mit Zn und Stahl liegt das freie Korrosionspotential der mit Zn-Ni beschichteten Proben zwischen dem des Stahls und jenem des reinen Zinks (wegen des Nickel-Anteils, freies Korrosionspotential von Ni in NaCl-Elektrolyt: -0,4 V<sup>22</sup>). Dies belegt die kathodische Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung.

Für die Zn-Ni Proben mit abgeklebten Ecken und Kanten wurde ebenfalls Chronopotentiometrie durchgeführt. Die freien Korrosionspotentiale sind in Tabelle 6 zusammengefasst:

*Tabelle 6: Freie Korrosionspotentiale der Zn-Ni Proben in 3% NaCl (gesättigt mit CO<sub>2</sub>) gegen SCE.*

<b>Probe</b>	<b>E<sub>corr</sub>/V</b>
<b>Zn-Ni 6241</b>	-0,949
<b>Zn-Ni 6243</b>	-0,948
<b>Zn-Ni 6250</b>	-0,965
<b>Zn-Ni 6257</b>	-0,943
<b>Zn-Ni 6258</b>	-0,946
<b>Zn-Ni ohne Pass 6260</b>	-0,935
<b>Zn-Ni ohne Pass 6244</b>	-0,951
<b>Zn-Ni 6251_30µm</b>	-0,987
<b>Stahl 6252</b>	-0,737

Die freien Korrosionspotentiale stimmen mit jenen der Proben gut überein, deren Ecken und Kanten nicht abgeklebt wurden.

Die freien Korrosionspotentiale der im Autoklaven korrosionstesteten Proben sind in Tabelle 7 dargestellt:

*Tabelle 7: Freie Korrosionspotentiale der im Autoklaven getesteten Proben in 3% NaCl gegen SCE.*

<b>Probe</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>E<sub>corr</sub>/V</b>
<b>1</b>	NaCl 3.Serie 50°C	-0,793
<b>2</b>	NaCl 2.Serie 50°C	-0,771
<b>3</b>	pH3 3.Serie 50°C	-0,705
<b>4</b>	pH3 2.Serie 50°C	-0,690
<b>5</b>	NaCl 2.Serie 100°C	-0,790

Die freien Korrosionspotentiale der im Autoklaven getesteten Proben liegen in Potentialbereich des Stahls.

#### 4.1.5 Korrosionsströme

##### 4.1.5.1 Polarisationsmessungen

Nach der elektrochemischen Polarisation haben sich die Zn-Ni Proben optisch deutlich verändert. Die Untersuchungsflächen wurden schwarz. Die Zn-Probe wurde nach Polarisation leicht grau und bei der Stahlprobe ist Rotrost zu beobachten. (Abbildung 19 und Abbildung 20).

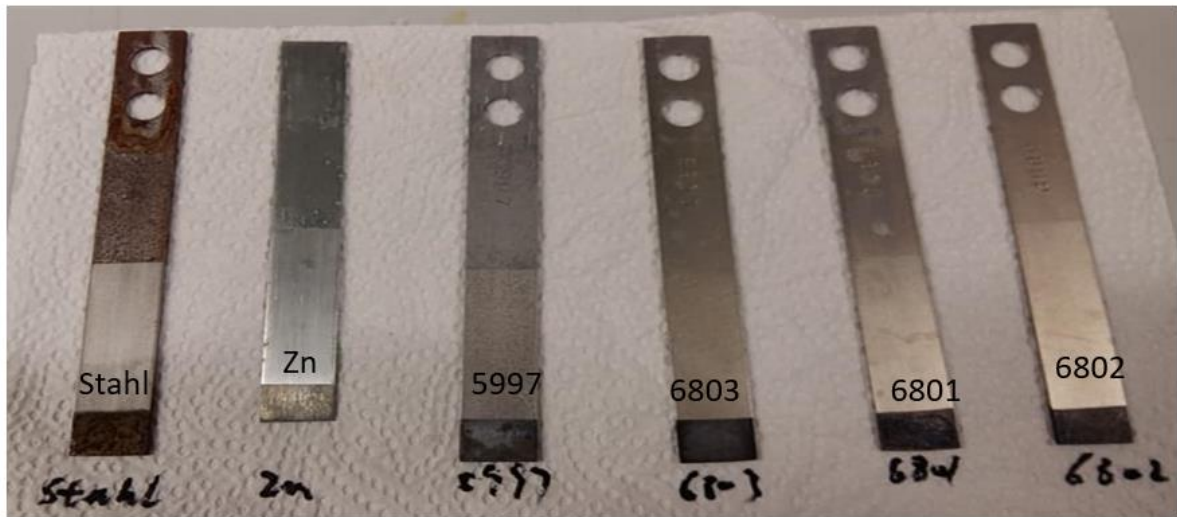


Abbildung 19: Zn-Ni Proben, Stahl und Zn-Blech nach Polarisation, deutliche optische Veränderungen der Untersuchungsfläche.



Abbildung 20: Zn-Ni beschichtete Probe 6803 sowie Zn und Stahlprobe nach Polarisation .

Exemplarische cyclische Voltammogramme der Zn-Ni Proben sowie des Zn-Blechs und Stahls, deren Kanten und Ecken nicht abgeklebt wurden, sind in Abbildung 21 und Abbildung 22 dargestellt:

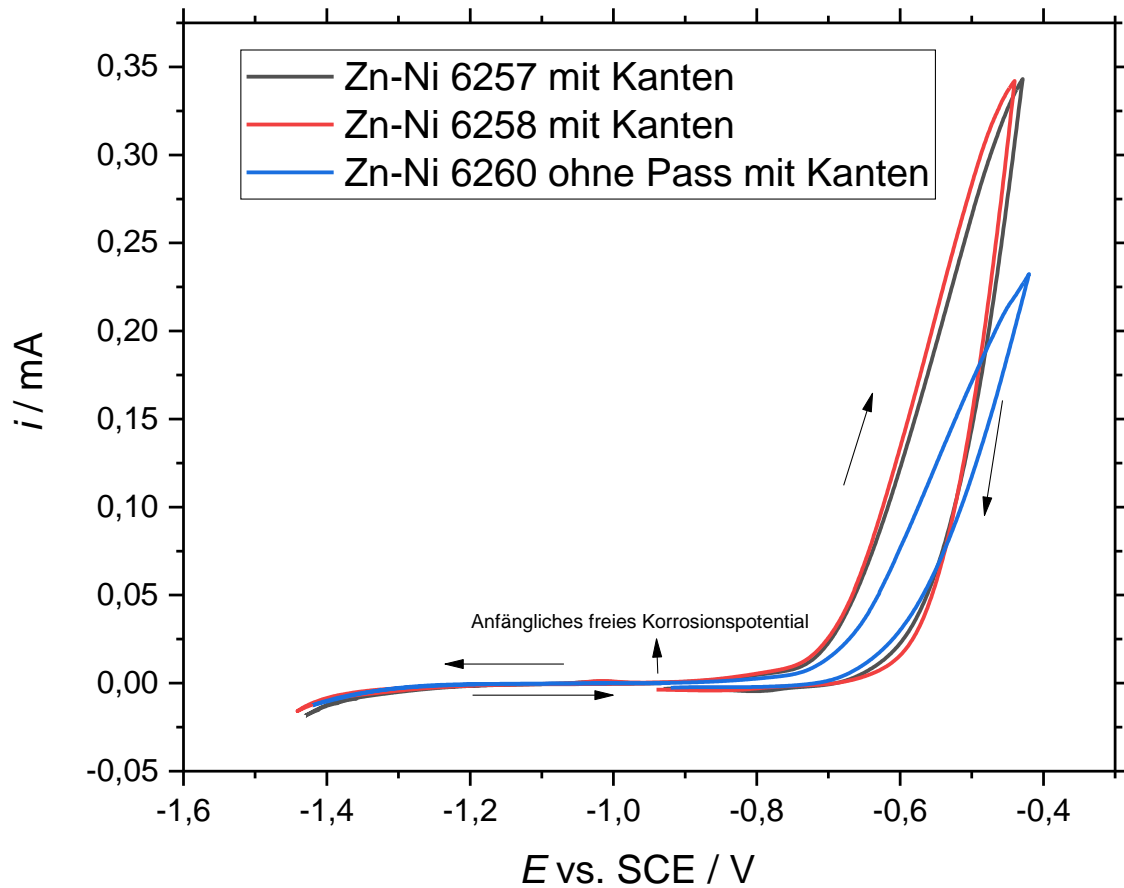


Abbildung 21: Cyclische Voltammogramme der Zn-Ni beschichteten Proben 6257,6258,6260: Arbeitselektrodenfläche  $3,8 \text{ cm}^2$ , Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode SCE in 3% NaCl gesättigt mit  $\text{CO}_2$ , Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $1 \text{ mV/s}$ . Die Vorschubrichtung ist durch die Pfeile gezeigt (Anfangsrichtung: nach links).



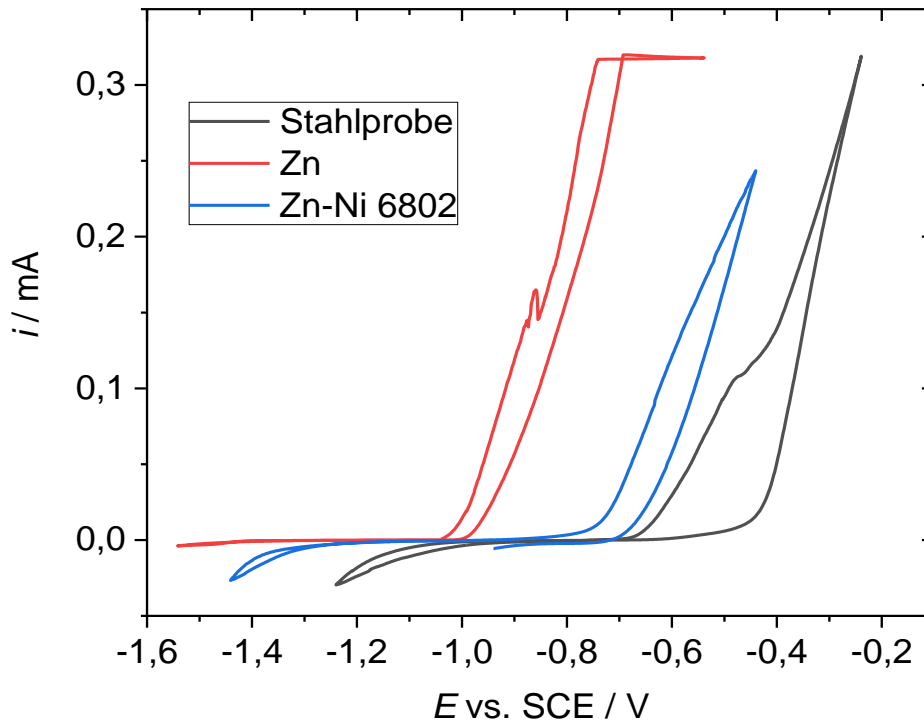


Abbildung 22: Cyclische Voltammogramme von Zn, Zn-Ni und Stahl: Arbeitselektrodenfläche  $3,8 \text{ cm}^2$ , Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode SCE in 3% NaCl gesättigt mit  $\text{CO}_2$ , Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $1 \text{ mV/s}$ .

In Abbildung 21 kann bei allen Kurven nur ein deutlicher anodischer Strom beobachtet werden. Dieser anodische Strom weist auf die Oxidation der Zn-Ni Schicht hin. In Abbildung 22 sind deutliche Potentialunterschiede zwischen Zn, Zn-Ni und der Stahlprobe für den Beginn des Stromanstiegs zu sehen. Das Zn-Blech ist am unedelsten, die Zn-Ni Probe liegt im Potentialbereich zwischen Zn und Stahl und weist dadurch auf eine aktive Korrosionsschutzwirkung hin. Die restlichen cyclischen Voltammogramme sind im Anhang zu finden.

### Polarisationskurve

Die Polarisationskurven der cyclischen Voltammogramme sind in Abbildung 23 und Abbildung 24 zu sehen.

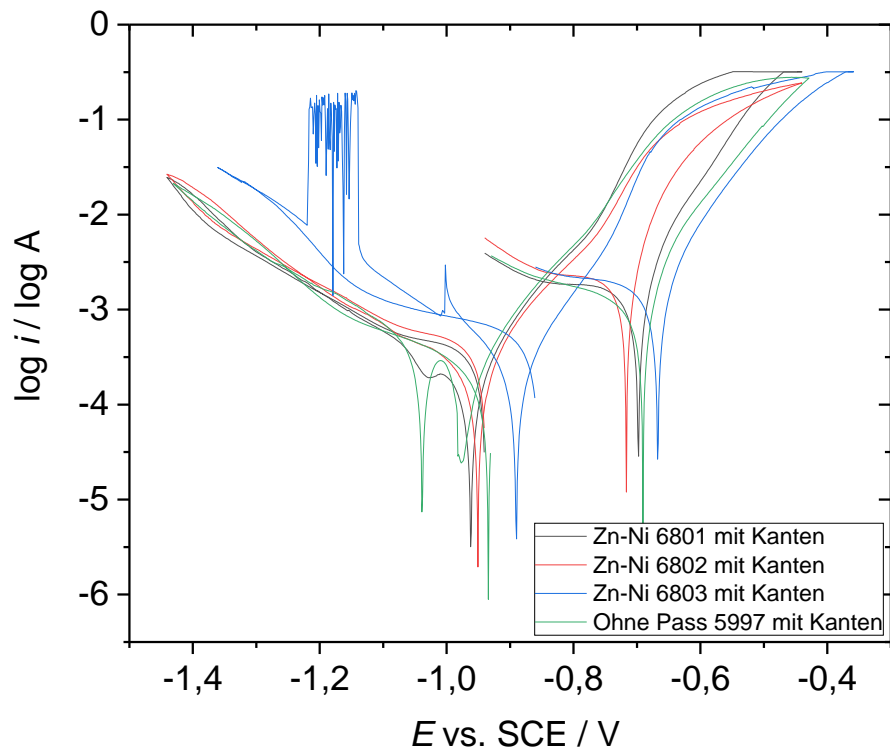


Abbildung 23: Polarisationskurven der Zn-Ni-beschichteten Proben mit Chromitierung (6801, 6802, 6803) sowie einer Zn-Ni-beschichteten Probe ohne Chromitierung (5997).

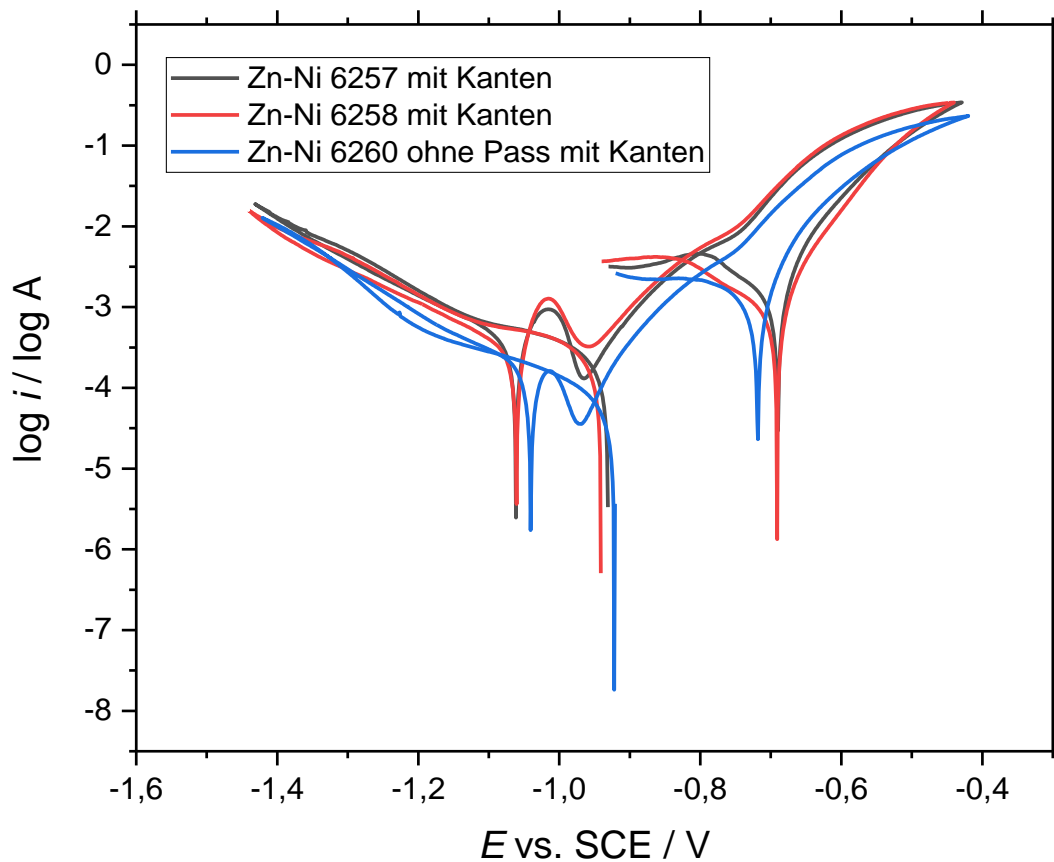


Abbildung 24: Polarisationskurven der beschichteten Proben mit Chromitierung (6257, 6258) sowie einer beschichtete Probe ohne Chromitierung (6260).

Es ist zu erkennen, dass alle beschichteten Proben einen ähnlichen Polarisationsverlauf haben. In Abbildung 23 sind temporär Stromschwankungen bei der blauen Kurve auf Grund der entstehenden Gasblasen im System zu beobachten. Außerdem ist noch zu sehen, dass sich das freie Korrosionspotential nach der kathodischen Polarisierung geringfügig zu negativeren Werten verschiebt. Vermutlich handelt es sich um eine Aktivierung der Oberfläche ausgelöst durch die Wasserstoffentwicklung und Reduktion der Oxidschicht. Da bei einem kathodischen Prozess das Potential ins Negative fährt und Elektronen in die Arbeitselektrode eingebracht werden, werden die an der Oberfläche vorhandenen Metalloxide (Chromite sowie Zinkoxide) reduziert. Und die Entwicklung von Wasserstoff fördert vermutlich ein zusätzliches Aufbrechen der Oxidschichten.

Nach der kathodischen Polarisierung und Wiedereinstellung der neuen freien Korrosionspotentiale, steigen die Ströme zuerst und nach einem Maximum fallen sie wieder ab. Dabei handelt sich um eine Passivität der Metalloxide, die bei einem anodischen Prozess im System durch Oxidation entsteht. Sie

werden die Elektrodenoberfläche bei einem bestimmten Potential passivieren und der Strom wird vermindert. Ab einem gewissen Potential werden die Oxide wieder desorbiert. Die Metallionen gehen in die Lösung und die Oberfläche wird wieder frei<sup>23</sup>. Mit zunehmender positiver Überspannung werden die Ströme größer.

Wenn das Potential das zweites Mal in negative Richtung fährt, haben sich neue freie Korrosionspotentiale eingestellt.

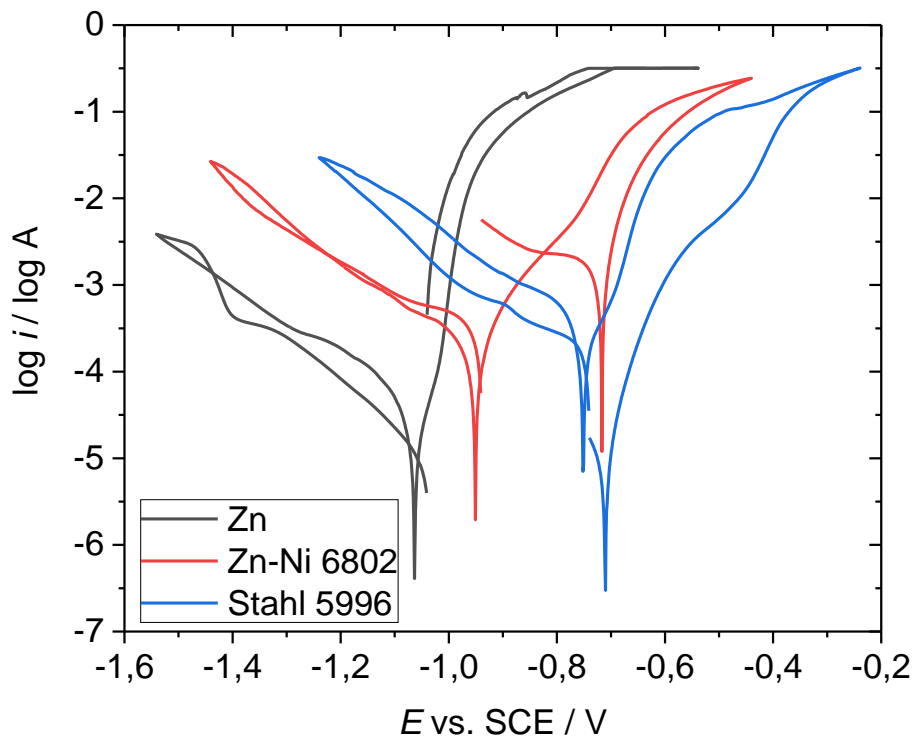


Abbildung 25: Polarisationskurven der Proben Zn, Zn-Ni 6802 und Stahl.

In Abbildung 25 sieht man, dass das freie Korrosionspotential der Zn-Ni Schicht zwischen dem des reinen Zinks und jenem des Stahls liegt. Nach der anodischen Polarisation und der Korrosion der Zn-Ni Schicht befindet sich das Potential im gleichen Bereich wie das des Stahls. Das bedeutet, dass die Schicht möglicherweise Nickel-reicher geworden ist, oder die Schicht sich soweit aufgelöst hat, dass das Korrosionspotential von Stahl gemessen wird. Aber wenn der Stahl frei liegt, wird Rotrost beobachtet. Hier ist jedoch kein sichtbarer Rotrost zu sehen.

In Tabelle 8 sind die freien Korrosionspotentiale zusammengefasst.

Tabelle 8: Freie Korrosionspotentiale der Zn-Ni Proben ohne abgeklebten Kanten und Ecken am Anfang ( $E_{\text{corr1}}$ ), nach kathodischer ( $E_{\text{corr2}}$ ) und anodischer Polarisation ( $E_{\text{corr3}}$ ) gegen SCE.

