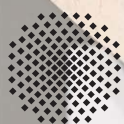


STEFAN KÖLLE

---

**Entwicklung eines hochbeständigen, galvanisch abgeschiedenen Schichtsystems für den Einsatz in maritimer Technik bei starker tribokorrosiver Belastung.**



**Herausgeber:**

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Bauernhansl

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai Peter Birke

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Marco Huber

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Oliver Riedel

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Alexander Sauer

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Alexander Verl

Univ.-Prof. a.D. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper

Stefan Kölle

**Entwicklung eines hochbeständigen, galvanisch  
abgeschiedenen Schichtsystems für den Einsatz  
in maritimer Technik bei starker tribokorrosiver  
Belastung**

**Kontaktadresse:**

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart  
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart  
Telefon 07 11/9 70-11 01  
info@ipa.fraunhofer.de; www.ipa.fraunhofer.de

**STUTTARTER BEITRÄGE ZUR PRODUKTIONSFORSCHUNG**

Herausgeber:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Bauernhansl<sup>1,2</sup>

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai Peter Birke<sup>1,4</sup>

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Marco Huber<sup>1,2</sup>

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Oliver Riedel<sup>3</sup>

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Alexander Sauer<sup>1,5</sup>

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Alexander Verl<sup>3</sup>

Univ.-Prof. a. D. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart

<sup>2</sup>Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF) der Universität Stuttgart

<sup>3</sup>Institut für Steuerungstechnik der Werkzeugmaschinen und Fertigungseinrichtungen (ISW) der Universität Stuttgart

<sup>4</sup>Institut für Photovoltaik (IPV) der Universität Stuttgart

<sup>5</sup>Institut für Energieeffizienz in der Produktion (EEP) der Universität Stuttgart

Titelbild: © Fraunhofer IPA, Foto: Rainer Bez

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über [www.dnb.de](http://www.dnb.de) abrufbar.

ISSN: 2195-2892

ISBN (Print): 978-3-8396-1381-8

**D 93**

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2018

Druck: Mediendienstleistungen des Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart  
Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2018

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB

Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart

Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart

Telefon 07 11 9 70-25 00

Telefax 07 11 9 70-25 08

E-Mail [verlag@fraunhofer.de](mailto:verlag@fraunhofer.de)

URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

# **Entwicklung eines hochbeständigen, galvanisch abgeschiedenen Schichtsystems für den Einsatz in maritimer Technik bei starker tribokorrosiver Belastung**

Von der Fakultät Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik  
der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Stefan Kölle**  
aus Leonberg

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Bauernhansl  
Mitberichter: Hon. Prof. Dr.-Ing. Tim Hosenfeldt

Tag der mündlichen Prüfung: 26.02.2018

Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart

2018

---

# Vorwort

Eine spannende, lehrreiche und fordernde Reise geht mit dem Abschluss der vorliegenden Arbeit zu Ende. Die Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Projektleiter am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung und am Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Bauernhansl danke ich herzlich für die wissenschaftliche Betreuung und Förderung meiner Arbeit sowie für die Übernahme des Hauptberichts. Bei Herrn Hon. Prof. Dr.-Ing. Tim Hosenfeldt möchte ich mich herzlich für die Durchsicht meiner Arbeit und die Übernahme des Mitberichts bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Vorgesetzten Herrn Dr.-Ing. Martin Metzner und Frau Dipl.-Ing. Katja Feige für die zahlreichen fachlichen Gespräche und die Durchsicht des Manuskripts, die die Arbeit und den Forschungsprozess in vielerlei Hinsicht bereichert haben. Meinem Vorgesetzten Herrn Dipl.-Ing. (FH) Klaus Schmid möchte ich für die Freiräume und die vielen konstruktiven Diskussionen danken. Einen großen Dank möchte ich meiner Kollegin Frau Dr.-Ing. Claudia Beatriz dos Santos aussprechen, die mir das spannende Feld der Tribokorrosion eröffnete, mich mit der Durchführung von Messungen unterstützte und deren wissenschaftliche Arbeitsweise mir stets ein Vorbild war. Herrn Dr. rer. nat. Hans-Jochen Fetzer danke ich für die fachlichen Gespräche zu chemischen Fragestellungen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kolleginnen Frau Jutta Frei, Frau Manuela Koczar, Frau Birgit Maag, Frau Andrea Plücker, Frau Beate Schinabeck, Frau Brigitte Dill und den vielen Hiwis für die Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten und den metallografischen Untersuchungen. Den Kollegen meiner Abteilung danke ich für die gute Zusammenarbeit und die positive Arbeitsatmosphäre.

Meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern danke ich für die bedingungslose Unterstützung und die Förderung meines Lebenswegs. Der größte Dank gilt meiner Frau Sabrina, die mir auf dieser Reise stets Kraft, Motivation und Ausgleich gegeben hat.