Probe	$E_{\text{corr1}} / \text{V}$	$E_{\text{corr2}} / \text{V}$	$E_{\text{corr3}} / \text{V}$
Zn-Ni 6801	-0,941	-0,962	-0,699
Zn-Ni 6802	-0,941	-0,951	-0,716

<b>Zn-Ni 6803</b>	-0,861	-0,890	-0,667
<b>Zn-Ni 6257</b>	-0,943	-1,065	-0,689
<b>Zn-Ni 6258</b>	-0,946	-1,061	-0,691
<b>Zn-Ni ohne Pass 6260</b>	-0,935	-1,041	-0,716
<b>Zn-Ni ohne Pass 5997</b>	-0,934	-1,039	-0,690
<b>Stahl 5996</b>	-0,741	-0,751	-0,710
<b>Zn</b>	-1,041	-1,063	-1,063

Vergleich man die Potentiale nach Polarisation (Tabelle 8) mit der Röntgenanalyse (Abbildung 17), kann man daraus schließen, dass die  $\gamma$ -Phase  $Ni_5Zn_{21}$  weniger geworden ist, aber nicht komplett korrodiert ist. Es ist noch diese Phase auf der Probe zu finden. Das weist darauf hin, dass die Veränderung des Potentials ins Positive möglicherweise mit der Anreicherung des Ni zusammenhängt. Nach Polarisation wurde Ni vermutlich amorph abgeschieden, was man in Röntgenanalyse nicht identifizieren kann. Dies steht auch in Einklang mit der Farbe der polarisierten Fläche, da amorph abgeschiedenes Nickel schwarz ist.

In der Polarisationskurve werden durch den linearen kathodischen und anodischen Bereich Regressionsgeraden gelegt (Tafel-Geraden). Aus den Geradensteigungen können die Transferkoeffizienten berechnet werden. Der Schnittpunkt der kathodischen und anodischen Tafel-Geraden beim freien Korrosionspotential ergibt den Logarithmus des Korrosionsstroms.

*Tabelle 9: Ergebnisse der Tafel-Auswertung der Zn-Ni Proben.*

<b>Probe</b>	$\beta_a/V^{-1}$	$\beta_c/V^{-1}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\log i/\log A$	$i/ mA$	$A/cm^2$	$j_{corr}/A cm^{-2}$
<b>Zn-Ni 6801</b>	10,23	-4,29	0,34	0,13	-3,8	0,158	3,8	4,20E-05
<b>Zn-Ni 6802</b>	9,42	-4,13	0,31	0,12	-3,7	0,200	3,8	5,28E-05
<b>Zn-Ni 6803</b>	9,62	-12,60	0,32	0,37	-3,8	0,158	3,8	4,20E-05
<b>Zn-Ni ohne Pass 5997</b>	10,08	-4,60	0,33	0,13	-3,9	0,126	3,8	3,33E-05
<b>Zn-Ni 6257</b>	13,81	-13,53	0,45	0,40	-3,75	0,178	3,8	4,71E-05

<b>Zn-Ni 6258</b>	19,75	-17,35	0,65	0,51	-3,8	0,158	3,8	4,20E-05
<b>Zn-Ni Ohne Pass 6260</b>	9,82	-18,68	0,32	0,55	-4,05	0,089	3,8	2,37E-05
<b>Stahl 5996</b>	13,82	-4,42	0,45	0,13	-3,8	0,158	3,8	4,20E-05
<b>Zn</b>	22,528	-4,38	0,74	0,13	-4,75	0,018	3,6	5,00E-06

Aus der Tabelle ist zu sehen, dass bei den beschichteten Proben die Korrosionsstromdichten ungefähr in gleicher Dimension liegen und die nicht passivierten Proben (abgesehen von der Zn-Probe) die geringste Korrosionsstromdichte aufweisen. Auch die Korrosionsstromdichte des unbeschichteten Stahls liegt in dieser Größenordnung. Ungewöhnlich ist, dass Zn, im Vergleich das unedelste Metall, die geringste Korrosionsstromdichte hat. Das liegt vermutlich daran, dass die Zinkprobe nicht vorbehandelt wurde und die Oberfläche mit einer Passivschicht bedeckt war und diese dann in wässriger NaCl Lösung den Ladungstransfer erschwert.<sup>24</sup> Ein anderer Grund dafür kann vermutlich sein, dass wegen der Rauigkeit der Zn-Ni-Schicht die tatsächliche Fläche stark von der geometrischen Fläche abweicht, während die Rauigkeit des Zinkblechs geringer ist.

Die cyclischen Voltammogramme für die Proben, deren Ecken und Kanten abgeklebt wurden, sind im Anhang (Abbildung A7, Abbildung A8, Abbildung A9) zu finden. Sie sind ähnlich wie die der Zn-Ni Proben mit nicht abgeklebten Kanten und Ecken.

Die entsprechenden Polarisationskurven der cyclischen Voltammogramme sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 dargestellt.

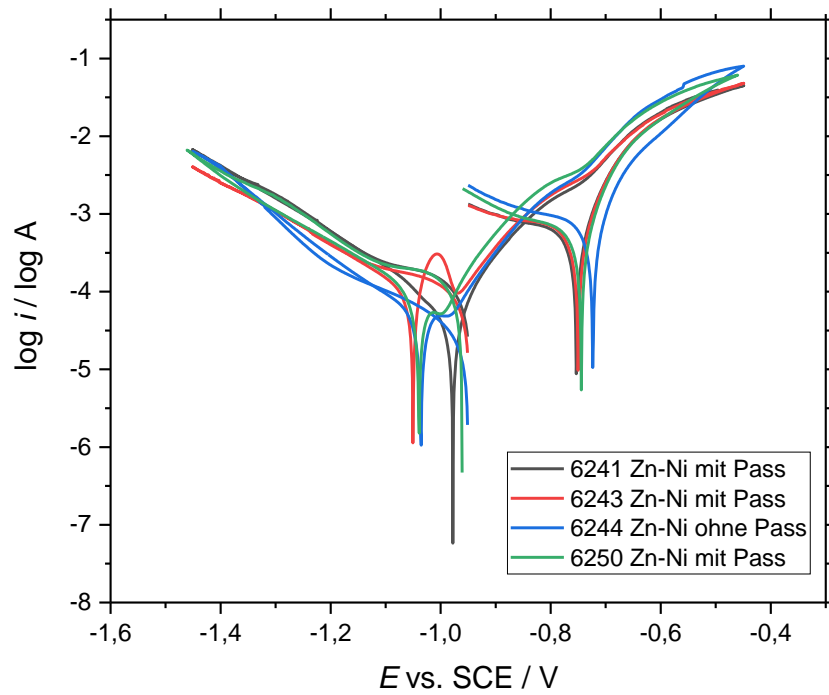


Abbildung 26: Polarisationskurve der Zn-Ni Proben 6241, 6243, 6244 und 6250 mit abgeklebten Ecken und Kanten.

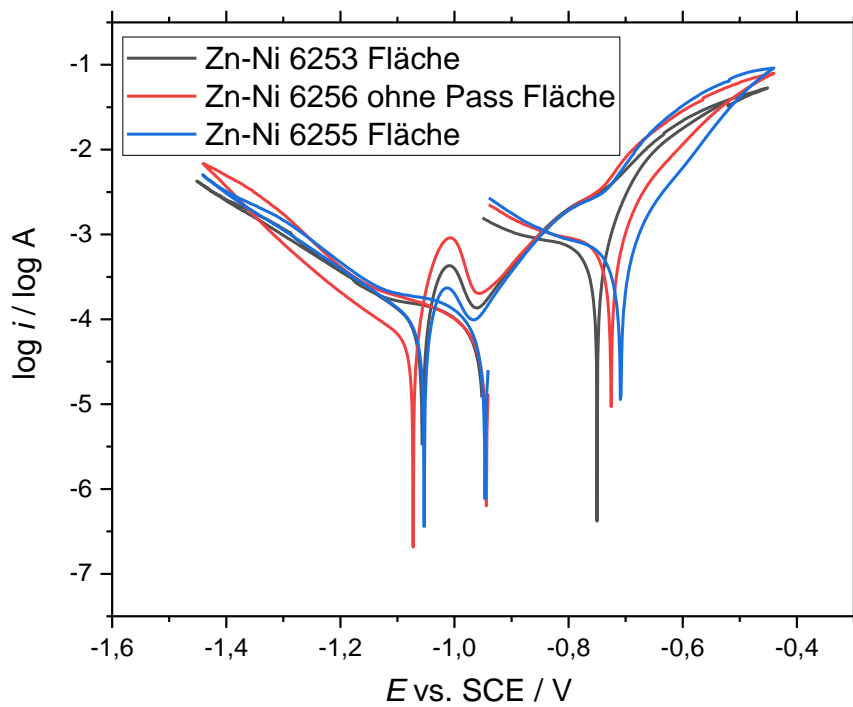


Abbildung 27: Polarisationskurve der Zn-Ni Proben 6253, 6255, 6256 mit abgeklebten Kanten und Ecken.

Die Polarisationskurven sehen ähnlich aus und die Änderung der freien Korrosionspotentiale nach kathodischer Polarisation ist ebenfalls, wie bei den Proben (ohne Ecken und Kanten abzukleben), zu beobachten. Die Passivität der Metalloxide ist auch zu beobachten (6243, 6253, 6255, 6256).

Die Veränderung der freien Korrosionspotentiale ist in Tabelle 10 zusammengefasst:

*Tabelle 10: Freie Korrosionspotentiale der Zn-Ni Proben mit abgeklebten Kanten und Ecken am Anfang ( $E_{corr1}$ ), nach kathodischer ( $E_{corr2}$ ) und anodischer Polarisation ( $E_{corr3}$ ) gegen SCE.*

<b>Probe</b>	<b><math>E_{corr1} /V</math></b>	<b><math>E_{corr2} /V</math></b>	<b><math>E_{corr3} /V</math></b>
<b>Zn-Ni 6241</b>	-0,949	-0,978	-0,753
<b>Zn-Ni 6243</b>	-0,948	-1,050	-0,752
<b>Zn-Ni 6250</b>	-0,965	-1,039	-0,744
<b>Zn-Ni 6253</b>	-0,958	-1,056	-0,750
<b>Zn-Ni 6255</b>	-0,952	-1,053	-0,708
<b>Zn-Ni ohne Pass 6256</b>	-0,957	-1,072	-0,725
<b>Zn-Ni ohne Pass 6244</b>	-0,951	-1,035	-0,723
<b>Zn-Ni 6251_30<math>\mu</math>m</b>	-0,987	-1,028	-0,780
<b>Stahl 6252</b>	-0,753	-0,753	-0,728

Die Polarisationskurven der Probe mit und ohne abgeklebten Kanten und Ecken sowie des Stahls ist in Abbildung 28 dargestellt.



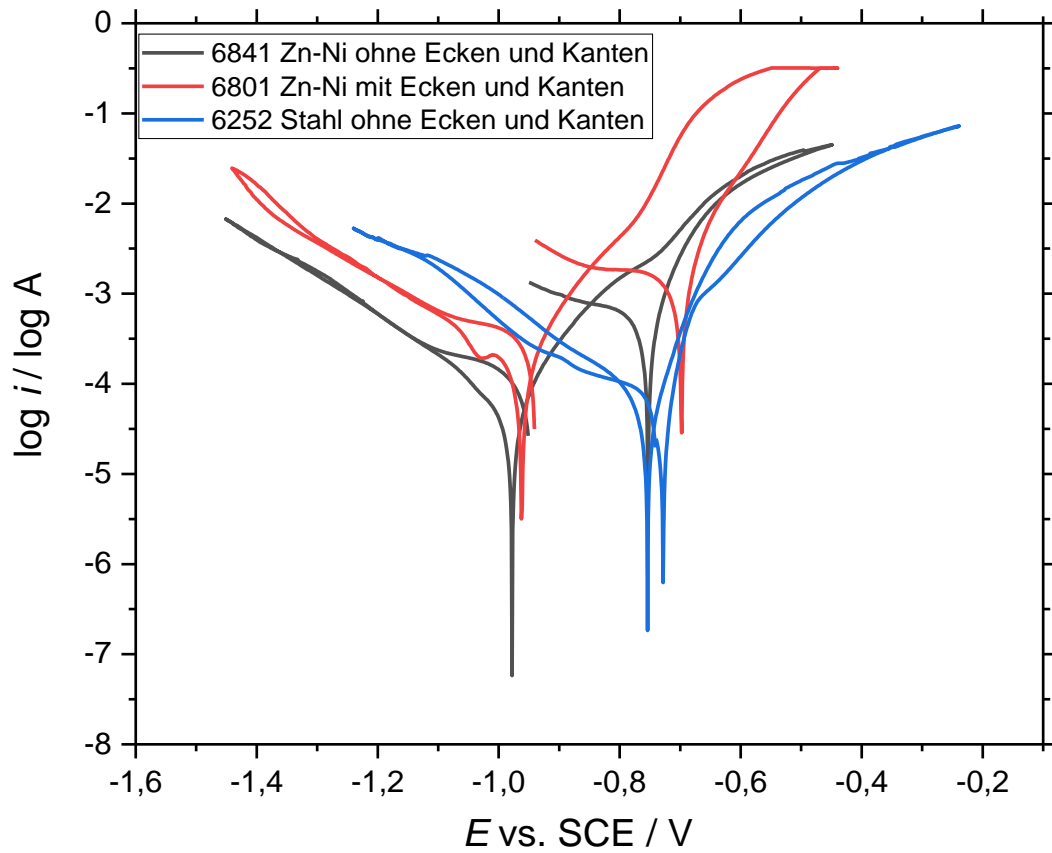


Abbildung 28: Polarisationskurve 6841 (ohne Ecken und Kanten), 6801 (mit Ecken und Kanten) sowie Stahl 6252 (ohne Ecken und Kanten).

Die Polarisationskurven zweier Stahlproben (mit und ohne abgeklebten Kanten und Ecken) sind in Abbildung 29 dargestellt.

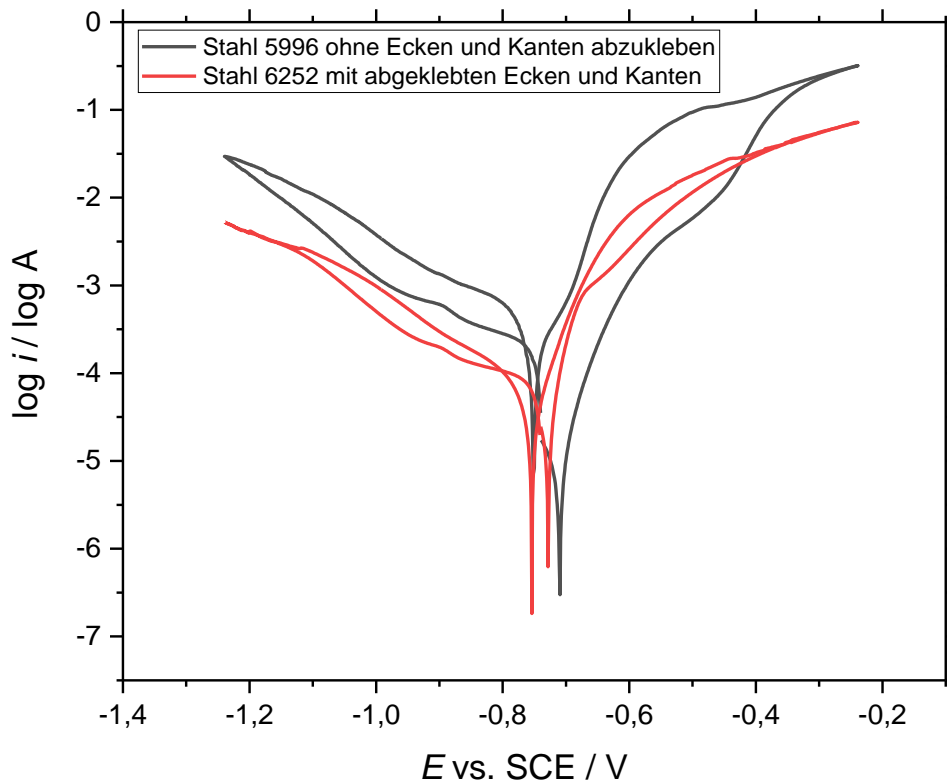


Abbildung 29: Polarisationskurven der Stahlproben mit und ohne abgeklebte Ecken und Kanten.

Es ist in Abbildung 28 und Abbildung 29 zu sehen, dass die Polarisationskurven der Probe 6841 und der Probe 6801 sich deutlich unterscheiden. Wenn man Tafel-Auswertungen durchführt, ist der Schnittpunkt der beide Tafel-Geraden von Messkurve 6841 auf der Y-Achse deutlich negativer als der von Messkurve 6801. Jedoch ist anzumerken, dass der Schnittpunkt der beiden Tafel-Geraden von Stahl mit der von Probe 6841 sich nicht deutlich unterscheiden, aber er ist deutlich negativer als der Schnittpunkt der Probe 6801. Vergleich man die beiden Stahlproben (mit und ohne abgeklebten Kanten und Ecken), sieht man dass die Probe ohne Kanten und Ecken einen deutlich geringeren Strom hat. Der Schnittpunkt der Tafelgeraden auf Y-Achse liegt deutlich negativer. Dieser Kanten-Ecken-Effekt ist sowohl bei Stahl als auch bei den beschichteten Proben zu beobachten. Es liegt vermutlich daran, dass die Stahlproben gestanzt sind und an den Kanten und Ecken eine andere Morphologie aufweisen. Durch das Abschleifen der Kanten und Ecken hat sich die Oberflächenmorphologie anscheinend nicht deutlich verbessert. Möglicherweise existieren dort mehr Risse und Unebenheiten, die die Fläche vergrößern. Bei den Beschichtungen haben die Proben an Kanten und Ecken daher eine höhere lokale Stromdichte aufgrund der anderen Oberflächenmorphologie der Stahlsubstrate. Außerdem ist der Potentialgradient im Elektrolyt ortsabhängig und das führt zu einer ungleichmäßigen

Stromverteilung auf der zu beschichtenden Probe. Dadurch wird die Legierungszusammensetzung an den Kanten beeinflusst und es wird vermutlich mehr Zink abgeschieden. Und die abgeschiedene Schicht hat auch mehr Unebenheiten, Risse bzw. Poren, die die aktive Fläche und den gesamten Korrosionsstrom wieder vergrößern. Das führt zu einer größeren lokalen Korrosionsstromdichte, die den mittleren Wert für die ganze Probe vergrößert.

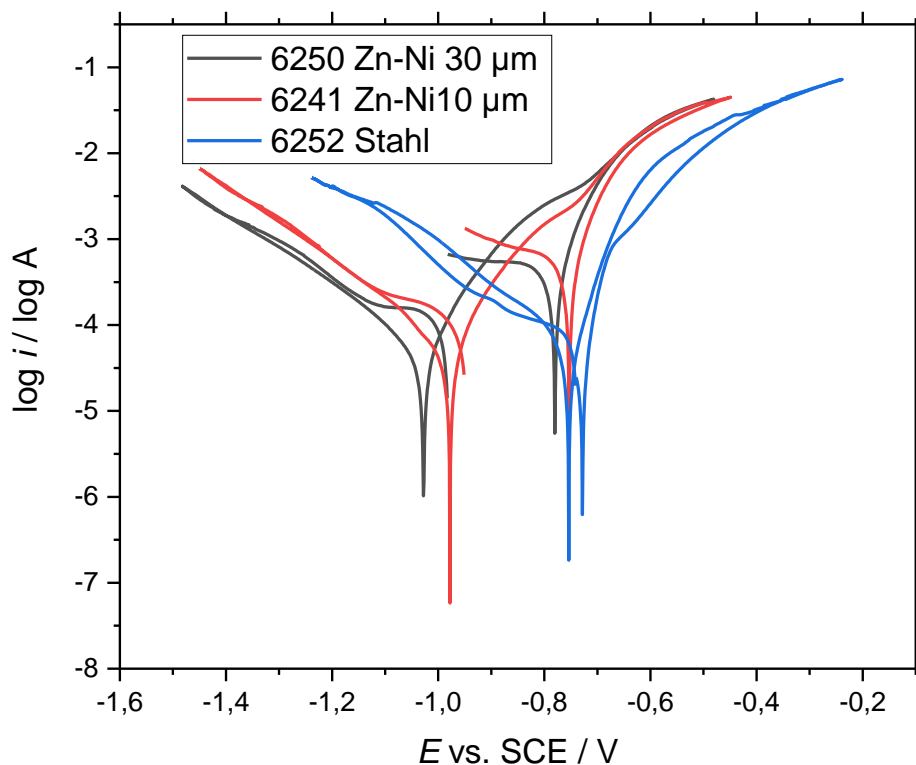


Abbildung 30: 30 µm Zn-Ni Probe im Vergleich mit 10 µm Probe und Stahl.

In Abbildung 30 ist zu sehen, dass die Polarisationskurve der 30 µm Probe sich vom anfänglichen freien Korrosionspotential her etwas von der 10 µm Probe unterscheidet (-0,987 V). Die Kurve der 30 µm Probe liegt auf X-Achse im etwas negativeren Bereich. Wenn die Tafel-Geraden durch die Kurven durchgelegt werden, sind die Schnittpunkte von der 30 µm Probe ca. in der selben Position bezüglich des Stroms wie bei der 10 µm Probe. Und sie unterscheiden sich auch nicht viel von der Stahlprobe (Tabelle 11). Das deutet darauf hin, dass die Korrosionsstromdichte nicht von der Schichtdicke abhängig ist.

Die Ergebnisse der Tafel Auswertung sind in Tabelle 11 zusammengefasst:

Tabelle 11: Tafel-Auswertung der Proben ohne Ecken und Kanten sowie Stahl.

Probe	$\beta_a/V^{-1}$	$\beta_c/V^{-1}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\log i/\log A$	$i/ \text{mA}$	$A/\text{cm}^2$	$j_{\text{corr}}/A \text{ cm}^{-2}$
Zn-Ni 6241	10,72	-7,15	0,35	0,21	-4,5	0,032	1,3	2,38E-05
Zn-Ni 6243	7,70	-14,40	0,25	0,42	-4,5	0,032	1,3	2,38E-05
Zn-Ni 6244 (Ohne Pass)	10,45	-23,20	0,34	0,68	-4,8	0,016	1,3	1,19E-05
Zn-Ni 6250	23,8	-14,74	0,78	0,43	-4,55	0,028	1,3	2,12E-05
Zn-Ni 6253	23,14	-16,34	0,76	0,48	-4,5	0,032	1,3	2,38E-05
Zn-Ni 6255	27,11	-17,63	0,89	0,52	-4,55	0,028	1,3	2,12E-05
Zn-Ni 6256(ohne Pass)	23,51	-27,49	0,77	0,80	-4,6	0,025	1,3	1,89E-05
Zn-Ni 6251_30 $\mu\text{m}$	21,88	-9,79	0,72	0,29	-4,55	0,028	1,3	2,12E-05
Stahl 6252	22,55	-16,11	0,74	0,47	-4,55	0,028	1,3	2,12E-05

In Tabelle 12 ist ein Vergleich von Proben mit und ohne abgeklebte Ecken und Kanten dargestellt:

Tabelle 12: Vergleich der Zn-Ni Proben mit und ohne abgeklebte Ecken und Kanten.

Probe	$\log i/\log A$	$i/ \text{mA}$	$A/\text{cm}^2$	$j_{\text{corr}}/A \text{ cm}^{-2}$
Zn-Ni 6801 (mit Kanten und Ecken)	-3,8	0,158	3,8	4,20E-05
Zn-Ni 6802(mit	-3,7	0,200	3,8	5,28E-05

<b>Kanten und Ecken)</b>				
<b>Zn-Ni 6803(mit Kanten und Ecken)</b>	-3,8	0,158	3,8	4,20E-05
<b>Zn-Ni 6257(mit Ecken und Kanten)</b>	-3,75	0,178	3,8	4,71E-05
<b>Zn-Ni 6258(mit Ecken und Kanten)</b>	-3,8	0,158	3,8	4,20E-05
<b>Zn-Ni 6260 (ohne Pass, mit Ecken und Kanten)</b>	-4,05	0,089	3,8	2,36E-05
<b>Zn-Ni 5997 (ohne Pass, mit Kanten und Ecken)</b>	-3,9	0,126	3,8	3,33E-05
<b>Zn-Ni 6241(Fläche)</b>	-4,5	0,032	1,3	2,38E-05
<b>Zn-Ni 6243(Fläche)</b>	-4,5	0,032	1,3	2,38E-05
<b>Zn-Ni 6250(Fläche)</b>	-4,55	0,028	1,3	2,12E-05
<b>Zn-Ni 6253(Fläche)</b>	-4,5	0,032	1,3	2,38E-05
<b>Zn-Ni 6255(Fläche)</b>	-4,55	0,028	1,3	2,12E-05
<b>Zn-Ni 6256(ohne Pass, Fläche)</b>	-4,6	0,025	1,3	1,89E-05
<b>Zn-Ni 6244 (Ohne Pass, Fläche)</b>	-4,8	0,016	1,3	1,19E-05
<b>Stahl (mit Ecken und Kanten)</b>	-3,8	0,158	3,8	4,20E-05
<b>Stahl (ohne Kanten und Ecken)</b>	-0,455	0,028	1,3	2,12E-05

Aus den beiden Tabellen ist zu sehen, dass die Proben mit abgeklebten Ecken und Kanten eine um den Faktor 2 geringere Korrosionsstromdichte haben. Außerdem haben die Proben ohne Chromitierung

erstaunlicherweise geringere Korrosionsstromdichten in beiden Fällen. Es lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass nach Entfernung der Oxidschicht reduziertes Chrom an der Oberfläche platziert ist. Die Oxidation von Chrom zu Chrom (III) ist ein 3-Elektronen-Transfer Prozess. Bei der Zn-Ni Oxidation werden nur 2 Elektronen übertragen. Das wäre eine mögliche Erklärung, warum bei anodischer Polarisierung die Ströme von unpassivierten Proben höher sind und warum die ausgewerteten Korrosionsstromdichten von ihnen größer sind.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Korrosionsstromdichten der Zn-Ni beschichteten Proben sind in Tabelle 13 dargestellt:

*Tabelle 13: Mittelwerte und Standardabweichungen der Korrosionsstromdichten der Zn-Ni Proben.*

<b>Proben</b>	<b>Mittelwert/Acm<sup>2</sup></b>	<b>Standardabweichung</b>
<b>Zn-Ni Proben ohne Ecken und Kanten abzukleben</b>	4,04E-05	8,78E-06
<b>Zn-Ni Proben mit abgeklebten Ecken und Kanten</b>	2,07E-05	3,70E-06

Es ist zu sehen, dass der Mittelwert der Zn-Ni Proben ohne abgeklebten Kanten und Ecken um Faktor 2 größer als der der Zn-Ni Proben mit abgeklebten Kanten und Ecken. Außerdem haben die Zn-Ni Proben ohne abgeklebten Kanten und Ecken größere Standardabweichung.

Die Polarisationskurven der im Autoklaven korrosionsgetesteten Proben sind in Abbildung 31 dargestellt.

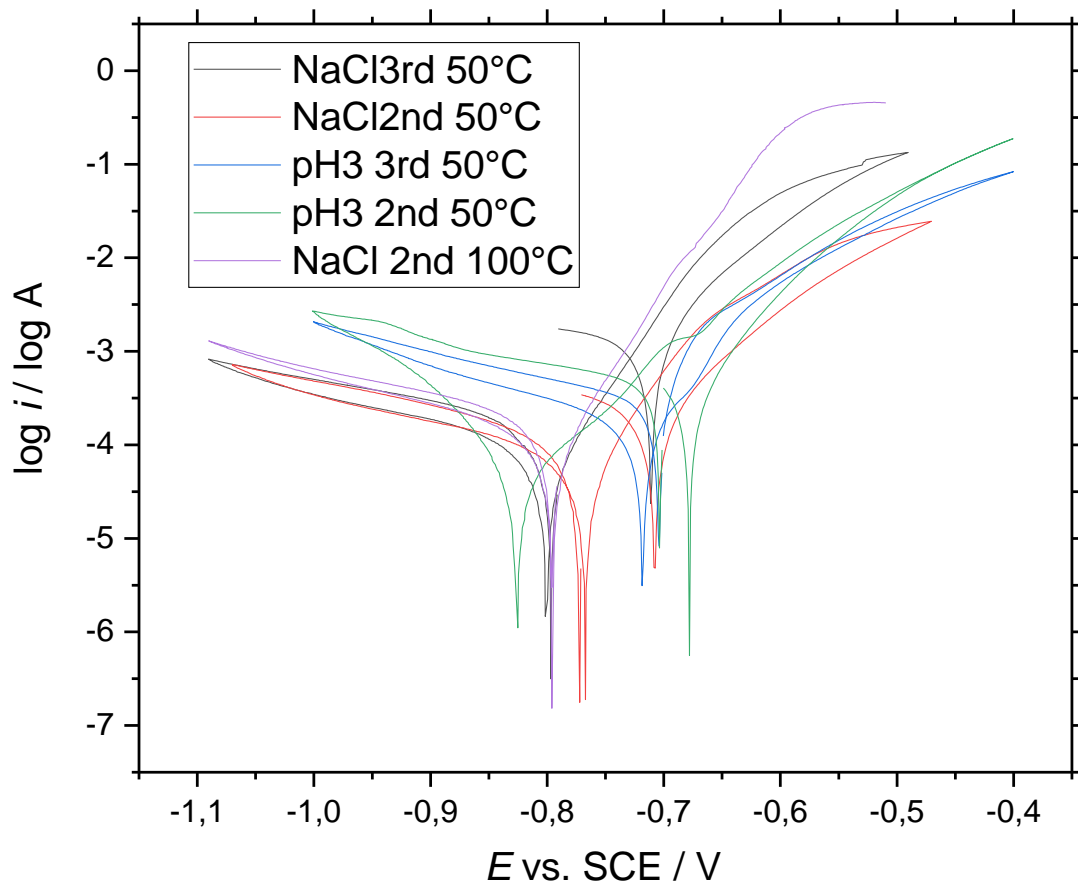


Abbildung 31: Polarisationskurven der in verschiedenen Medien im Autoklaven korrosionstesteten Zn-Ni Proben.

Ein Vergleich zwischen den Proben (Eine Probe vor dem Korrosionstest, zwei nach den Korrosionstest) und dem Stahl ist in Abbildung 32 dargestellt.

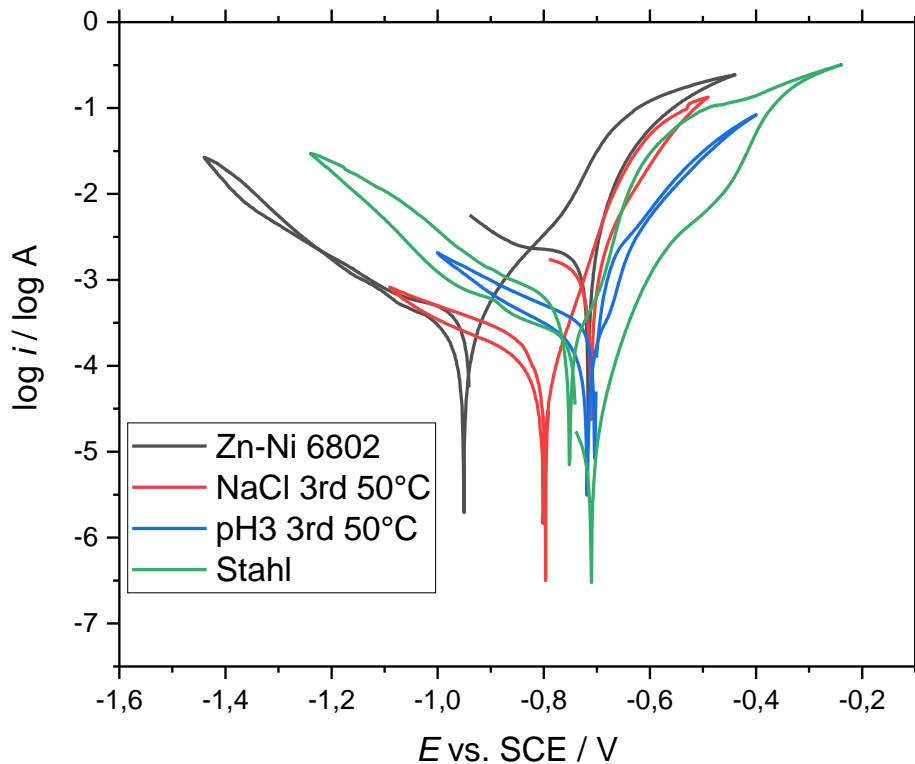


Abbildung 32: Polarisationskurve der Zn-Ni beschichteten Proben vor und nach Korrosionstest sowie der von Stahl.

Die bei pH 3 getestete Probe (blaue Kurve) zeigt einen Potentialverlauf ähnlich dem des Stahls (grüne Kurve) und es stellt sich heraus, dass die Zn-Ni Schicht vermutlich kaum mehr nachzuweisen ist, da das Potential im Potentialbereich des Stahls liegt. Das freie Korrosionspotential der in NaCl getesteten Probe (rote Kurve) liegt etwas negativer (Tabelle 7). Sie ist offensichtlich weniger stark korrodiert.

#### 4.1.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Vor und nach der Polarisation wurde jeweils eine Impedanzmessung für die Zn-Ni Proben (ohne Kanten und Ecken abzukleben) durchgeführt. Da die Systeme nach Polarisation sich unterschiedlich verändern, werden hier nur Nyquist-Diagramme vor Polarisation dargestellt.

Für die Proben wurden die entsprechenden Ersatzschaltbilder überlegt.

In Abbildung 33 ist das Ersatzschaltbild für Zn-Ni Proben mit Chromitierung dargestellt. Der unkompenzierte Elektrolytwiderstand wird mit  $R_u$  zusammengefasst. Auf der Oberfläche der Proben ist Zinkchromit ( $ZnCr_xO_y$ ) vorhanden, das elektrisch nichtleitend ist. Hier tritt kein



Ladungstransferwiderstand auf und diese Schicht kann möglicherweise als reine Speicherkapazität angesehen werden. Das wird durch  $Q_{\text{passive}}$  beschrieben. Der Porenwiderstand wird von  $R_{\text{pore}}$  zusammengefasst. Der eigentliche Ladungstransferwiderstand zwischen Zn-Ni und Elektrolyt wird als  $R_{\text{ct}}$  bezeichnet und  $Q_{\text{dl}}$  repräsentiert das konstante Phasenelement der Doppelschicht in der Region, wo Ladungstransfer zwischen Zn-Ni und Elektrolyt vorkommt.

In Abbildung 34 ist das Ersatzschaltbild für Zink dargestellt. Da die Zn-Probe keine Chromitierung und Poren haben, wird das Modell nur aus  $R_{\text{u}}$  und  $R_{\text{ct}}$  und einem  $Q_{\text{dl}}$  zusammengesetzt. Es ist zu erwähnen, dass die Zn-Probe auch eine Oxidschicht hat. Aber Zinkoxide kann man als nichtleitend betrachten.<sup>25</sup> Daher wird das Phasenelement, das Zinkoxid repräsentiert, mit  $Q_{\text{dl}}$  zusammengefasst.

In Abbildung 35 ist das Ersatzschaltbild für die Zn-Ni-beschichteten Stahlproben ohne Chromitierung dargestellt. Da in dem System keine Passivierungsschicht vorhanden ist, liegt die Zn-Ni Schicht direkt an der Luft. Dadurch bilden sich Zinkoxide, die elektrisch als nichtleitend betrachtet werden können.<sup>25</sup> Auf dem Zinkoxidfilm kann sich noch zusätzlich eine poröse Salzsicht aus  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Korrosionsprodukt bilden (siehe XRD-Ergebnisse). Die Ladungen können durch diese Schicht durchtreten und dieser Durchtrittswiderstand wird durch  $R_{\text{salz}}$  beschrieben. Ein konstantes Phasenelement für die Doppelschicht der Salzsicht ist vorhanden und wird als  $Q_{\text{salz}}$  dargestellt. Außerdem ist noch eine Doppelschicht zwischen Zinkoxid und Elektrolyt vorhanden. Das bezeichnet man als  $Q_{\text{oxid}}$ . Die restlichen Elemente sind gleich wie im anderen Ersatzschaltbild für Zn-Ni Proben mit Chromitierung.

In Abbildung 36 ist das Ersatzschaltbild für Stahl dargestellt. Der Unterschied zu dem von Zink liegt darin, dass eine  $Q_{\text{oxid}}$  und  $R_{\text{oxid}}$  gibt, die die Eisenoxide repräsentieren.

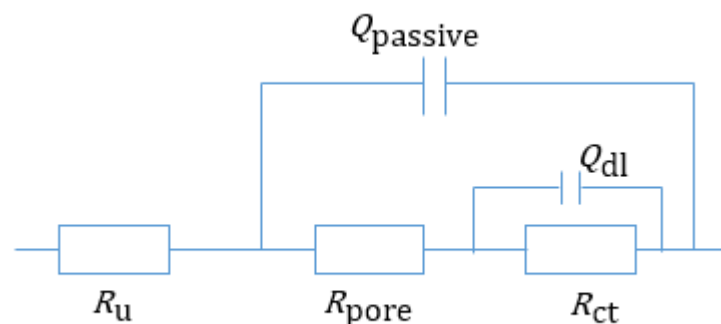


Abbildung 33: Ersatzschaltbild für die Zn-Ni-beschichteten Proben mit Chromitierung:  $R_{\text{u}}$  = unkompensierter Elektrolytwiderstand,  $R_{\text{pore}}$  = Porenwiderstand,  $R_{\text{ct}}$  = Ladungstransferwiderstand,  $Q_{\text{dl}}$  = konstantes Phasenelement für Doppelschicht,  $Q_{\text{passive}}$  = konstantes Phasenelement für Passivierung.

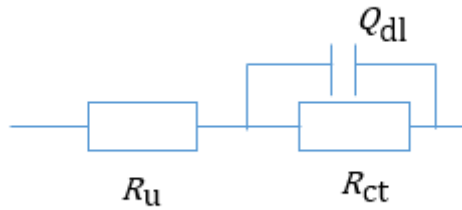


Abbildung 34: Ersatzschaltbild für Zink:  $R_u$  = unkompensierter Elektrolytwiderstand,  $R_{ct}$  = Ladungstransferwiderstand,  $Q_{dl}$  = konstantes Phaseelement für Doppelschicht.

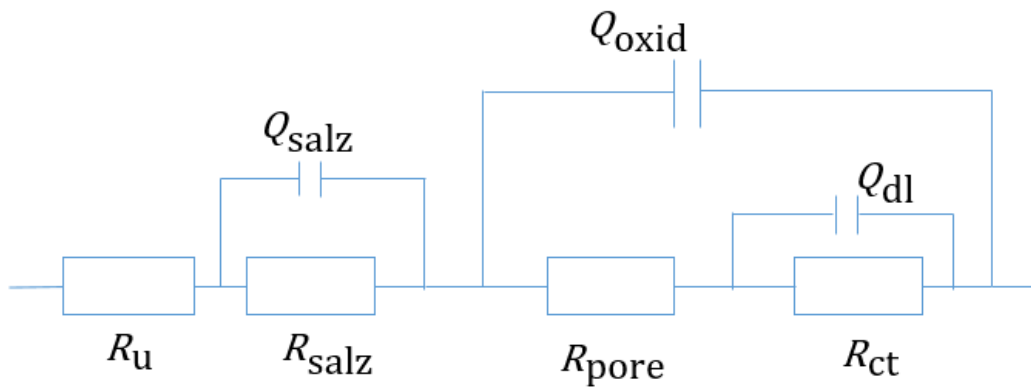


Abbildung 35: Ersatzschaltbild für Zn-Ni-beschichteten Proben ohne Chromitierung:  $R_u$  = unkompensierter Elektrolytwiderstand,  $R_{salz}$  = Durchtrittswiderstand der poröse Salzschrift,  $R_{pore}$  = Porenwiderstand,  $R_{ct}$  = Ladungstransferwiderstand,  $Q_{salz}$  = konstantes Phaseelement für innere Doppelschicht in Salzschrift  $Q_{oxid}$  = konstantes Phaseelement für Doppelschicht zwischen Oxide und Elektrolyt,  $Q_{dl}$  = konstantes Phaseelement für Doppelschicht an der Zn-Ni-Elektrolyt-Phasengrenze.

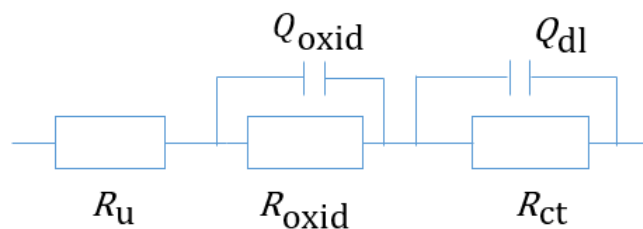


Abbildung 36: Ersatzschaltbild für Stahlproben:  $R_u$  = unkompensierter Elektrolytwiderstand,  $R_{oxid}$  = Durchtrittswiderstand zwischen Oxidschicht und Elektrolyt,  $R_{ct}$  = Ladungsdurchtrittswiderstand des Stahls,  $Q_{oxid}$  = konstantes Phaseelement für Doppelschicht zwischen Oxide und Elektrolyt,  $Q_{dl}$  = konstantes Phaseelement für Doppelschicht des Stahl-Elektrolyts.

Mittels des Auswertungsprogramms „Thales“ wurden die Parameter des jeweiligen Ersatzschaltbilds an die gemessenen Daten der Proben angepasst (Abbildung 37, Abbildung 38, Abbildung 39, Abbildung 40). Die Anpassungsergebnisse sind in Tabelle 14, Tabelle 15, Tabelle 16 und Tabelle 17 dargestellt.

*Tabelle 14: Anpassungsergebnisse des Ersatzschaltbilds in Abbildung 33 für die elektrochemischen Impedanzspektren der Zn-Ni-beschichteten Proben ohne abgeklebten Kanten und Ecken.*

Probe	$R(u) / m\Omega$	$R(pore) / \Omega$	$R(ct) / \Omega$	$Q(dl) / F$	$n(dl)$	$Q(passive) / F$	$n(passive)$
Zn-Ni 6801	419	13,8	53,8	5,10E-04	0,61	8,27E-04	0,95
Zn-Ni 6802	879	21,1	35,9	9,72E-03	0,56	5,58E-04	0,87
Zn-Ni 6803	501	15,6	38,7	2,75E-04	0,49	9,37E-04	0,91
Zn-Ni 6257	227	41,2	137	7,95E-05	0,36	2,45E-04	0,84
Zn-Ni 6258	406	53,0	88,8	6,74E-04	0,53	3,42E-04	0,85

*Tabelle 15: Anpassungsergebnisse des Ersatzschaltbilds in Abbildung 35 für die elektrochemische Impedanzspektren der Zn-Ni beschichteten Proben ohne Passivierung (Chromitierung).*

Probe	$R(u) / m\Omega$	$R(salz) / \Omega$	$R(pore) / \Omega$	$R(ct) / \Omega$	$Q(dl) / F$	$Q(salz) / F$	$n(dl)$	$n(salz)$	$Q(oxid) / F$	$n(oxid)$
Zn-Ni ohne Pass 5997	793	64	40,5	135	7,85E-05	3,57E-04	0,33	0,54	3,76E-04	0,89
Zn-Ni ohne Pass 6260	710	165	80,5	350	2,40E-05	5,22E-05	0,32	0,60	4,45E-04	1,02

Tabelle 16: Anpassungsergebnisse des Zn.

Probe	$R(u)/m\Omega$	$R(Pore)/\Omega$	$R(ct)/\Omega$	$Q(dl)/F$	$n(dl)$
Zn	874	-	1649	2,34E-06	0,906

Tabelle 17: Anpassungsergebnisse des Stahls 5996 ohne abgeklebten Kanten und Ecken.

Probe	$R(u)/\Omega$	$R(oxid)/\Omega$	$R(ct)/\Omega$	$Q(oxid)/F$	$Q(dl)/F$	$n(oxid)$	$n(dl)$
Stahl ohne abgeklebten Kanten und Ecken 5996	0,7	0,5	67,2	9,73E-04	9,27E-04	0,71	0,83

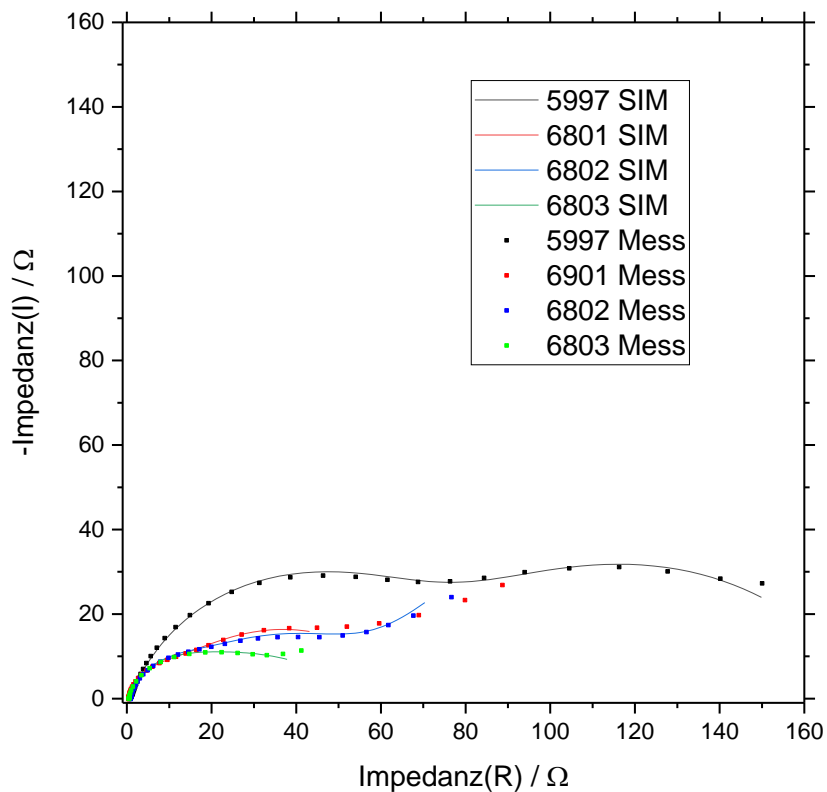


Abbildung 37: Gemessene (Mess) und simulierte (SIM) Spektren der beschichteten Proben ohne abgeklebten Kanten und Ecken in 3% NaCl in Nyquist-Diagramm, Spannungsamplitude:  $\pm 10$  mV, Frequenzbereich: 10 mHz bis 100 kHz.