Leonberg im Juli 2018

---

# Kurzinhalt

Das große technische Potential der Meeresenergie wird vor allem aufgrund der teuren Anlagentechnik nur in sehr geringem Umfang genutzt. Der Verzicht auf eine Kapselung der Wälzlager in Meeresenergieanlagen könnte eine Reduzierung der Reibungsverluste, hervorgerufen durch die Dichtungstechnik, um bis zu 30 % bewirken. Damit wäre ein deutlich effizienterer und damit wirtschaftlicherer Betrieb dieser Anlagen möglich. Ohne eine Kapselung sind die Wälzlager allerdings direkt dem korrosiven Meerwasser ausgesetzt. In Kombination mit der gleichzeitig auftretenden starken tribologischen Belastung resultiert ein tribokorrosives Beanspruchungskollektiv.

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Entwicklung eines galvanisch abscheidbaren Schichtsystems und des dazugehörigen Beschichtungsverfahrens, mit dem der Wälzlagerstahl 100Cr6 vor der tribokorrosiven Belastung in Meerwasser geschützt werden kann. Diese Arbeit umfasst die Entwicklungen im Labormaßstab.

Im ersten Schritt werden die theoretischen Anforderungen hinsichtlich des Korrosions- und Verschleißschutzes festgelegt, die das Schichtsystem erfüllen muss, um der vorliegenden Belastung widerstehen zu können. Darauf aufbauend wird eine Vorauswahl von potentiell geeigneten Schichtsystemen abgeleitet, die als Stand der Wissenschaft und Technik näher analysiert werden. Im Abschnitt zur Versuchsplanung werden die verschiedenen Versuchsaufbauten vorgestellt und die Schichtcharakterisierung definiert. Der zentrale Inhalt der Schichtcharakterisierung ist die Untersuchung der Tribokorrosionsbeständigkeit in einem speziellen Prüfstand. Des Weiteren werden für die experimentellen Arbeiten Abbruchkriterien festgelegt, um zielorientiert arbeiten zu können. Die individuelle Entwicklung der einzelnen Schichtsysteme erfolgt in einer iterativen Vorgehensweise unter Variation der physikalischen und chemischen Beschichtungsparameter. Die Schichtsysteme werden abschließend auf Basis der Anforderungen bewertet und miteinander verglichen.

Als besonders aussichtsreich erscheinen Nickel-Wolfram- und Nickel-Zinn-Legierungsschichten, die im Labormaßstab eine sehr gute Tribokorrosionsbeständigkeit zeigen.

---

# Short Summary

The great technical potential of marine energy is only being used to a small degree, mostly due to high costs of marine power installations. Up to 30 % reduction of friction loss, caused by sealing technology, could be achieved by refraining from usage of a housing for roller bearings. Thus, operation of these marine power plants would become highly more efficient and profitable. However, without housing, roller bearings would be directly exposed to corrosive sea water. In combination with simultaneously occurring strong tribological load, this leads to a tribocorrosive load spectrum.

Goal of this thesis is the development of an electroplated layer system and its corresponding plating process. With this electroplated layer system, the roller bearing steel 100Cr6 should be protected from the tribocorrosive load of sea water. This thesis covers the layer and process development on a laboratory scale.

First, the theoretical requirements concerning corrosion and wear protection that the plating system needs to meet, in order to withstand the load at hand, will be specified. Based on this, a preselection of potential suitable plating systems will be deduced, which will be analysed in depth in the State of the Art chapter. In the chapter of Design of Experiments the various experimental set-ups and the layer-characterization will be shown. Main focus of the characterization is testing and analysing the tribocorrosive resistance in a specialized test bench. Furthermore, termination criteria for the experimental work will be defined in order to be able to identify promising layer-systems efficiently. The development of each individual layer-system is conducted with an iterative approach under variation of physical and chemical plating parameters. Eventually, the various layer-systems will be compared and assessed on the basis of the criteria at hand.

Nickel-Tungsten- and Nickel-Tin-layers seem to be very promising, as both show high tribocorrosive-resistance in laboratory scale.

---

# Inhalt

<b>Vorwort</b> .....	<b>II</b>
<b>Kurzzinhalt</b> .....	<b>III</b>
<b>Short Summary</b> .....	<b>IV</b>
<b>Inhalt</b> .....	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>XI</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XVI</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Ausgangssituation.....	1
1.2 Problemstellung .....	3
1.3 Zielsetzung und Aufgabenstellung .....	4
1.4 Wissenschaftstheoretische Positionierung und Vorgehensweise .....	5
1.4.1 Systematische Einordnung .....	5
1.4.2 Forschungsmethodologie.....	6
1.4.3 Vorgehensweise.....	10
<b>2 Tribokorrosion</b> .....	<b>13</b>
2.1 Tribologie.....	14
2.1.1 Reibung: Arten und Mechanismen.....	16
2.1.2 Verschleiß: Arten und Mechanismen .....	18
2.2 Korrosion metallischer Werkstoffe.....	20
2.2.1 Thermodynamik und Kinetik von Korrosionsprozessen.....	21
2.2.2 Passivität von Schichten und Metallen.....	23
2.3 Tribokorrosion: Wechselwirkung von Verschleiß und Korrosion .....	25
<b>3 Theoretische Vorauswahl korrosions- und verschleißbeständiger galvanischer Schichten</b> .....	<b>27</b>
3.1 Vorbetrachtung der Anforderungen.....	27