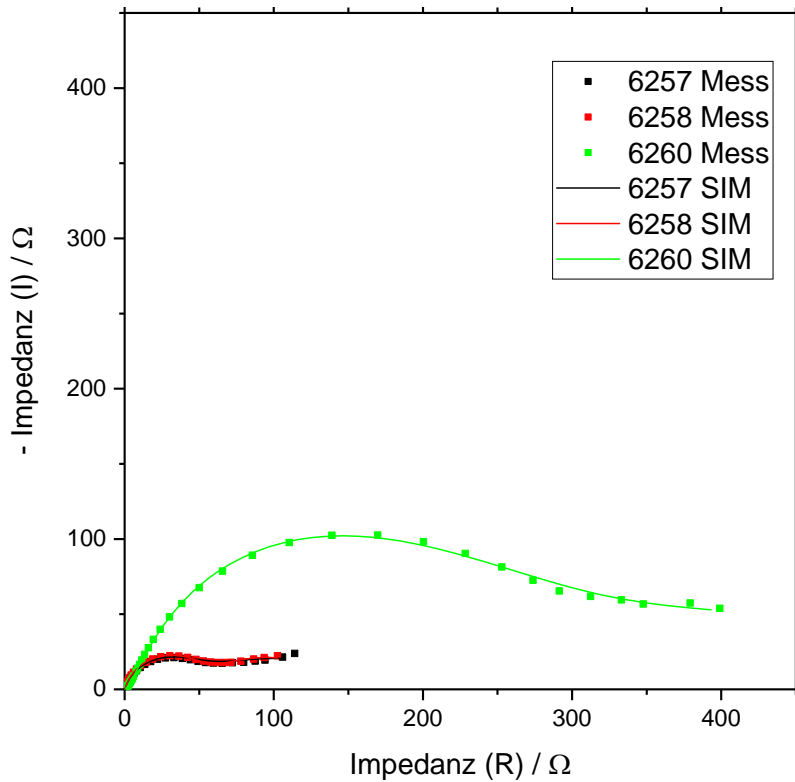


Abbildung 38: Gemessene(Mess) und simulierte(SIM) Spektren der beschichteten Proben ohne abgeklebten Kanten und Ecken in 3% NaCl in Nyquist-Diagramm, Spannungsamplitude:  $\pm 10$  mV, Frequenzbereich: 10 mHz bis 100 kHz.

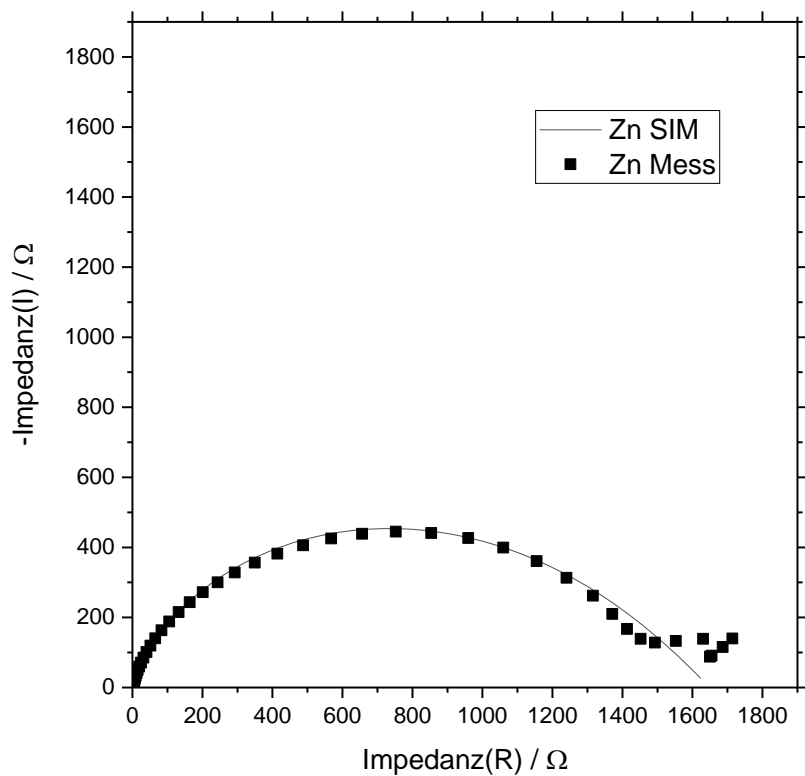


Abbildung 39: Gemessene (Mess) und simulierte (SIM) Spektren des Zn-Blechs in 3% NaCl in Nquist-Diagramm, Spannungsamplitude:  $\pm 10$  mV, Frequenzbereich: 10 mHz bis 100 kHz.

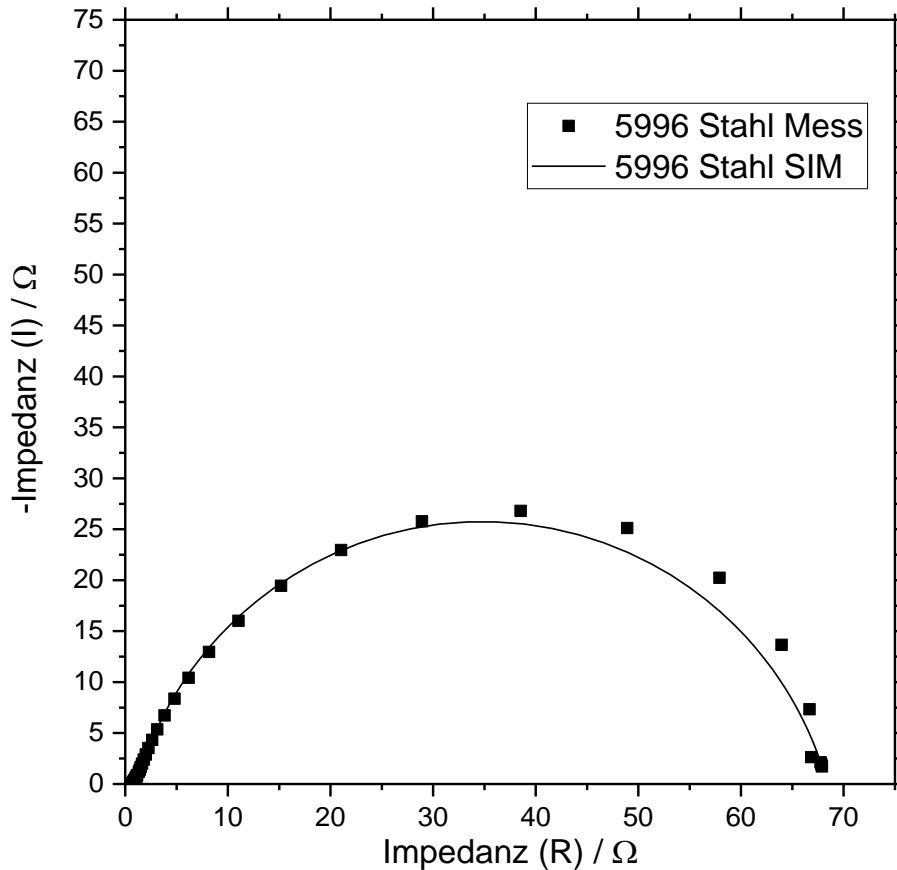


Abbildung 40: Gemessene (Mess) und simulierte (SIM) Spektren des Stahls (5996) in 3% NaCl, Spannungsamplitude:  $\pm 10$  mV, Frequenzbereich: 10 mHz bis 100 kHz.

Tabelle 18: Fehler der Anpassung der Proben ohne abgeklebten Kanten und Ecken, sowie des Zn-Blechs und des Stahls.

Probe	Error/%
Zn-Ni 6801	5,4
Zn-Ni 6802	2,2
Zn-Ni 6803	5,5
Zn-Ni 6257	5,9
Zn-Ni 6258	4,2
Zn-Ni ohne Pass 6260	2,6
Zn-Ni Ohne Pass 5997	2,2
Zn-Blech	7,3
Stahl 5996	4,5

Durch den Fehler (Error) wird die Qualität der Anpassung beschrieben. Der Fehler (Error) ist durch die Summe der kleinsten Quadrate der Unterschiede zwischen N gemessenen und kalkulierten

Impedanzen  $Z$  bei bestimmten Frequenzen definiert. Laut Anleitung von Zahner ist ein Fehler von ca. 5% oder weniger akzeptabel. Es ist zu sehen, dass bei den beschichteten Proben die Fehler im tolerierten Bereich liegen. Der unkompensierte Elektrolytwiderstand ist für alle Proben gering. Auf den Probenoberflächen ist eine Chromitschicht die nichtleitend ist. In der Schicht sind Defekte vorhanden, die einen Ladungsdurchtritt ermöglichen und deren Widerstand wird als  $R_{ct}$  Ladungstransferwiderstand dargestellt. Zudem haben wir in der Schicht noch Risse und Poren. Dort dringt Elektrolyt ein und der Elektrolytwiderstand wird als Porenwiderstand  $R_{pore}$  zusammengefasst. Die elektrische Doppelschicht im aktiven Bereich des Ladungsdurchtritts wird im Ersatzschaltbild als konstantes Phasenelement  $Q_{dl}$  dargestellt. Bei der  $Q_{passive}$  ist  $n$  annähernd 1 und deswegen kann es vorwiegend als Kapazität angesehen werden. Bei  $Q_{dl}$  hat das Phasenelement ohmsche Widerstandsanteile.

Reines Zn und die Stahlprobe sind andere Systeme und deshalb ist das Ersatzschaltbild unterschiedlich zu dem der beschichteten Proben. Da Zn keine Beschichtung hat und Zinkoxide nichtleitend sind, besteht das Ersatzschaltbild nur aus Elektrolytwiderstand, Polarisationswiderstand und dem Phasenelement  $Q_{dl}$ . In der Literatur wird das gleiche Ersatzschaltbild für ähnliche Systeme gefunden.<sup>26</sup>

Die Korrosionsstromdichte wird aus der Stern-Geary Gleichung ermittelt und in Tabelle 19 dargestellt.

In dem Fall entspricht der Polarisationswiderstand  $R_p$  dem  $R_{ct}$  im Ersatzschaltbild.

*Tabelle 19: Anodische und kathodische Steigung aus Tafel-Diagramm, Polarisationswiderstand sowie berechneten Korrosionsstromdichten aus Impedanzauswertungen.*

Probe	$\beta_c/V^{-1}$	$\beta_a/V^{-1}$	$R(p)/\Omega$	$j_{corr}/A \cdot cm^{-2}$
<b>Zn-Ni 6801</b>	-4,29	10,23	53,8	2,44E-05
<b>Zn-Ni6802</b>	-4,13	9,42	35,9	3,47E-05
<b>Zn-Ni 6803</b>	-12,59	9,62	38,7	6,13E-05
<b>Zn-Ni 6257</b>	-13,52	32,48	137	3,03E-05
<b>Zn-Ni 6258</b>	-17,35	19,75	88,8	4,51E-05
<b>Zn-Ni ohne Pass 6260</b>	-18,68	9,82	350	7,99E-06
<b>Zn-Ni ohne Pass 5997</b>	-4,60	10,08	135	1,02E-05
<b>Stahl 5996</b>	-4,42	13,82	67,2	2,16E-05
<b>Zn-Blech</b>	-4,38	22,53	1649	9,66E-07

Die aus den Impedanzspektroskopiedaten bestimmten Korrosionsstromdichten sind vergleichbar mit jenen aus den Tafel-Diagrammen.

Für Proben mit abgeklebten Kanten und Ecken wurden gleichfalls Impedanzspektren aufgenommen.

Für die Auswertung der Impedanzdaten von Proben, deren Ecken und Kanten abgeklebt wurden, wurde das gleiche Ersatzschaltbild für die Anpassung verwendet. Die Nyquist-Diagramme der Daten mit der Anpassung sind in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt und die Anpassungsparameter werden in Tabelle 20 gezeigt. Außerdem wird die Nyquist-Diagramm der Daten sowie der Anpassung des Stahls mit abgeklebten Kanten und Ecken in Abbildung 43 dargestellt und die Anpassungsparameter werden in Tabelle 21 dargestellt.

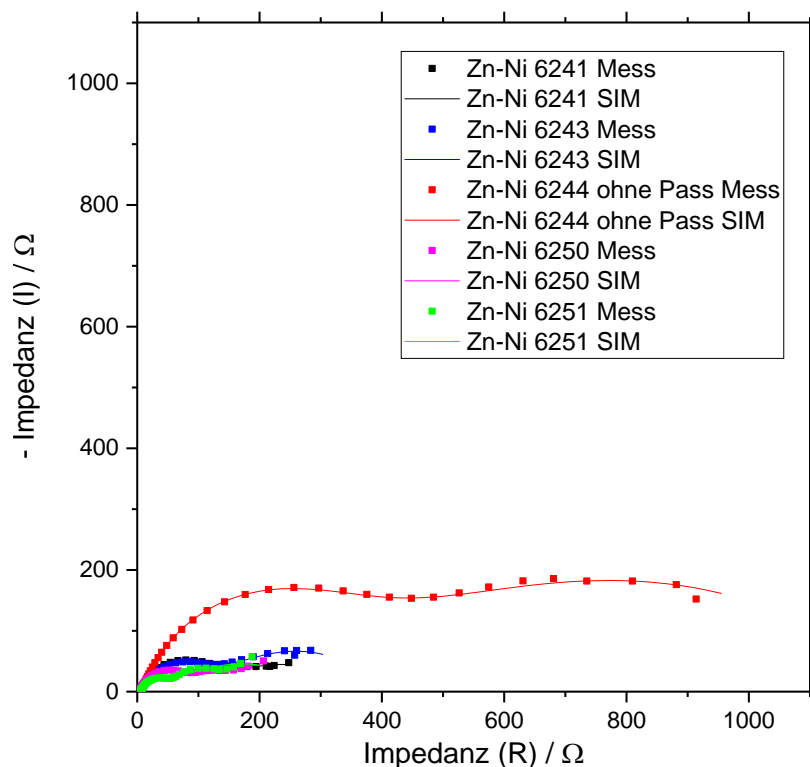


Abbildung 41: gemessene und simulierte Nyquist-Diagramme der Zn-Ni Proben mit abgeklebten Kanten und Ecken in 3% NaCl, Spannungsamplitude:  $\pm 10$  mV, Frequenzbereich: 10 mHz bis 100 kHz.



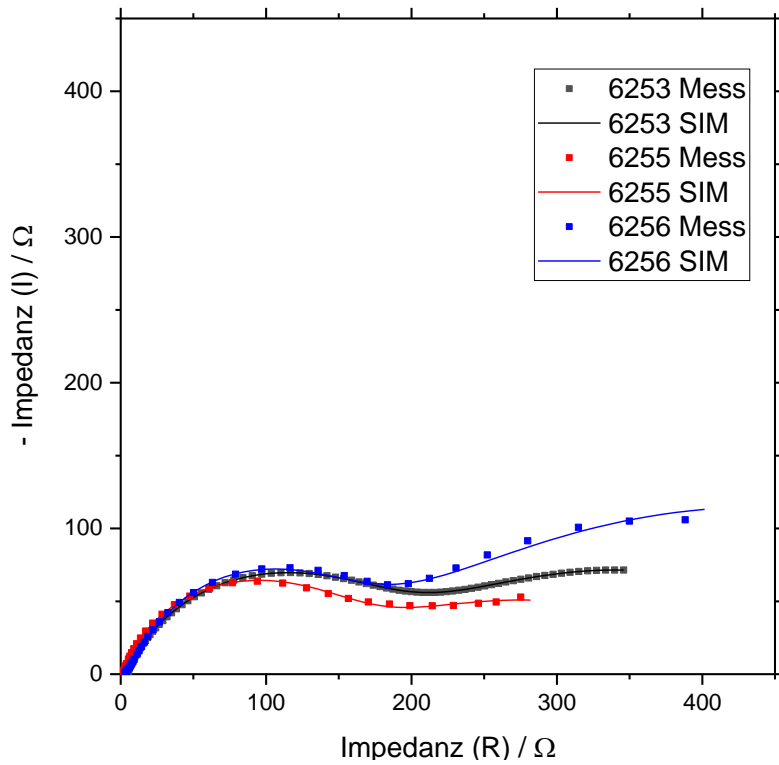


Abbildung 42: Gemessene(Mess) und simulierte(SIM) Nyquist-Diagramme der Zn-Ni Proben mit abgeklebten Kanten und Ecken in 3% NaCl, Spannungsamplitude:  $\pm 10$  mV, Frequenzbereich: 10 mHz bis 100 kHz.

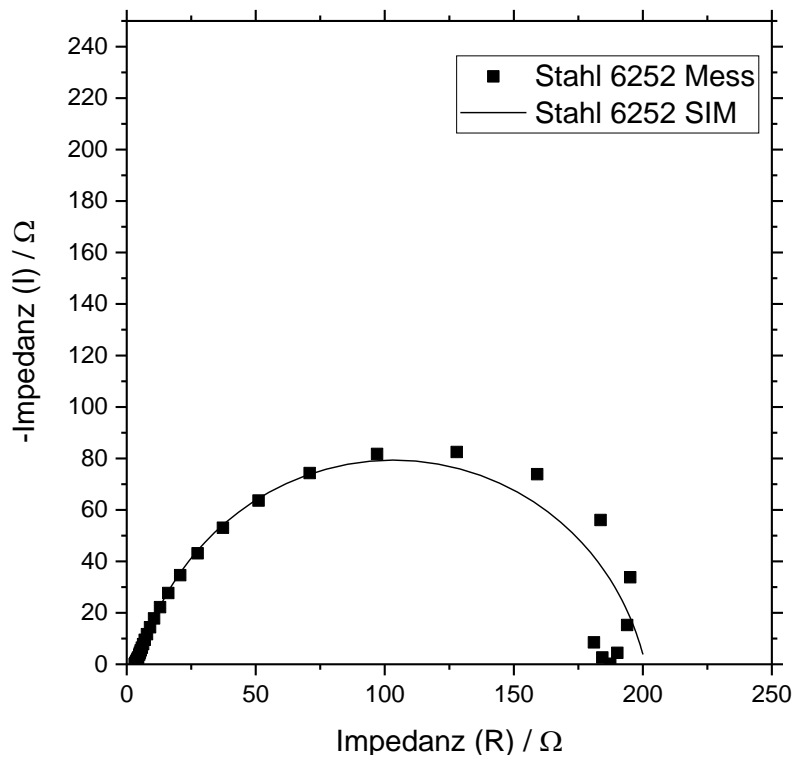


Abbildung 43: Gemessene (Mess) und simulierte (SIM) Nyquist-Diagramm des Stahls (6252) mit abgeklebten Kanten und Ecken in 3% NaCl, Spannungsamplitude:  $\pm 10$  mV, Frequenzbereich: 10 mHz bis 100 kHz.

Tabelle 20: Anpassungsergebnisse der Zn-Ni beschichteten Proben mit abgeklebten Ecken und Kanten.

Probe	$R(u) / \Omega$	$R(\text{pore}) / \Omega$	$R(\text{ct}) / \Omega$	$Q(\text{dl}) / F$	$n(\text{dl})$	$Q(\text{passive}) / F$	$n(\text{passive})$
Zn-Ni 6241	4,8	140	209	1,78E-04	0,48	7,23E-05	0,78
Zn-Ni 6243	5,3	141	255	2,65E-04	0,57	4,67E-05	0,73
Zn-Ni 6250	3,5	88,4	219	1,35E-04	0,46	7,12E-05	0,79
Zn-Ni 6253	4,1	186	344	1,27E-04	0,45	5,26E-05	0,76
Zn-Ni 6255	1,5	154	268	9,75E-05	0,44	8,63E-05	0,81
Zn-Ni 30 $\mu\text{m}$ 6251	5,5	49,6	244	7,34E- 0,5	0,44	5,92E-05	0,78

Tabelle 21: Anpassungsparameter des Stahls 6252 mit abgeklebten Kanten und Ecken.

Probe	$R(u) / \Omega$	$R(\text{oxid}) / \Omega$	$R(\text{ct}) / \Omega$	$Q(\text{oxid}) / F$	$Q(\text{dl}) / F$	$n(\text{oxid})$	$n(\text{dl})$
Stahl ohne Kanten 6252	3,1	9,6	188	2,90E-04	3,88E- 04	0,50	0,88

Zusätzlich werden die Anpassungsparameter der Zn-Ni Proben ohne Passivierung in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Anpassungsergebnisse der Zn-Ni Proben ohne Passivierung mit abgeklebten Kanten und Ecken.

Probe	$R(u) / m\Omega$	$R(\text{salz}) / \Omega$	$R(\text{pore}) / \Omega$	$R(\text{ct}) / \Omega$	$Q(\text{dl}) / F$	$Q(\text{salz}) / F$	$n(\text{dl})$	$n(\text{salz})$	$Q(\text{oxid}) / F$	$n(\text{oxid})$
Zn-Ni ohne Pass 6256	2,6	60,8	102	565	9,45 4E- 05	4,44E- 05	0,48	0,57	2,24E-04	0,97
Zn-Ni ohne Pass 6244	2,5	135	274	850	2,53 3E- 05	1,86E- 05	0,47	0,48	3,39E-05	0,91

Die Fehler (Error) der Anpassung sind in Tabelle 23 zusammengefasst:

Tabelle 23: Fehler der Anpassung der Zn-Ni Proben mit abgeklebten Kanten und Ecken.

Probe	Error/%
Zn-Ni 6241	4,7
Zn-Ni 6243	3,8
Zn-Ni 6250	4,4
Zn-Ni 6253	4,6
Zn-Ni 6255	1,5
Zn-Ni ohne Pass 6256	2,7
Zn-Ni Ohne Pass 6244	1,7
Zn-Ni 30 $\mu\text{m}$ 6251	7,6

Ebenfalls kann die Korrosionsstromdichte mittels Stern-Geary Gleichung ermittelt werden.

Tabelle 24: Kathodische und anodische Tafel-Steigungen, Polarisationswiderstand sowie berechneten Korrosionsstromdichten aus Impedanzauswertung für Zn-Ni Proben mit abgeklebten Kante und Ecken.

Probe	$\beta_c/V^{-1}$	$\beta_a/V^{-1}$	$R(p)/\Omega$	$j_{corr}/A \cdot cm^{-2}$
Zn-Ni 6241	-7,15	10,72	209	8,89E-06
Zn-Ni 6243	-14,40	7,70	255	8,55E-06
Zn-Ni 6250	-14,78	23,81	219	1,81E-05
Zn-Ni 6253	-16,34	23,14	344	1,21E-05
Zn-Ni 6255	-17,63	27,11	268	1,73E-05
Zn-Ni ohne Pass 6256	-27,49	23,51	565	9,74E-06
Zn-Ni ohne Pass 6244	-23,20	10,45	850	3,68E-06
Zn-Ni 30 $\mu\text{m}$ 6251	-9,79	21,88	244	1,21E-05
Stahl ohne Kanten	-16,11	22,55	188	2,17E-05

Die ausgewerteten Korrosionsstromdichten der Proben mit abgeklebten Kanten und Ecken sind um einen Faktor von ca. 2 geringer als jene der Proben, wo Kanten und Ecken nicht abgeklebt waren. Das stimmt mit den Tafel-Auswertungen gut überein.

### Korrosionsrate:

Aus der Korrosionsstromdichte der Impedanzauswertung kann die Korrosionsrate mit Gl. 23 berechnet werden:

*Tabelle 25: Korrosionsraten aus Impedanzmessungen.*

<b>Probe</b>	<b>Korrosionsrate/mm pro Jahr</b>
Zn-Ni 6801	0,35
Zn-Ni 6802	0,50
Zn-Ni 6803	0,88
Zn-Ni 6257	0,44
Zn-Ni 6258	0,65
Zn-Ni ohne Pass 6260	0,11
Zn-Ni Ohne Pass 5997	0,20
Zn-Ni 6253(Fläche)	0,17
Zn-Ni 6255(Fläche)	0,25
Zn-Ni ohne Pass 6256(Fläche)	0,14
Zn-Ni 6241(Fläche)	0,13
Zn-Ni 6243(Fläche)	0,12
Zn-Ni 6250(Fläche)	0,26
Zn-Ni ohne Pass 6244(Fläche)	0,05
Zn-Ni 6251_30 µm	0,17
Stahl 5996	0,30
Stahl 6252 Ohne Kanten	0,27

Aus den Korrosionsraten ist zu sehen, dass manche Zn-Ni Proben mit abgeklebten Ecken und Kanten fast genauso schnell wie die Stahlprobe korrodieren. Es folgt daraus, dass es wenig Sinn gibt, diese Schicht bezüglich CO<sub>2</sub>-Korrosionsschutz einzusetzen.

#### 4.1.6 Autoklaventest

Der Autoklaventest für Zn-Ni Proben wurden von OMV durchgeführt und die Proben nach dem Test sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Die Zn-Ni Proben in 3% NaCl Lösung bei 50 °C nach dem Korrosionstest sind in Abbildung 44 dargestellt.

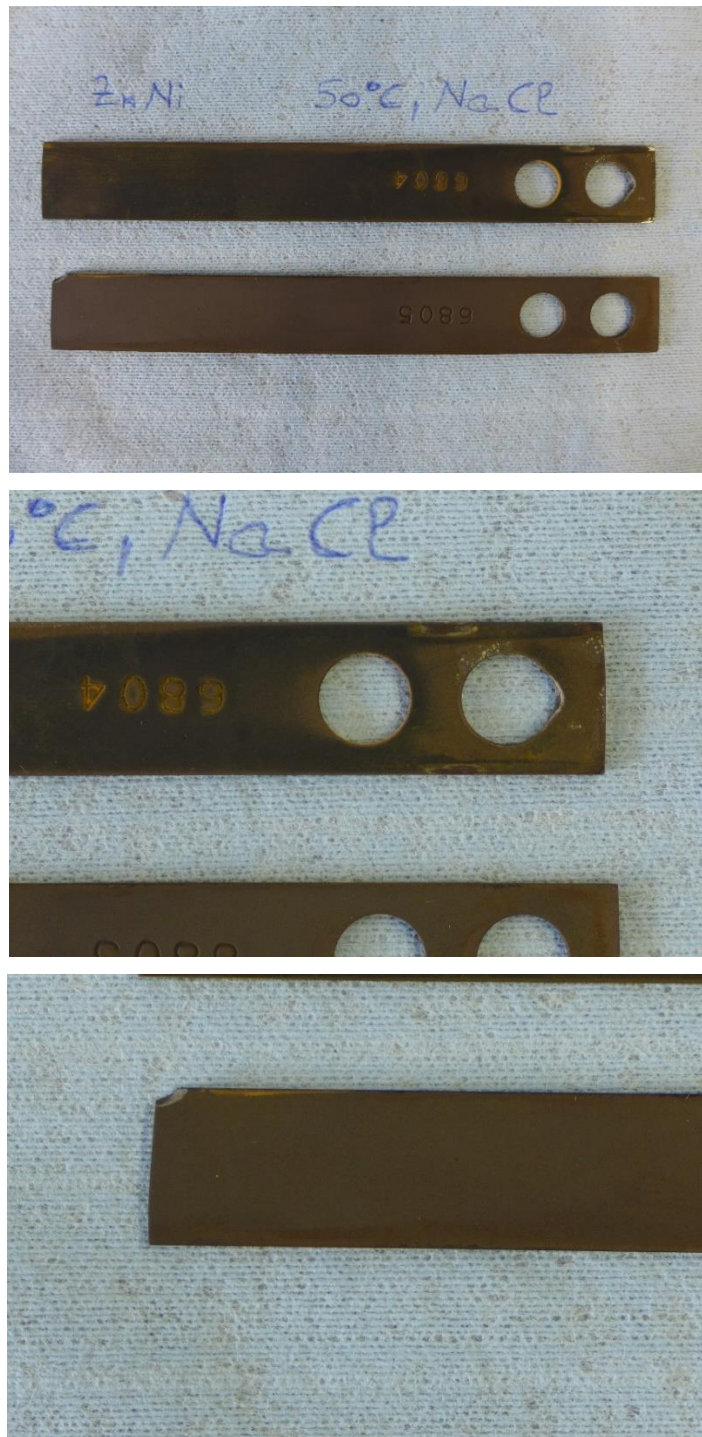
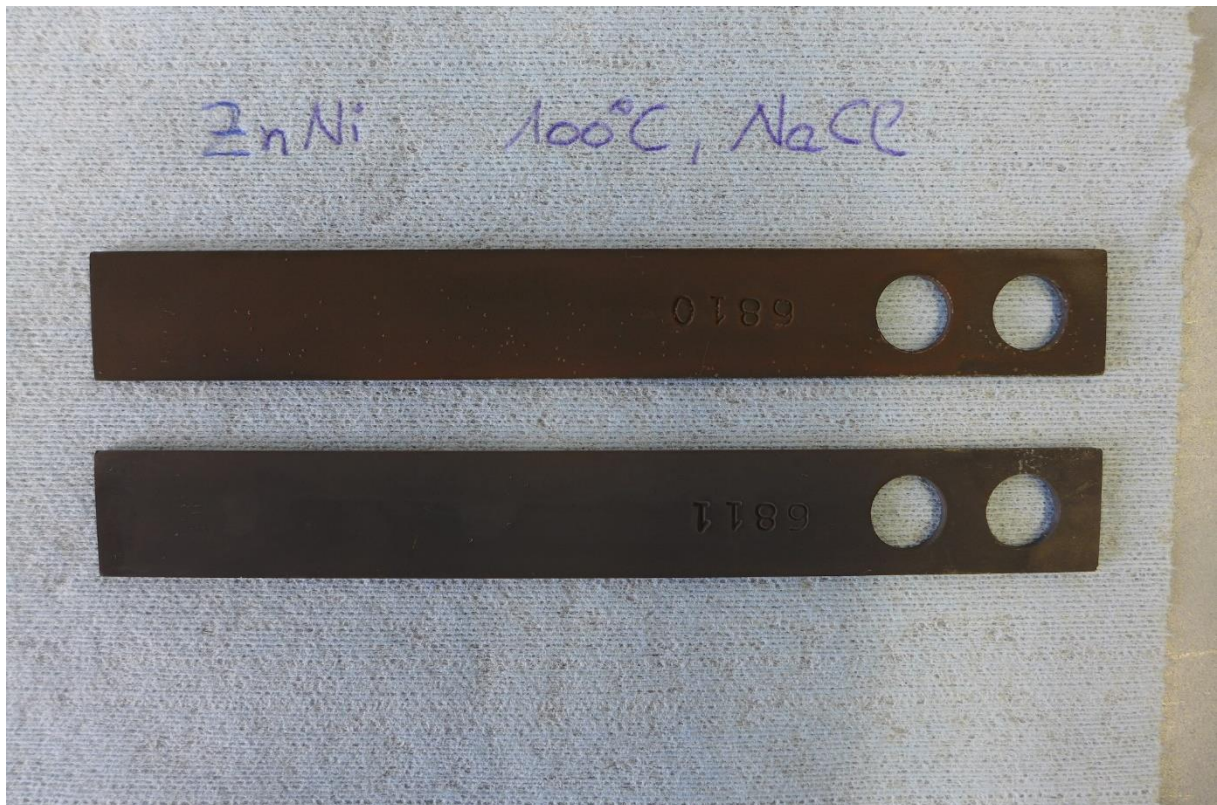


Abbildung 44: Zn-Ni Proben in 3% NaCl bei 50 °C nach der Korrosionstest im Autoklaven.

In der Abbildung ist zu sehen, dass die Proben verfärbt sind und an den Lochkanten sowie Unterkanten deutliche Defektstellen nach der Korrosion haben. An diesen Stellen ist besonders viel Material korrodiert und verloren gegangen.

Die Zn-Ni Proben in 3% NaCl bei 100 °C sind in Abbildung 45 dargestellt:



*Abbildung 45: Zn-Ni Proben in 3% NaCl bei 100 °C nach der Korrosionstest im Autoklaven.*

Bei den zwei Proben ist zu sehen, dass die Verfärbung gleichmäßig ist und die Probenoberfläche gleichmäßig stark korrodiert sind.

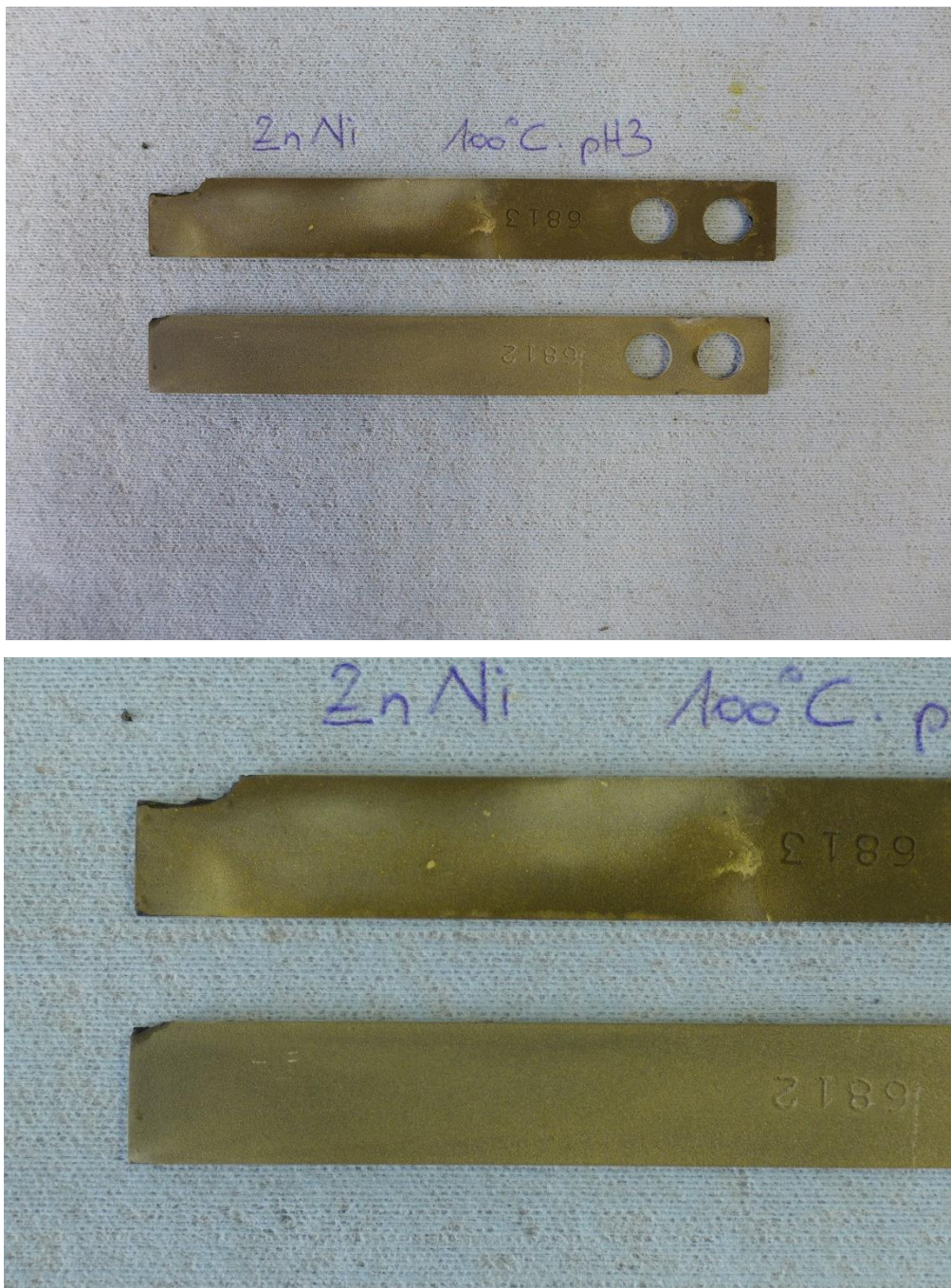
Die Zn-Ni Proben bei pH3 unter 50 °C sind in Abbildung 46 dargestellt:



Abbildung 46: Zn-Ni Proben bei pH3 unter 50 °C nach Korrosionstest im Autoklaven.

Es ist zu sehen, dass vorwiegend an Kanten und Ecken Korrosionsprodukte (gelb) entstanden sind und dadurch kann geschlossen werden, dass die Proben mehr an den Kanten und Ecken korrodieren.

Die Zn-Ni Proben bei pH3 unter 100 °C sind in Abbildung 47 dargestellt:



*Abbildung 47: Zn-Ni Proben bei pH3 unter 100 °C nach Korrosionstest im Autoklaven.*

Bei der Zn-Ni Probe 6812 (100 °C, pH3) sind die gelben Korrosionsprodukte auf der Probenoberfläche gleichmäßig verteilt. Bei der anderen Probe ist an den unteren Kanten sehr viel korrodiert und die Verteilung der Korrosionsprodukte ist nicht auf der ganzen Probeoberfläche gleichmäßig.

Insgesamt stellt es sich heraus, dass bei den Zn-Ni Proben keine Massenverlustbestimmung gemacht werden kann, da die Proben generell ungleichmäßig korrodieren. Daher kann man keine sinnvollen



Rückschlüsse daraus ziehen, wie gut die Zn-Ni-Schicht unter den angegebenen Bedingungen korrosionsbeständig ist. Doch hat sich durch elektrochemische Charakterisierung der Autoklavengetesteten Proben herausgestellt, dass die freien Korrosionspotentiale im Bereich des Stahls liegen und die Zn-Ni Proben im Autoklaven so weit korrodiert sind, dass der Stahl zum Schluss frei liegt.

## 4.2 Ni-P Schichten

### 4.2.1 Beschichtungsergebnisse

Die Berechnungen für mittlere Schichtdicke, Abscheiderate sowie Stromausbeute bleiben gleich wie für die Zn-Ni Schichten, allerdings wurden für die molare Masse 55,37 g/mol und für die Dichte 8,059 g/cm<sup>3</sup> eingesetzt (Die beiden Werte wurden prozentual nach dem Anteil des Nickels und des Phosphors berechnet.) Die tatsächlichen Abscheideraten unterscheiden sich von dem theoretischen vom Badhersteller angegebenen Wert (0,4 µm·min<sup>-1</sup>) und sind etwas größer und nicht konstant. Deswegen wurde die Abscheidezeit entsprechend angepasst. Die kathodische Stromdichte wurde immer bei 4 A·cm<sup>-2</sup> gehalten. In Abbildung 48 ist eine Ni-P beschichtete Probe dargestellt. Man sieht, dass sie anderen metallischen Glanz als reiner Stahl hat.



Abbildung 48: Ni-P beschichtete Probe (rechts) und unbeschichtete Stahlprobe (links).

Die Details über Beschichtungsergebnisse sind in Tabelle 26 dargestellt:

Tabelle 26: Ni-P Beschichtungen durch Umicore NiPHOS Bad, auf Stahlcoupons bei Stromdichte 4 A·cm<sup>-2</sup>.

Probennummer	t/min	m/g	d/µm	τ/µm·min <sup>-1</sup>	δ/%	j/A·cm <sup>2</sup>
6526	25	0,4188	12,0	0,48	55	4
6527	25	0,4664	13,4	0,54	61	4

6528	25	0,4474	12,8	0,51	59	4
6529	20	0,3519	10,1	0,51	58	4
6530	19,33	0,3282	9,4	0,49	56	4
6531	20	0,3556	10,2	0,51	59	4
6532	20	0,3390	9,7	0,49	56	4
6533	20	0,3411	9,8	0,49	56	4
6534	20	0,3589	10,3	0,52	59	4
6535	20	0,3155	9,0	0,45	52	4
6536	23	0,3623	10,4	0,45	52	4
6537	23	0,3436	9,8	0,43	49	4
6538	23	0,3601	10,3	0,45	52	4
6539	23	0,3796	10,9	0,47	54	4
6540	23	0,3837	11,0	0,48	55	4
6901	22	0,3188	9,1	0,42	48	4
6902	22	0,3595	10,3	0,47	54	4
6903	22,5	0,3560	10,2	0,45	52	4
6904	22,5	0,3542	10,2	0,45	52	4

Die Ni-P Schicht ist sehr hydrophob. Bei den Beschichtungen von einigen Proben waren graue Streifen an der Probenoberfläche zu beobachten, die vermutlich durch zu geringe Konvektion verursacht wurden. Nach Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 80 rpm auf 160 rpm traten diese Streifen nicht mehr auf. Für die Korrosionstests wurden nur optisch einwandfreie Proben ohne Streifen verwendet.

#### 4.2.2 Morphologie und Elementzusammensetzung

Die REM-Querschliffaufnahmen der Probe 6539 sind in Abbildung 49 sowie im Anhang dargestellt:



Abbildung 49: REM: Querschliffaufnahme der Ni-P beschichteten Probe 6539.

In Abbildung 49 sieht man, dass die Ni-P Schicht keinen modulierte P-Gehalt innerhalb der Schicht hat, da die Schicht einheitlich ist und keine erkennbare Unterschicht hat. Die lokalen Schichtdicken variieren geringfügig.

Die Oberflächenaufnahme ist in Abbildung 50 sowie Anhang dargestellt:

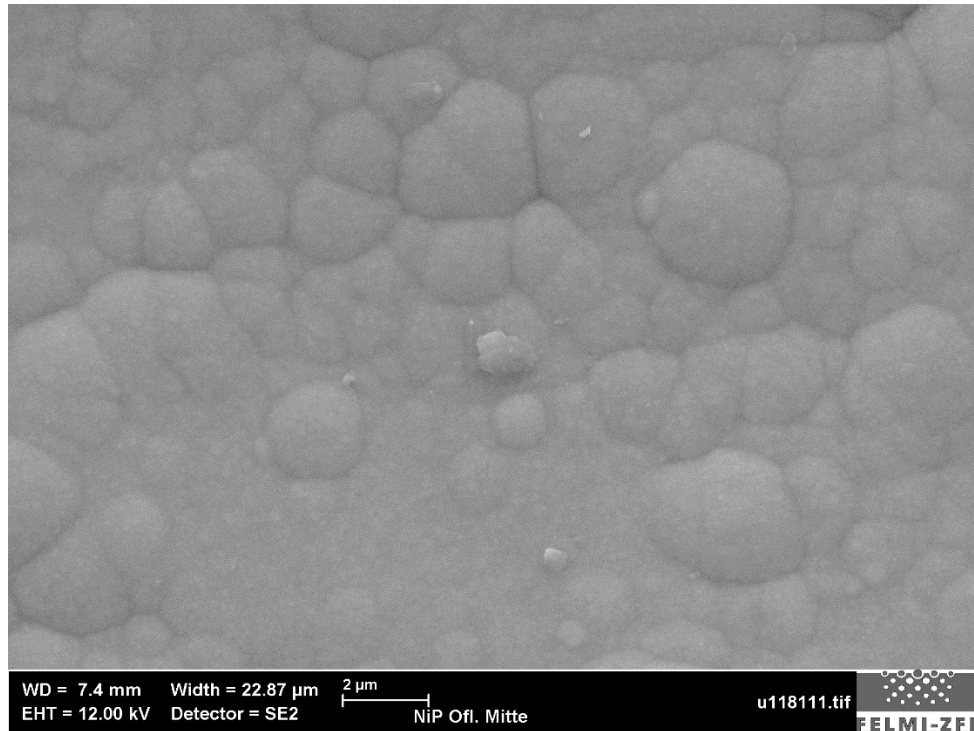


Abbildung 50: REM: Oberflächenaufnahme der Ni-P Schicht der Probe 6539.

Aus Abbildung 50 kann entnommen werden, dass auf der Oberfläche deutliche halbkugelförmige Erhebungen in Folge des Wachstums von 3-dimensionalen Keimen zu sehen sind. Die verursachen gewisse Vertiefungen auf der Oberfläche und sie verhalten sich eventuell rissartig und spielen eine Rolle bei der Wahl des Ersatzschaltbilds (Siehe Abschnitt 4.2.4.2).

Die EDX-Ergebnisse sind in Tabelle 27 dargestellt:

Tabelle 27: EDX-Ergebnisse der Ni-P beschichteten Probe 6539.

Element	Gew.%	Atom.%
P	15,78	26,22
Ni	84,22	73,78

Es ist zu sehen, dass die P-Gehalt im hochphosphorierten Bereich liegen und dies entspricht auch der Angabe des Badherstellers. Zusammen mit den Querschliffaufnahmen und Oberflächenaufnahmen erkennt man, dass die Schicht amorph ist, was ebenfalls der Angabe des Badherstellers entspricht.

### 4.2.3 Freies Korrosionspotential

Die freien Korrosionspotentiale wurden mittels Chronopotentiometrie bestimmt. Es ist anzumerken, dass die freien Korrosionspotentiale von Ni-P in gewissem Bereich während der Bestimmung schwanken ( $\pm 5$  mV). Die gemessenen Potentiale sind in Tabelle 28 zusammengefasst:

Tabelle 28: Freie Korrosionspotentiale der Ni-P Proben in 3% NaCl mit CO<sub>2</sub> gesättigt (gegen SCE).

Probe	$E_{\text{corr}}/V$
Ni-P 6526	-0,527
Ni-P 6527	-0,517
Ni-P 6528	-0,431

Die freien Korrosionspotentiale der Ni-P Proben sind positiver als die des Stahls ( $-0,737$  V gegen SCE). Deswegen bieten die Ni-P Schichten im Gegensatz zu Zn-Ni Schichten einen passiven Korrosionsschutz. Die Proben 6526 und 6527 haben sehr ähnliche freie Korrosionspotentiale und das Potential der Probe 6528 ist noch um ca. 0,1 V positiver.

### 4.2.4 Korrosionsströme

#### 4.2.4.1 Polarisationsmessungen

Die cyclischen Voltammogramme sind in Abbildung 51 dargestellt:

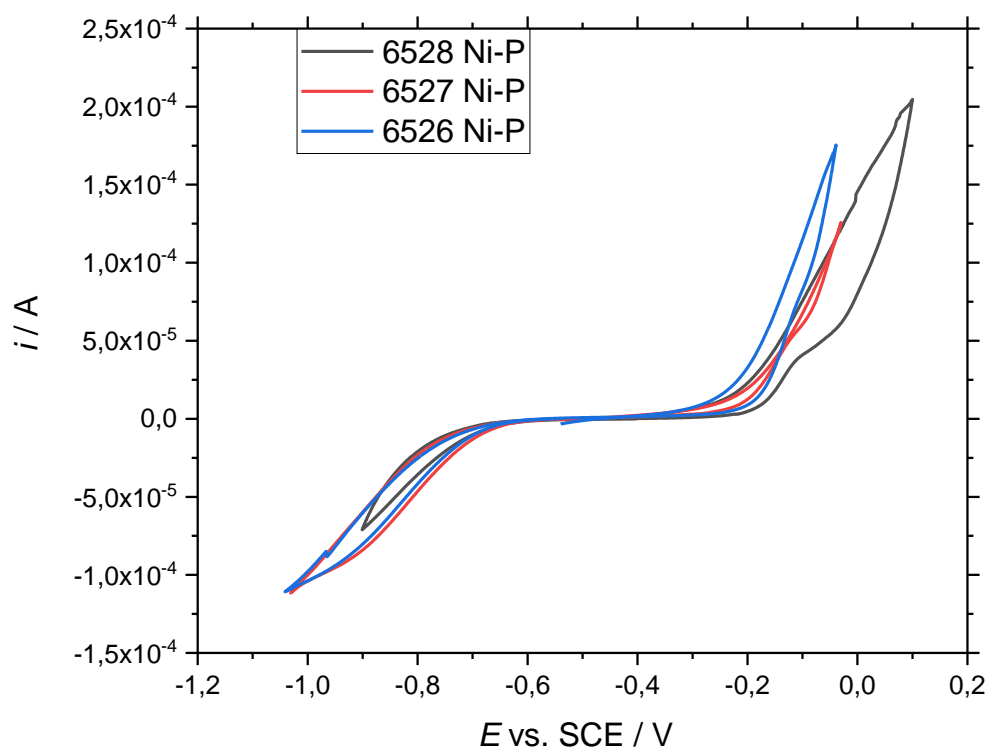


Abbildung 51: Cyclische Voltammogramme der Ni-P Proben, Arbeitselektrodenfläche:  $1,3 \text{ cm}^2$ , Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode SCE in 3% NaCl gesättigt mit CO<sub>2</sub>, Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 1 mV/s.

Die cyclischen Voltammogramme der Ni-P Proben unterscheiden sich von jenen der Zn-Ni Proben. In Abbildung 52 ist die Ni-P Probe nach Polarisation dargestellt. Es kann aus der Abbildung entnommen werden, dass die Untersuchungsfläche optisch unverändert geblieben ist. In der Abbildung 51 ist zu sehen, dass im kathodischen Bereich auch Strom zu beobachten ist. Es liegt an der Reduktion von Wasser (Wasserstoffentwicklung), da die Ni-P Schicht für Wasserstoffentwicklung elektrokatalytisch aktiver ist als Zn-Ni. Der anodische Strom kommt gleich wie bei Zn-Ni (Abbildung 21) wegen der Oxidation der Ni-P Schicht. Nach anodischer Polarisation haben sich die Probenoberflächen optisch jedoch fast nicht verändert.



*Abbildung 52: Ni-P Proben vor Polarisation (links) und nach Polarisation (rechts).*

Die entsprechenden Polarisationskurven sind in Abbildung 53 und Abbildung 54 dargestellt:

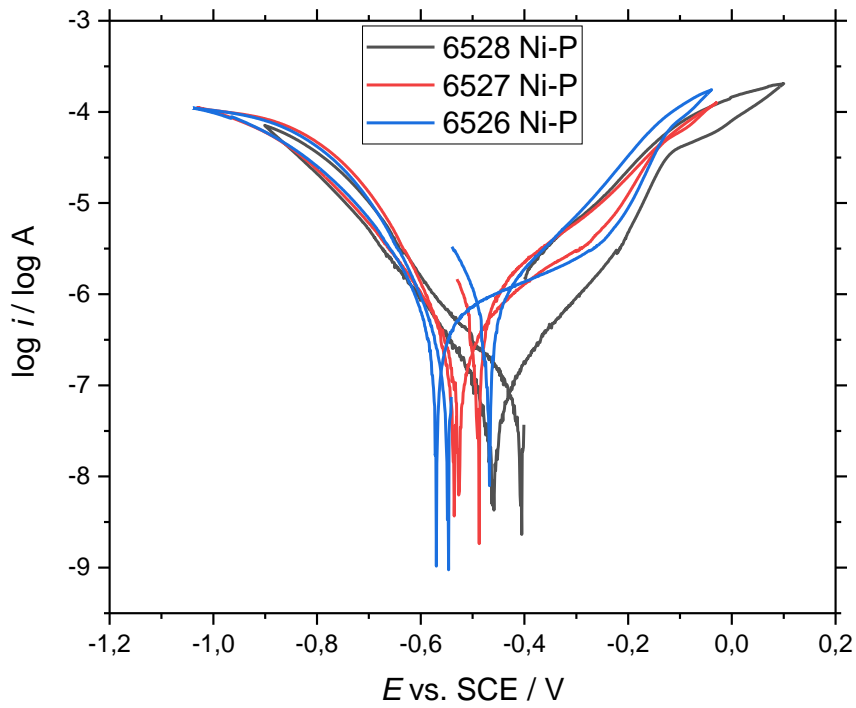


Abbildung 53: Polarisationskurven der Ni-P Proben, Arbeitselektrodenfläche: 1,3 cm<sup>2</sup>, Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode SCE in 3% NaCl gesättigt mit CO<sub>2</sub>.

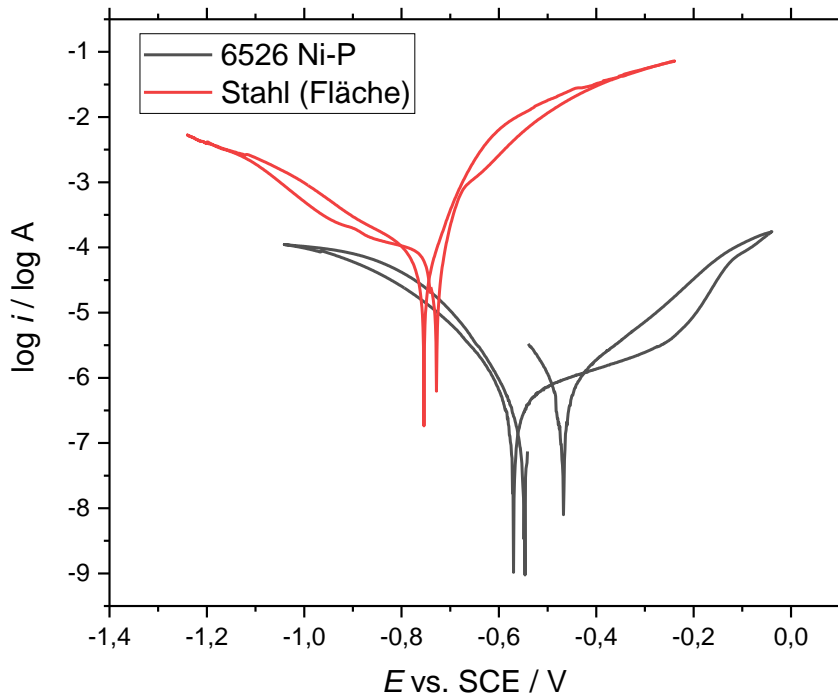


Abbildung 54: Vergleich der Polarisationskurve (Ni-P und Stahl), Arbeitselektrodenfläche: 1,3 cm<sup>2</sup>, Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode SCE in 3% NaCl gesättigt mit CO<sub>2</sub>.

Tabelle 29: Freie Korrosionspotentiale am Anfang ( $E_{corr1}$ ) nach kathodischer ( $E_{corr2}$ ) und anodischer Polarisation ( $E_{corr3}$ ).

Probe	$E_{corr1} /V$	$E_{corr2} /V$	$E_{corr3} /V$
Ni-P 6526	-0,527	-0,569	-0,467
Ni-P 6527	-0,517	-0,535	-0,487
Ni-P 6528	-0,431	-0,463	-

Die Polarisationskurven zeigen, dass die freie Korrosionspotentiale der Probe 6527 und 6526 nach anodischer Polarisation ins Positive verschoben sind (Tabelle 29).

Da alle Proben optisch unverändert bleiben, kann vermutet werden, dass die zwei Proben entweder keine Poren oder Risse haben oder die Poren und Risse nicht bis zum Stahl tiefgehen. Ausnahmsweise verschiebt sich das freie Korrosionspotential der Probe 6528 nach anodischer Polarisation nicht ins Positive. Der Kurvenverlauf der Probe 6528 ist bei dem anfänglichen Potential gelandet und kann möglicherweise noch ins Negative bezüglich des anfänglichen Potentials gehen.

In der Abbildung 54 ist zu sehen, dass der Korrosionsstrom des Stahls deutlich größer ist als der der Ni-P Probe. Werden kathodische und anodische Tafelgeraden durch die zwei Kurven durchgelegt, ist der Schnittpunkt der Ni-P Probe um fast 3 Größenordnungen niedriger als der von Stahl.

Die Ergebnisse der Tafel Auswertung sind in Tabelle 30 zusammengefasst:

Tabelle 30: Tafel-Auswertung der Ni-P beschichteten Proben in 3% NaCl gesättigt mit  $CO_2$ .

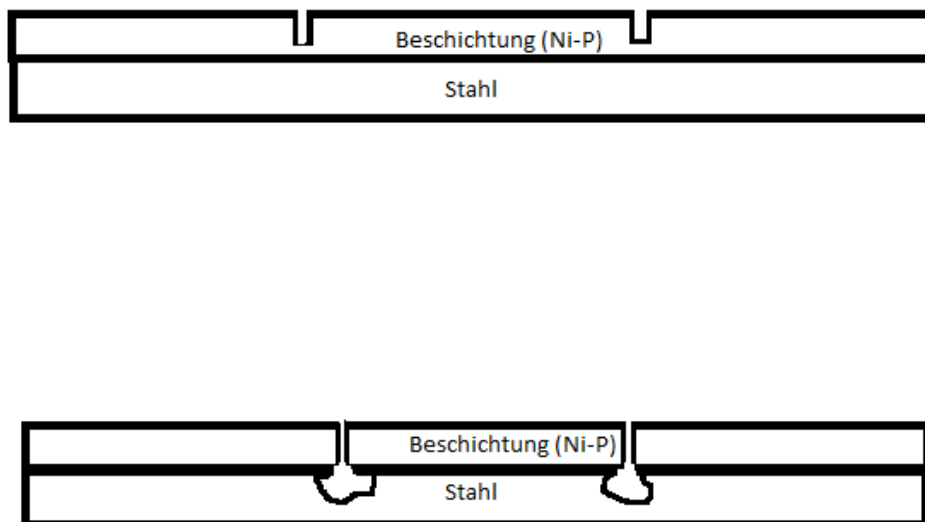
Probe	$\beta_a/V^{-1}$	$\beta_c/V^{-1}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\log i/\log A$	$i/ mA$	$A/cm^2$	$j_{corr}/A\ cm^{-2}$
Ni-P 6526	16,22	-25,78	0,47	0,75	-6,9	1,26E-04	1,327	9,49E-08
Ni-P 6527	27,20	-26,25	0,80	0,77	-7,1	7,94E-05	1,327	5,98E-08
Ni-P 6528	22,56	-18,62	0,66	0,54	-7,6	2,51E-05	1,327	1,89E-08

#### 4.2.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Ni-P Schicht besitzt ein positiveres Potential als reiner Stahl und bietet deshalb einen passiven Korrosionsschutz. Wenn der zu schützende Stahl nun mit dem Elektrolyt in Kontakt tritt, wird der Stahl



bevorzugt korrodiert. Da nach der Polarisierung die Proben optisch nicht verändert und die Potentiale bei zwei Proben positiver geworden sind, wird vermutet dass die Oberfläche entweder keine Risse und Poren hat, oder dass die vorhandenen Risse und Poren nicht tief bis zum Stahl gehen (Abbildung 55). Deswegen werden für die Impedanzauswertung zwei Ersatzschaltbilder eingesetzt, um einen Vergleich zu schaffen, welches Modell eine bessere Anpassung bietet.



*Abbildung 55: Oben :Stahl mit Ni-P Schicht mit Poren und Rissen, die nicht bis zum Grundmaterial reichen ; unten: Stahl mit Ni-P Schicht mit Poren und Rissen bis zum Stahl, wo Korrosion stattfindet.*

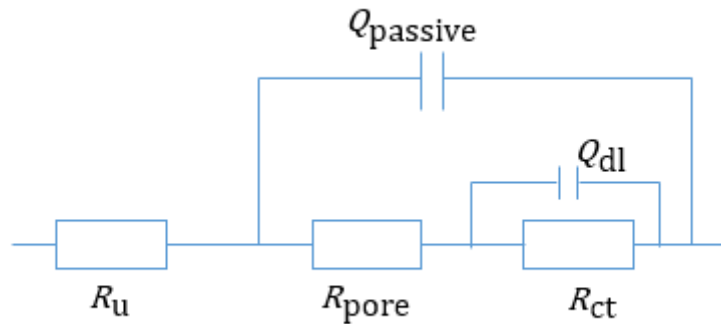


Abbildung 56: Ersatzschaltbild für ein Schichtmodell mit Poren und Rissen,  $R_u$  = unkompensierter Elektrolytwiderstand,  $R_{\text{pore}}$  = Porenwiderstand,  $R_{\text{ct}}$  = Ladungstransferwiderstand,  $Q_{\text{dl}}$  = konstantes Phasenelement für Doppelschicht,  $Q_{\text{passive}}$  = konstantes Phasenelement für Passivierung (Oxidschicht).

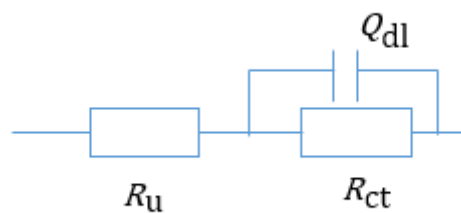


Abbildung 57: Ersatzschaltbild (ohne Poren und Risse):  $R_u$  = unkompensierter Elektrolytwiderstand,  $R_{\text{ct}}$  = Ladungstransferwiderstand,  $Q_{\text{dl}}$  = konstantes Phasenelement für Doppelschicht.

In Abbildung 56 ist ein Ersatzschaltbild dargestellt. Es ist zu sehen, dass ein unkompensierter Elektrolytwiderstand  $R_u$  vorhanden ist. Bei diesem System sind noch Poren und Risse vorhanden und sie verursachen einen zusätzlichen Widerstand im System ( $R_{\text{pore}}$ ). Der eigentliche Ladungstransferwiderstand  $R_{\text{ct}}$  ist ebenfalls zu sehen. Er kommt vor, wenn Ladungen von der Ni-P Schicht in den Elektrolyt übergehen. In Parallelschaltung mit ihm ist noch ein konstantes Phasenelement für die Doppelschicht, die sich an der Zone für den Ladungsdurchtritt bildet. Es deutet auf einen Kondensator-ähnlichen Bestandteil des Systems hin, der Ladungen speichern kann aber auch auf Wechselspannung reagieren und beim Stromfluss Widerstand aufweisen kann. Ein anderes konstantes Phasenelement  $Q_{\text{passive}}$  enthält das System ebenfalls. Es repräsentiert die nichtleitende Nickeloxid-Schicht,<sup>27</sup> die möglicherweise durch Chloridionen lokal angegriffen werden können (Lochfraß). Da diese Oxidschicht nichtleitend ist, verhält sich  $Q_{\text{passive}}$  vermutlich wie eine reine Speicherkapazität. Dieses Phasenelement ist mit  $Q_{\text{dl}}$  in Parallelschaltung.

In Abbildung 57 ist ein anderes Ersatzschaltbild dargestellt. Das System hier ist ähnlich wie in Abbildung 56 bis auf nicht vorhandene Poren und Risse. Jedoch kann die Nickeloxidschicht defekt sein (z. B. durch Lochfraß) und es treten daher Ladungsdurchtritte  $R_{ct}$  zwischen Ni-P und Elektrolyt auf. Und das Phasenelement für die Nickeloxidschicht kann erspart werden, da es sowieso mit  $Q_{dl}$  in Parallelschaltung ist und keine zusätzliche physikalische Wirkung auf diesen Schaltkreis hat.

Nach der Anpassung hat es sich herausgestellt, dass das Modell mit Poren und Risse geringere Fehler ergibt (Tabelle 32). Es kann daraus geschlossen werden, dass es an der Oberfläche Poren und Risse gibt, die nicht bis zum Stahl gehen, aber doch einen Porenwiderstand verursachen. Aber die Querschliffaufnahmen zeigen lokal keine Poren und Risse. Es ist zu achten, dass die Aufnahmen nur lokal sind und nicht die ganze Probe repräsentieren kann. Außerdem wurde es bereits durch Oberflächenaufnahme gefunden, dass es halbkugelförmige Erhebungen auf der Oberfläche gibt, die die Vertiefungen verursachen.

Mit den Ersatzschaltbildern wurden diese Daten ebenfalls ausgewertet. Die Anpassungsparameter der Ersatzschaltbilder an die gemessenen Daten sind in Tabelle 31 dargestellt und in Form von Nyquist-Diagrammen in Abbildung 58 gezeigt:

*Tabelle 31: Anpassungsparameter des Ersatzschaltbilds in Abbildung 56 der Impedanzmessungen der Ni-P Proben.*

<b>Probe</b>	<b><math>R(u)/\Omega</math></b>	<b><math>R(pore)/\Omega</math></b>	<b><math>R(ct)/k\Omega</math></b>	<b><math>Q(dl)/\mu F</math></b>	<b><math>n(dl)</math></b>	<b><math>Q(passive)/F</math></b>	<b><math>n(passive)</math></b>
<b>Ni-P 6526</b>	1,4	6,5	119	8,61	0,85	8,50	1,10
<b>Ni-P 6527</b>	2,9	5,3	100	7,20	0,85	10,07	1,00
<b>Ni-P 6528</b>	1,6	77	242	1,66	0,71	8,39	1,00

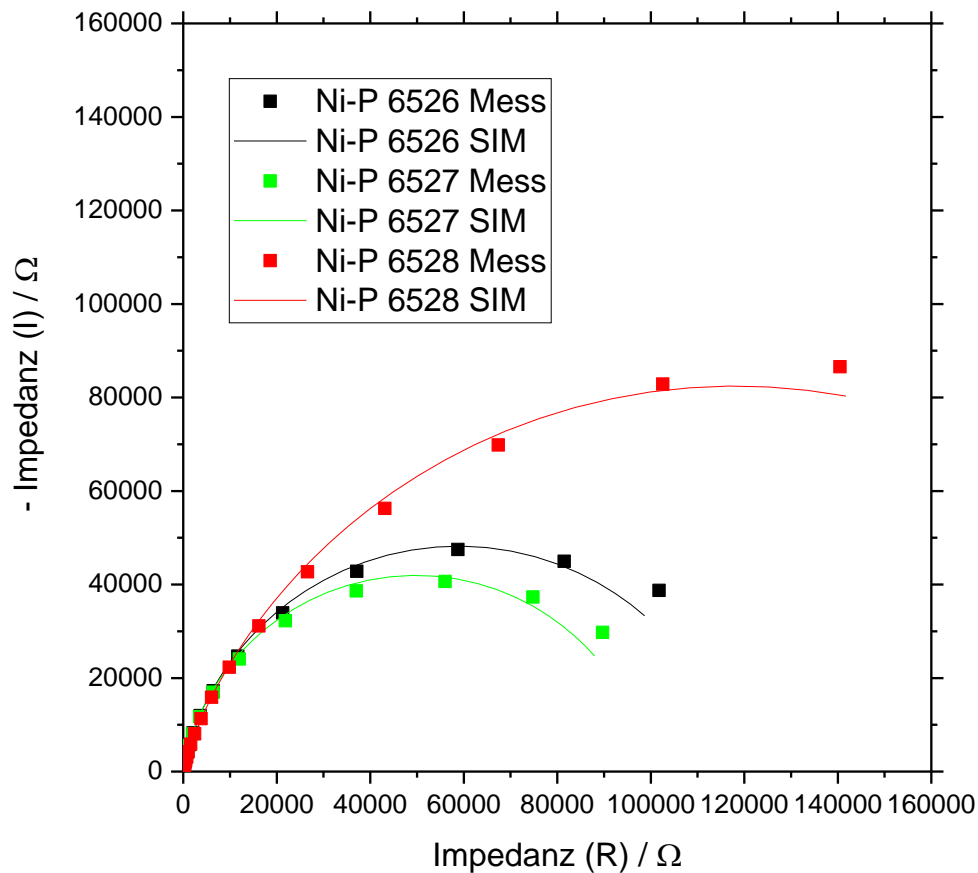


Abbildung 58: Gemessene(Mess) und simulierte(SIM) Nyquist-Diagramme der Ni-P Proben in 3% NaCl, Spannungsamplitude:  $\pm 10$  mV, Frequenzbereich: 10 mHz bis 100 kHz.

Aus den Anpassungsparametern ist zu sehen, dass die  $Q_{\text{passive}}$  bei allen Proben einen Exponenten von etwas größer als 1 haben. Er sollte theoretisch maximal 1 betragen und dies weist darauf hin, dass sich  $Q_{\text{passive}}$  wie eine reine Kapazität verhält. Das entspricht den Eigenschaften einer nichtleitenden Nickeloxidschicht. Außerdem ist  $R_{\text{ct}}$  viel größer als bei Zn-Ni und das deutet auf viel geringere Korrosionsstromdichten hin. Man sieht noch, dass Probe 6528 eine große  $R_{\text{pore}}$  hat. Das wird durch tiefe Poren und Risse verursacht. Weiter ist der  $R_{\text{ct}}$  der Probe 6528 viel größer als bei den Proben 6526 und 6527. Vergleich man das freie Korrosionspotential dieser Probe ( $-0,431$  V), sieht man, dass es um ca. 0,1 V positiver ist als bei den anderen Proben (Siehe Tabelle 28). Das positivere freie Korrosionspotential bedeutet, dass das System geringere Triebkraft für Protonenreduktion hat und dadurch langsamer korrodiert. Das stimmt mit dem größeren Ladungsdurchtrittswiderstand  $R_{\text{ct}}$  überein.

Die Anpassungsfehler der Ni-P Proben sind in Tabelle 32 dargestellt. Man sieht, dass die Fehler alle in akzeptablem Bereich (unter 5%) liegen.

Tabelle 32: Anpassungsfehler der Ni-P Proben.

Probe	Error/%
Ni-P 6526	4,6
Ni-P 6527	3,8
Ni-P 6528	2,2

Die durch Stern-Geary Gleichung ermittelte Korrosionsstromdichten aus Impedanzauswertung sind in Tabelle 33 dargestellt:

Tabelle 33: Korrosionsstromdichte aus Impedanzauswertung für Ni-P Proben.

Probe	$\beta_c/V^{-1}$	$\beta_a/V^{-1}$	$R(p)/k\Omega$	$j_{corr}/A\cdot cm^{-2}$
Ni-P 6526	-25,78	16,21	119	3,65E-08
Ni-P 6527	-26,25	27,20	100	5,91E-08
Ni-P 6528	-18,62	22,65	242	1,84E-08

#### Korrosionsraten:

Die Korrosionsraten von Ni-P Schichten können ebenfalls berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 34 dargestellt.

Tabelle 34: Korrosionsraten der Ni-P Proben.

Probe	Korrosionsraten/mm pro Jahr
Ni-P 6526	4,10E-04
Ni-P 6527	6,64E-04
Ni-P 6528	2,07E-04

Die Korrosionsraten sind sehr gering. Zusätzlich wurden die korrodierten Proben noch mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und keine Korrosionsprodukte in kristalliner Phase waren zu finden.

#### 4.2.5 Autoklaventest

Die Autoklaventests der Ni-P Proben wurden ebenfalls durchgeführt und die Ergebnisse sind in folgenden Abbildungen dargestellt.

Die Ni-P Proben nach Korrosionstest unter 50 °C in 3% NaCl sind in Abbildung 59 gezeigt:



Abbildung 59: Ni-P unter 50 °C in 3% NaCl nach Korrosionstest.

Es kann aus den Abbildungen entnommen werden, dass die Proben nach Korrosionstest in NaCl noch vollständig sind. Sie sind verfärbt und die schwarze Verfärbung ist besonders stark an Kanten und Ecken. Aber bis auf die Verfärbung ist keine besonders starke lokale Korrosion zu beobachten.

Die Ni-P Proben unter 100 °C in 3% NaCl sind in Abbildung 60 dargestellt:



Abbildung 60: Ni-P Proben unter 100 °C in 3% NaCl nach Korrosionstest.

Es ist zu sehen, dass bei 100 °C die Verfärbung der Proben sich verstärkt. Jedoch ist keine starke lokale Korrosion zu beobachten.

Die Ni-P Proben unter 50 °C bei pH3 sind in Abbildung 61 dargestellt:

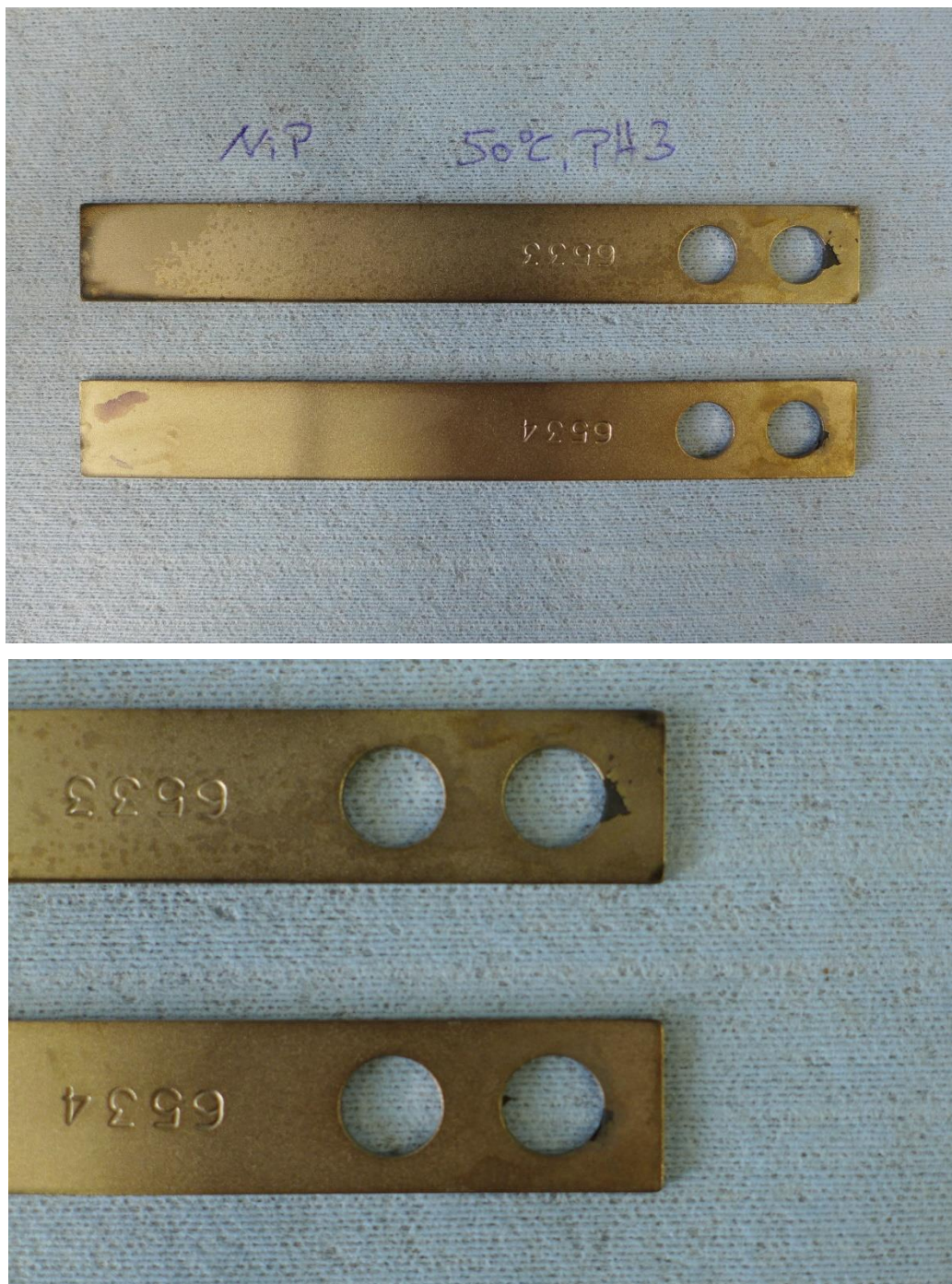


Abbildung 61: Ni-P Proben unter 50 °C bei pH3 nach Korrosionstest.



In dieser Abbildung ist gezeigt, dass es bei den zwei Proben unter 50 °C bei pH3 weniger Verfärbung auf den Flächen gibt. Doch ist an der unteren Kante der Probe 6533 schwarze Verfärbung. Bis auf Stellen an dem oberen Loch beider Proben ist keine starke lokale Korrosion zu beobachten.

Die Ni-P Proben unter 100 °C bei pH3 sind in Abbildung 62 gezeigt:



*Abbildung 62: Ni-P Proben unter 100 °C bei pH3 nach Korrosionstest.*

Es ist zu sehen, dass Probe 6536 deutlich blaue Verfärbung hat, während bei der Probe 6535 nur schwarze Verfärbung zu beobachten ist. Außerdem ist an den Kanten von Probe 6536 ebenfalls blaue-schwarze Verfärbung zu sehen. Aber keine starke lokale Korrosion ist bei den zwei Proben aufgetreten.

Es konnten nur Massenverlustbestimmung von 4 Proben gemacht werden, weil bei anderen Proben Blasenbildung und Abplatzen der Schichten auftrat. Die aus dem Massenverlust berechneten Korrosionsraten sind in Tabelle 35 dargestellt:

Tabelle 35: Korrosionsraten aus Massenverlustbestimmung der Ni-P Proben.

Probe	$m_{\text{vorher}}/\text{g}$	$m_{\text{nacher}}/\text{g}$	Korrosionsrate/mm pro Jahr
6530	23,440	23,332	0,23
6531	23,292	23,248	0,09
6532	23,438	23,414	0,05
6535	23,424	23,320	0,22

Es ist zu sehen, dass die Korrosionsraten aus dem Korrosionsschutztest deutlich größer sind als die aus der elektrochemischen Charakterisierung. Es liegt vermutlich daran, dass die Bedingungen beim Korrosionstest viel komplexer und extremer sind (z. B. hoher Druck, hohe Temperatur). Dadurch korrodieren die Proben stärker.

## 5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Galvanisch abgeschiedene metallische Schutzschichten stellen eine Möglichkeit dar, die Upstream-Rohre gegen CO<sub>2</sub>-Korrosion zu schützen. Die gängige Zn-Ni- sowie Ni-P- Legierungsschichten wurden auf Stahl-Grundmaterial abgeschieden und bezüglich CO<sub>2</sub>-Korrosionsbeständigkeit getestet und elektrochemisch untersucht. Nachstehend werden die Korrosionsstromdichten (aus Tafel-Auswertung sowie Impedanzauswertung) von 3 Zn-Ni Proben, 3 Ni-P Proben sowie Stahl, deren Ecken und Kanten abgeklebt waren, dargestellt.

Tabelle 36: Korrosionsstromdichten der Ni-P und Zn-Ni Proben sowie Stahl in 3% NaCl gesättigt mit CO<sub>2</sub>.

Probe	Tafel $j_{\text{corr}}/\text{A cm}^2$	Impedanz $j_{\text{corr}} / \text{A cm}^2$
Zn-Ni 6241	2,38E-05	8,89E-06
Zn-Ni 6243	2,38E-05	8,55E-06
Zn-Ni 6250	2,12E-05	1,81E-05
Ni-P 6526	9,49E-08	3,65E-08
Ni-P 6527	5,99E-08	5,91E-08
Ni-P 6528	1,89E-08	1,84E-08
Stahl (ohne Kanten und Ecken)	2,12E-05	2,17E-05

Tabelle 37: Mittelwerte und Standardabweichungen der Korrosionsstromdichten der Ni-P und Zn-Ni Schichten aus Tafel- und Impedanzauswertung.

Legierung	Tafel $j_{corr}/A\text{ cm}^2$	Impedanz $j_{corr} / A\text{ cm}^2$
<b>Mittelwert Zn-Ni</b>	2,29E-05	1,18E-05
<b>Standardabweichung Zn-Ni</b>	1,23E-06	4,42E-06
<b>Mittelwert Ni-P</b>	5,79E-08	3,80E-08
<b>Standardabweichung Ni-P</b>	3,11E-08	1,66E-08

Aus der Tabelle 36 und Tabelle 37 ist zu entnehmen, dass die Korrosionsstromdichten der Zn-Ni Schichten vergleichbar groß wie reiner Stahl sind. Außerdem sind die Korrosionsstromdichten von Ni-P Proben um ca. 3 Größenordnungen niedriger als die von Zn-Ni Proben und somit weisen die Ni-P Schichten einen deutlich besseren Korrosionsschutz auf. In Tabelle 38 sind die berechneten Korrosionsraten aufgelistet.

Tabelle 38: Korrosionsraten der Zn-Ni sowie Ni-P Schichten und Stahl aus Korrosionsstromdichten der Impedanzauswertung.

Probe	Korrosionsraten/mm pro Jahr
<b>Zn-Ni 6241</b>	0,13
<b>Zn-Ni 6243</b>	0,12
<b>Zn-Ni 6250</b>	0,26
<b>Ni-P 6526</b>	4,10E-04
<b>Ni-P 6527</b>	6,64E-04
<b>Ni-P 6528</b>	2,07E-04
<b>Stahl 6252 Ohne Kanten</b>	0,27

Aus dieser Tabelle 38 ist zu sehen, dass die makroskopischen Korrosionsraten der Ni-P Proben deutlich geringer als die der Zn-Ni Proben sowie von Stahl sind.

Vergleich man für die Ni-P Proben die aus dem Autoklaven-Korrosionstest berechneten Korrosionsraten (Tabelle 35) mit denen aus der elektrochemischen Charakterisierung (Tabelle 34), ist zu sehen, dass die durch elektrochemische Charakterisierung berechneten Korrosionsraten 2 bis 3 Größenordnungen geringer sind. Dies hängt mit den weniger aggressiven Korrosionsbedingungen zusammen. Das Medium im Autoklaven-Korrosionsschutztest ist viel komplexer und die Testbedingungen sind viel extremer als jene im elektrochemischen Test. Von Zn-Ni Schichten konnten auf Grund starker lokaler Korrosion bis ins Grundmaterial keine Massenverlustbestimmung gemacht werden und somit war keine Korrosionsratenberechnung aus dem Autoklaven-Korrosionsschutztest möglich.

Die elektrochemischen Untersuchungen ergaben, dass das freie Korrosionspotential der Zink-Nickel Schichten zwischen dem von Zink und dem des unbeschichteten Stahls liegt und somit ein kathodischer Korrosionsschutz gewährleistet ist. Die gemessenen Korrosionsstromdichten deuten jedoch darauf hin, dass die CO<sub>2</sub>-Korrosionsrate der Zn-Ni-Legierung in der gleichen Größenordnung liegt, wie die des Stahls. In Gegensatz dazu zeigen Ni-P Schichten etwas positivere freie Korrosionspotentiale als Stahl und dadurch ist ein passiver Korrosionsschutz gewährleistet. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die Ni-P Schichten sehr geringe Korrosionsstromdichten sowie Korrosionsraten bezüglich CO<sub>2</sub>-Korrosion haben.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen sowie der Autoklaven-Korrosionsschutztests zeigen, dass die Ni-P Schichten bezüglich CO<sub>2</sub>-Korrosion viel beständiger sind als das Stahl-Grundmaterial und Zn-Ni Schichten und sich somit besser als Schutzschicht eignen.

## Literatur

- (1) Oldham, K. B.; Myland, J. C.; Bond, A. M. *Electrochemical Science and Technology*; John Wiley & Sons Ltd, 2012.
- (2) Joshi, G. R.; Cooper, K.; Zhong, X.; Cook, A. B.; Ahmad, E. A.; Harrison, N. M.; Engelberg, D. L.; Lindsay, R. Temporal Evolution of Sweet Oilfield Corrosion Scale: Phases, Morphologies, Habits, and Protection. *Corros. Sci.* **2018**, *142* (July), 110–118.
- (3) Islam, M. A.; Farhat, Z. N. Characterization of the Corrosion Layer on Pipeline Steel in Sweet Environment. *J. Mater. Eng. Perform.* **2015**, *24* (8), 3142–3158.
- (4) Kahyarian, A.; Singer, M.; Nescic, S. Modeling of Uniform CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel in Gas Transportation Systems: A Review. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2016**, *29*, 530–549.
- (5) Kvarekvål, J.; Moloney, J. " Sour Corrosion." in El-Sherik, A. M. (Editor) *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*; Elsevier Ltd, 2017.
- (6) Fouda, A. E. A. E. S.; Ibraheem, M. A.; Rashad, M. T. Sweet Corrosion Inhibition on API 5L-B Pipeline Steel. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2014**, *35* (5), 739–752.
- (7) Atkins, P. W.; Paula, J. de. *Physikalische Chemie*; WILEY-VCH, 2007.
- (8) Wendler-Kalsch, E.; Gräfen, H. *Korrosionsschadenkunde*; Springer, 1998.
- (9) Kanani, N. *Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice*; Elsevier Ltd, 2004.
- (10) Ciesielczyk, F.; Bartczak, P.; Wieszczycka, K.; Siwińska-Stefańska, K.; Nowacka, M.; Jesionowski, T. Adsorption of Ni(II) from Model Solutions Using Co-Precipitated Inorganic Oxides. *Adsorption* **2013**, *19* (2–4), 423–434.
- (11) Huelser, P. Verwendung organischer Additive bei der Elektrolytischen Band- und Rohrbeschichtung mit Zink und Zinklegierungen. *Galvanotechnik* **2000**, *91* (9), 2440–2448.
- (12) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*; WILEY, 2001.
- (13) Fei, J. Y.; Liang, G. Z.; Xin, W. L.; Wang, W. K. Surface Modification With Zinc and Zn-Ni Alloy Compositionally Modulated Multilayer Coatings. *J. Iron Steel Res. Int.* **2006**, *13* (4), 61–67.
- (14) Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2017.
- (15) Schade, C.; Käszmann, H. Korrosionsschutz der Spitzenklasse-Galvanisch abgeschiedenes Zink-Nickel auf Eisenwerkstoffen. *WOMag.* **2013**.
- (16) Zhao, J.; Xia, L.; Sehgal, A.; Lu, D.; McCreery, R. L.; Frankel, G. S. Effects of Chromate and Chromate Conversion Coatings on Corrosion of Aluminum Alloy 2024-T3. *Surf. Coatings Technol.* **2001**, *140* (1), 51–57.
- (17) Oriti, T. A Comparative Study of Gamma-Phase Zinc-Nickel Deposits Electroplated from Various Alkaline and Acid Systems. *Nasf Surf. Technol. White Pap.* **2014**, *79* (1), 1–16.
- (18) Feng, Z.; Li, Q.; Zhang, J.; Yang, P.; Song, H.; An, M. Electrodeposition of Nanocrystalline Zn-Ni Coatings with Single Gamma Phase from an Alkaline Bath. *Surf. Coatings Technol.* **2015**, *270*, 47–56.
- (19) Kurowski, A. Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchung zur galvanischen und chemischen Nickel-Phosphor Schichtbildung, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2003.

- (20) Allahkaram, S. R.; Mamaghani, S.; Rabizadeh, T. An Evaluation of Ni - P and Ni - P /Nano- SiO<sub>2</sub> Coating on Sweet Corrosion of API-5L-X70 Pipeline Steels. *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *05*, 825–832.
- (21) Conrad, H.; Corbett, J.; Golden, T. D. Electrochemical Deposition of  $\gamma$ -Phase Zinc-Nickel Alloys from Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (1), C29.
- (22) Singh, S.; Basu, S.; Poswal, A. K.; Tokas, R. B.; Ghosh, S. K. Electrochemically Controlled Pitting Corrosion in Ni Film: A Study of AFM and Neutron Reflectometry. *Corros. Sci.* **2009**, *51* (3), 575–580.
- (23) Bachmann, T. Elektrochemische Untersuchungen von Oxidschichten auf Vanadium und Vanadiumlegierungen, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.
- (24) Zhang, X. G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*; Springer Science & Business Media, 1996.
- (25) Friedrich, F. Struktur Und Gitterdynamik von Gruppe-V-Elementen in ZnO, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2010.
- (26) Mouanga, M.; Puiggali, M.; Devos, O. EIS and LEIS Investigation of Aging Low Carbon Steel with Zn-Ni Coating. *Electrochim. Acta* **2013**, *106*, 82–90.
- (27) Nagel, M. Ultradünne Schichten Und Grenzflächen von MnO Und NiO, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, 2009.

## Anhang

Tabelle A1: Erste 3 Serien Zn-Ni Beschichtungen.

Proben	t/min	m/g	$\tau/\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	$\delta$
5705	26,45	0,1887	0,224	0,32
5707	25	0,1855	0,233	0,33
5708	25	0,1794	0,225	0,32
5709	25	0,17	0,213	0,31
5710	25	0,1679	0,211	0,30
5711	25	0,1678	0,211	0,30
5712	25	0,1674	0,210	0,30
5713	25	0,1619	0,203	0,29
5714	25	0,1621	0,204	0,29
5715	25	0,1527	0,192	0,28
5716	25	0,156	0,196	0,28
5717	25	0,1635	0,205	0,29
5718	25	0,158	0,198	0,29
5719	25	0,1534	0,193	0,28
5720	25	0,1622	0,204	0,29
5901	48	0,3099	0,203	0,29
5902	48	0,3086	0,202	0,29
5903	48	0,3903	0,255	0,37
5904	48	0,3865	0,253	0,36
5905	47	0,4172	0,279	0,40
5906	45	0,3919	0,273	0,39
5907	40	0,3197	0,251	0,36
5908	40	0,3164	0,248	0,36
5909	40	0,2962	0,232	0,33
5910	40	0,3048	0,239	0,34
5911	40	0,2753	0,216	0,31
5912	40	0,2695	0,212	0,30
5913	40	0,2803	0,220	0,32
5914	40	0,2623	0,206	0,30
5704	50	0,3559	0,223	0,32
5916	48	0,2996	0,196	0,28
5917	50	0,303	0,190	0,27
5919	46	0,3385	0,231	0,33
5920	46	0,3443	0,235	0,34
5981	44	0,3289	0,235	0,34
5982	44	0,3095	0,221	0,32
5983	46	0,3098	0,211	0,31
5984	48	0,3431	0,224	0,32
5985	45	0,3153	0,220	0,32
5986	45	0,3161	0,221	0,32
5987	45	0,3216	0,224	0,32
5988	45	0,3236	0,226	0,33
5989	45	0,3052	0,213	0,31
5990	45	0,3121	0,218	0,31
5991	45	0,3055	0,213	0,31

Tabelle A2: Zusammensetzung des Essigsäurepuffers.

Essigsäurepuffer	
Komponenten	Menge
DI-Wasser	913 ml
HCl 25%	677 ml
Essigsäure	60 ml
CaCO <sub>3</sub> /CaO (1:1)	Bis zu pH 3.0, ca. 210 g

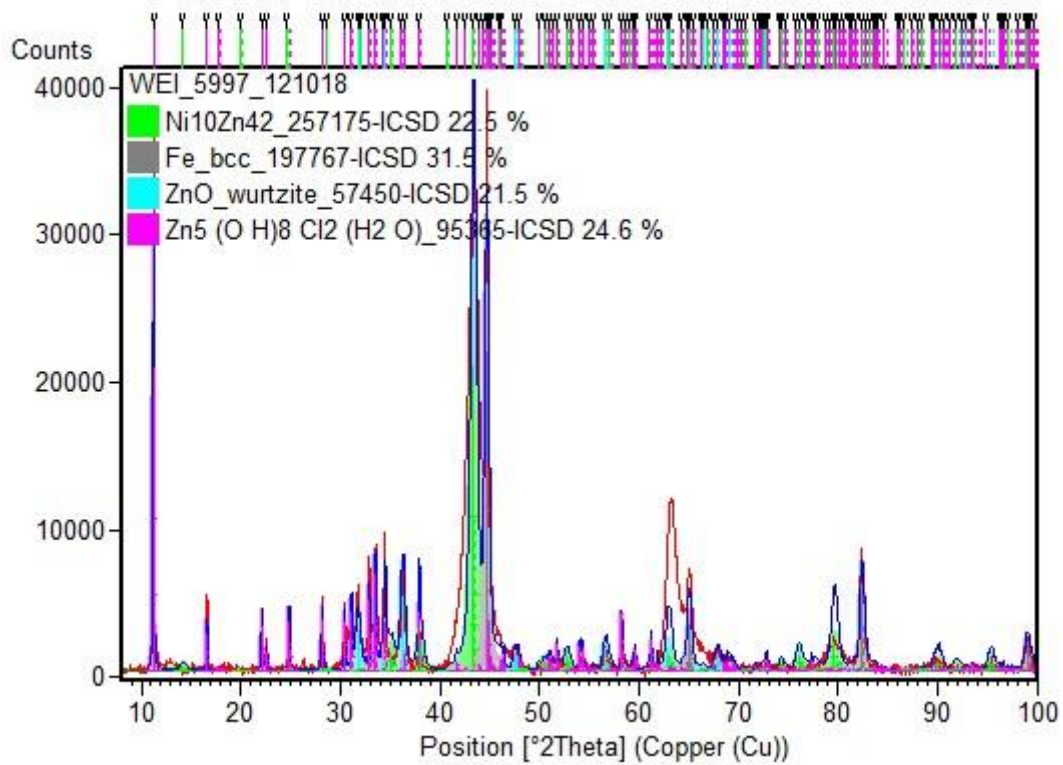


Abbildung A1: Röntgendiffraktogramm der korrodierten Zn-Ni Probe 5997.



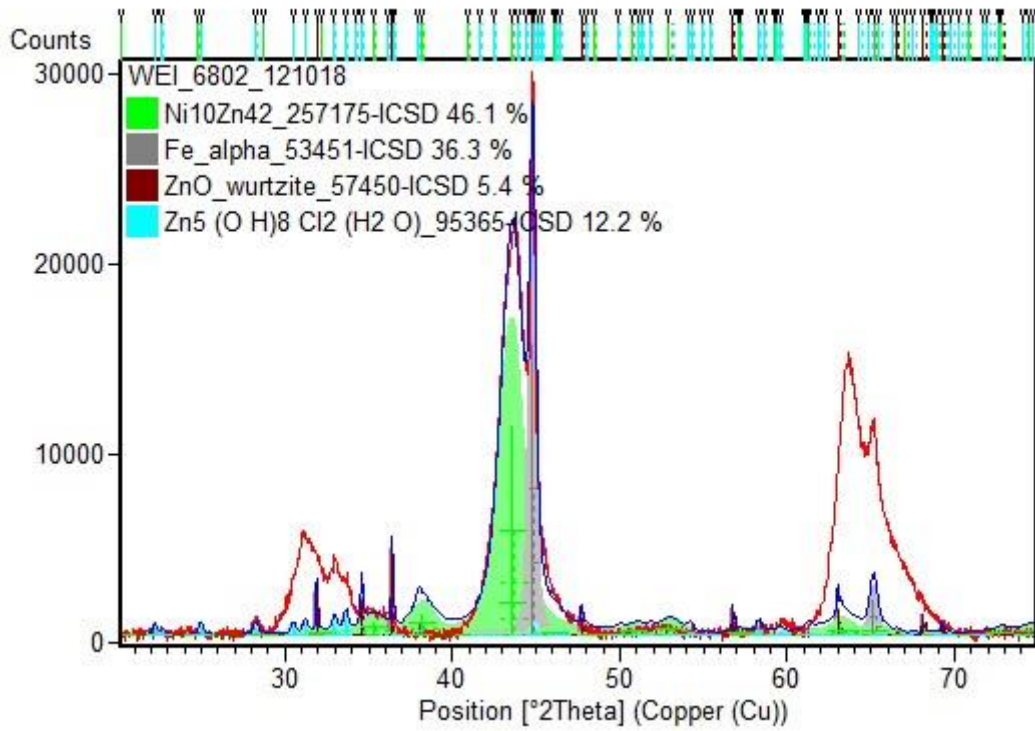


Abbildung A2: Röntgendiffraktogramm der korrodierten Zn-Ni Probe 6802.

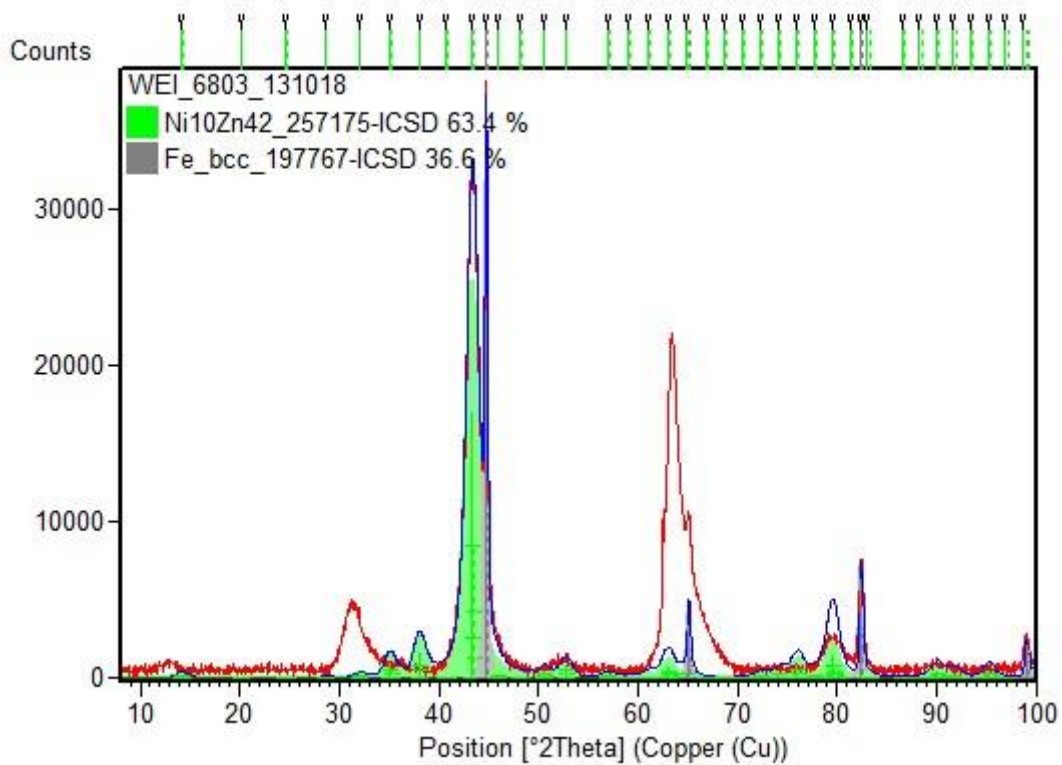


Abbildung A3: Röntgendiffraktogramm der korrodierten Zn-Ni Probe 6803.

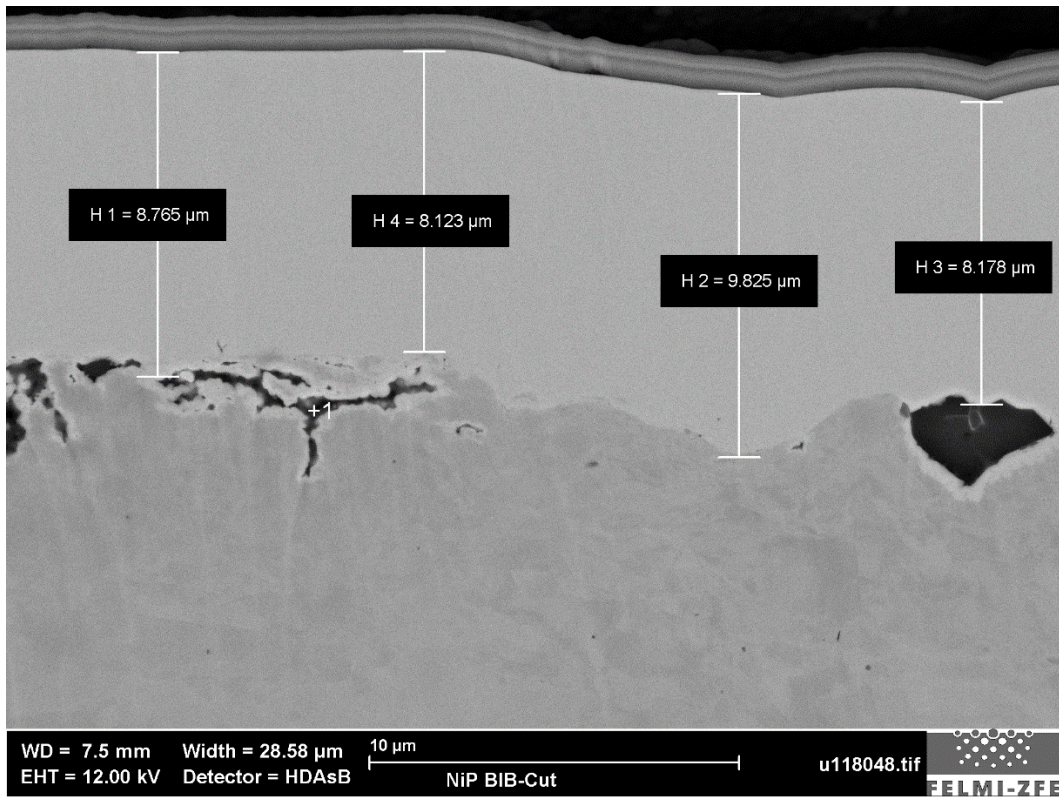


Abbildung A4: REM: Querschliffaufnahme der Ni-P beschichteten Probe.

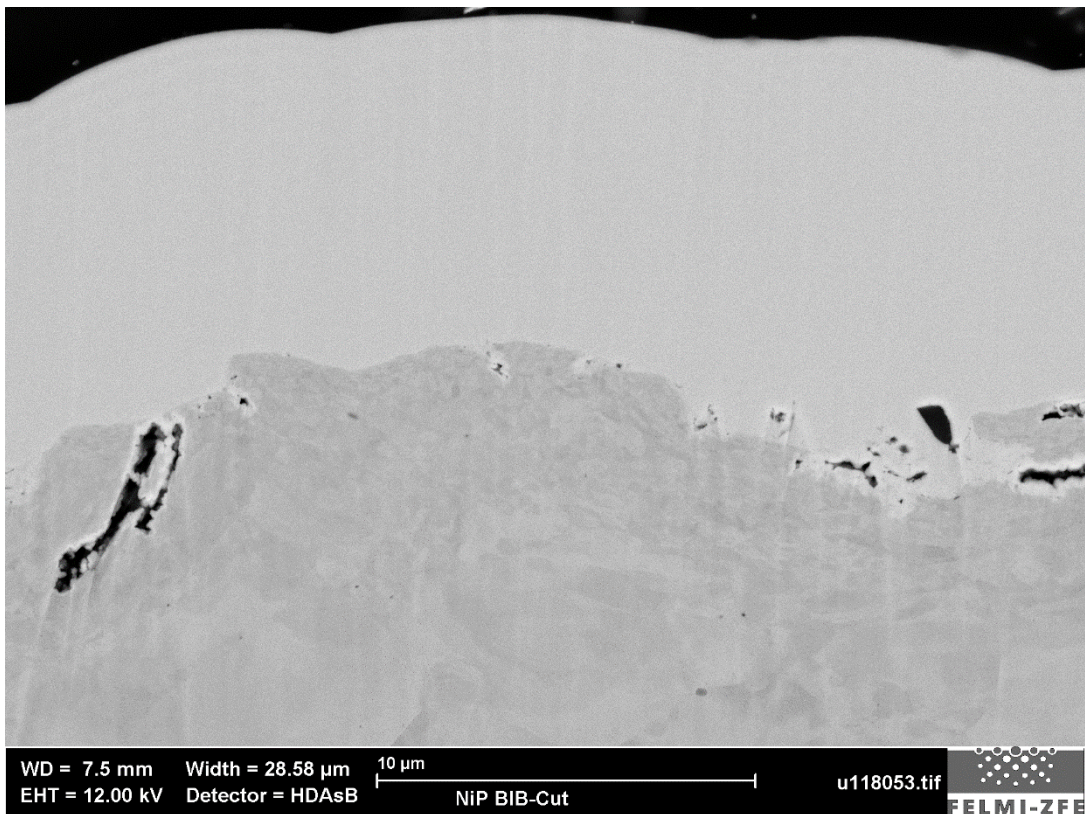


Abbildung A5: REM: Querschliffaufnahme der Ni-P beschichteten Probe.

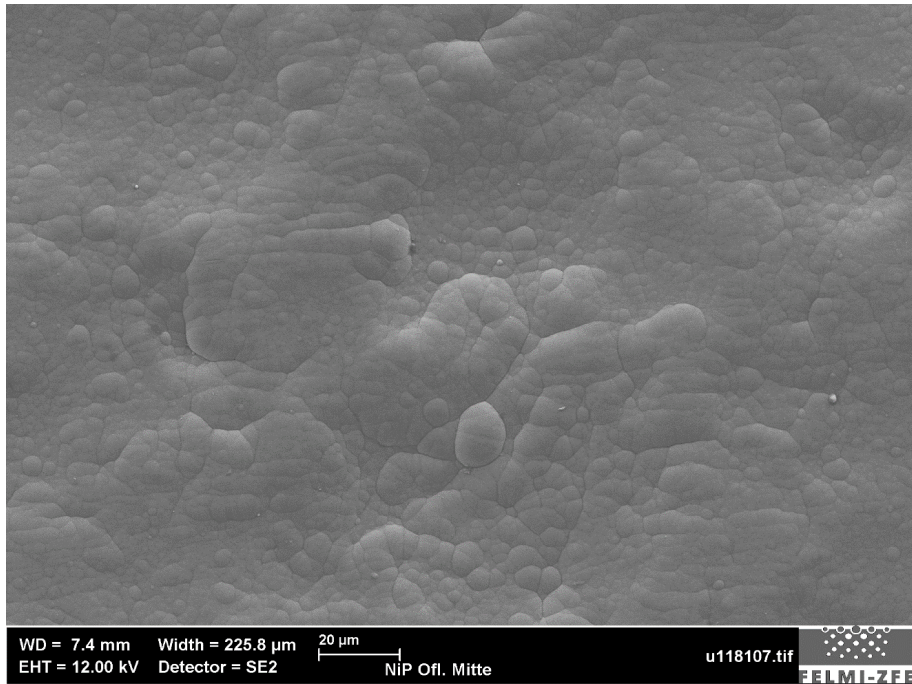


Abbildung A6: REM: Oberflächenaufnahme der Ni-P beschichteten Probe.

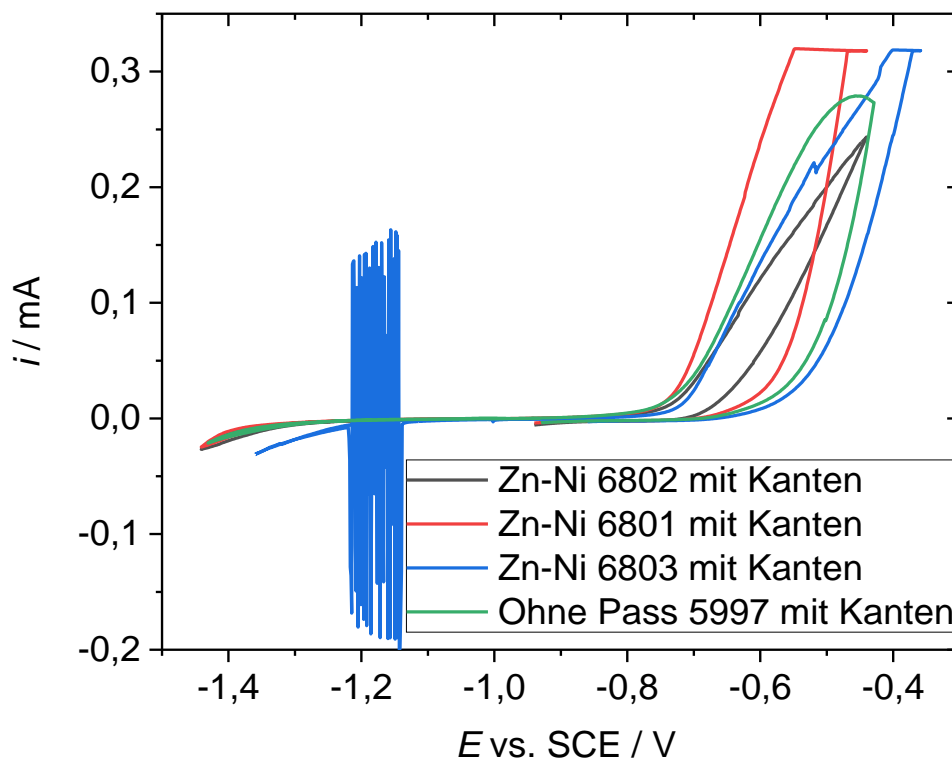


Abbildung A7: Cyclische Voltammogramme der Zink-Nickel-beschichteten Proben 6802, 6801, 6803, 5997: Arbeitselektrodenfläche  $3,8 \text{ cm}^2$ , Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode SCE in 3% NaCl gesättigt mit  $\text{CO}_2$ , Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $1 \text{ mV/s}$ .

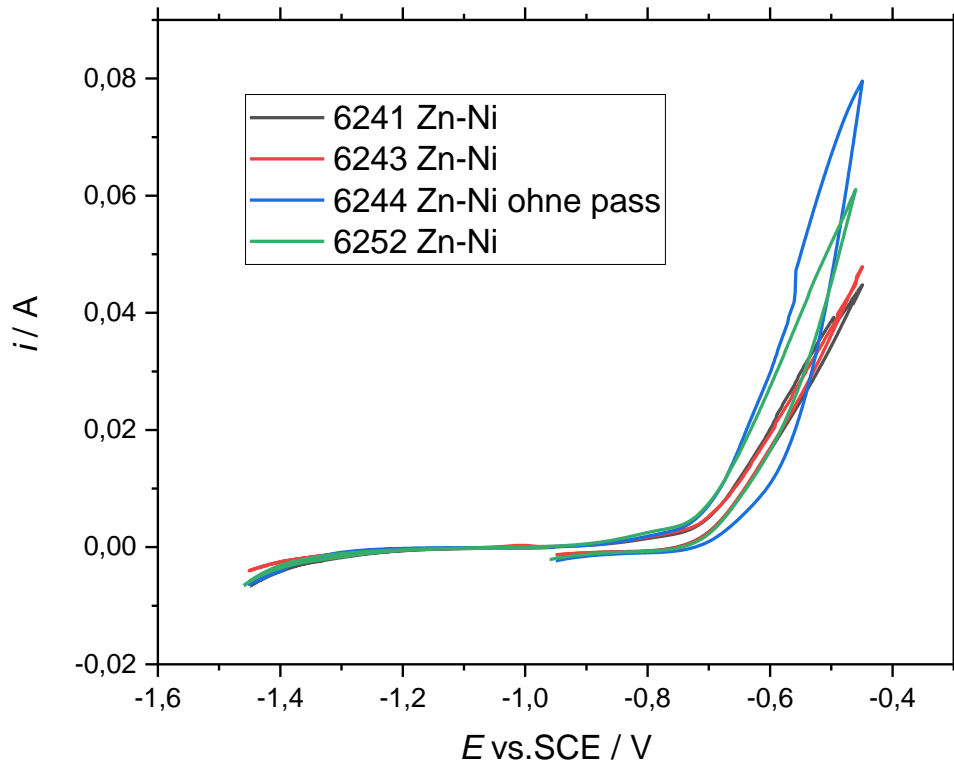


Abbildung A8: Cyclovoltammogramm der Zn-Ni Proben mit abgeklebten Ecken und Kanten, Arbeitselektrodefläche:  $1,3 \text{ cm}^2$ , Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode SCE in 3% NaCl gesättigt mit  $\text{CO}_2$ , Spannungsvorschubgeschwindigkeit:  $1 \text{ mV/s}$ .

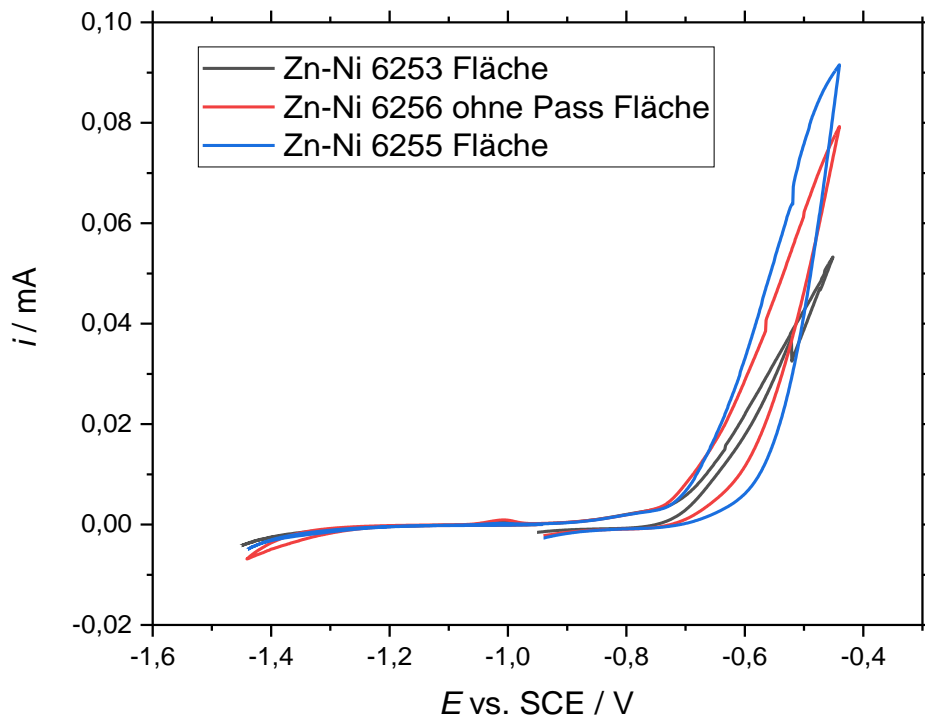


Abbildung A9: Cyclovoltammogramme der Zn-Ni mit abgeklebten Ecken und Kanten, Arbeitselektrodefläche:  $1,3 \text{ cm}^2$ , Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode SCE in 3% NaCl gesättigt mit  $\text{CO}_2$ , Spannungsvorschubgeschwindigkeit:  $1 \text{ mV/s}$ .