3.1.1	Anforderungen an den Korrosionsschutz .....	28
3.1.2	Anforderungen an den Verschleißschutz .....	29
3.1.3	Anforderung an das Verfahren .....	31
3.2	Korrosions- und verschleißbeständige galvanische Schichten .....	32
<b>4</b>	<b>Grundlagen der galvanischen Legierungsabscheidung .....</b>	<b>35</b>
4.1	Legierungen – Definition und Eigenschaften .....	35
4.2	Elektrochemische Grundlagen .....	37
4.3	Theorie der Legierungsabscheidung .....	39
4.4	Parameter bei der Legierungsabscheidung .....	42
<b>5</b>	<b>Nickellegierungsschichten mit hoher Beständigkeit gegen Korrosion und Verschleiß .....</b>	<b>45</b>
5.1	Nickel-Schichten .....	45
5.2	Nickel-Phosphor-Schichten .....	50
5.3	Nickel-Chrom-Schichten .....	54
5.4	Nickel-Kupfer-Schichten .....	57
5.5	Nickel-Wolfram-Schichten .....	62
5.6	Nickel-Zinn-Schichten .....	68
5.7	Fazit aus dem Stand der Wissenschaft und Technik .....	71
5.7.1	Analyse der Beschichtungsverfahren .....	72
5.7.2	Analyse der Schichteigenschaften .....	73
<b>6</b>	<b>Lösungsansatz und Versuchsplanung .....</b>	<b>77</b>
6.1	Lösungsansatz .....	77
6.2	Versuchsplanung und experimentelle Vorgehensweise .....	79
6.2.1	Versuchsaufbauten .....	79
6.2.2	Parameter und weitere Rahmenbedingungen .....	83
6.2.3	Versuchsplanung .....	84
6.2.4	Versuchsdurchführung .....	86
6.3	Schichtcharakterisierung .....	86
6.4	Definition von Abbruchkriterien .....	90
<b>7</b>	<b>Schichtentwicklung .....</b>	<b>92</b>
7.1	Nickel-Schichten .....	92
7.1.1	Elektrolyte und Parameter .....	92
7.1.2	Schichteigenschaften .....	94

---

7.1.3	Diskussion .....	98
7.2	Nickel-Phosphor-Schichten .....	100
7.2.1	Elektrolyte und Parameter .....	100
7.2.2	Schichteigenschaften .....	102
7.2.3	Diskussion .....	106
7.3	Nickel-Chrom-Schichten .....	107
7.3.1	Elektrolyte und Parameter .....	108
7.3.2	Schichteigenschaften .....	110
7.3.3	Diskussion .....	113
7.4	Nickel-Kupfer-Schichten .....	114
7.4.1	Elektrolyte und Parameter .....	115
7.4.2	Schichteigenschaften .....	116
7.4.3	Diskussion .....	123
7.5	Nickel-Wolfram-Schichten .....	125
7.5.1	Ni-W-Elektrolyte mit Ammoniumchlorid .....	125
7.5.2	Elektrolyte ohne Ammoniumchlorid .....	138
7.5.3	Neutrale Salzsprühnebelprüfung .....	146
7.5.4	Messung der inneren Spannungen .....	148
7.5.5	Diskussion .....	150
7.6	Nickel-Zinn-Schichten .....	153
7.6.1	Elektrolyte und Parameter .....	153
7.6.2	Schichteigenschaften .....	155
7.6.3	Diskussion .....	163
7.7	Vergleich der Schichtsysteme .....	165
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>171</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>177</b>

---

# Abkürzungsverzeichnis

$\Delta$	Längenänderung
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$\mu\text{m}$	Mikrometer
a	Jahr
A	Ampere
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Schichtdicke
$\text{dm}^2$	Quadratdezimeter
DoE	Design of Experiment
ds	Verschleißweg
$dW_V$	Materialverlust bei Reibung
E	Standardelektronenpotential
E	E-Modul
$e^-$	Elektron
$E_{\text{corr}}$	Korrosionspotential
f	Reibzahl/Reibungszahl

F	Belastung bei der Berechnung des Materialverlusts
F	Faraday-Konstante
$F_N$	Normalkraft
$F_R$	Reibkraft/Reibungskraft
g	Gramm
h	Stunde
i	Stromdichte
$i_{\text{corr}}$	Korrosionsstromdichte
l	Liter
m	Masse
M	Molare Masse
Me	Metallisches Element
MIC	Mikrobiell induzierte Korrosion
min	Minute
MPa	Megapascal
n	Stoffmenge
Ni	Nickel
Ni-Cr	Nickel-Chrom
Ni-Cu	Nickel-Kupfer
Ni-P	Nickel-Phosphor

## Abkürzungsverzeichnis

---

Ni-Sn	Nickel-Zinn
Ni-W	Nickel-Wolfram
NSS	neutrale Salzsprühnebelprüfung
p	Pond
PVD	Physical Vapour Deposition
R	allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R <sub>p</sub>	Polarisationswiderstand
s	Sekunde
SVHC	Substances of Very High Concern
T	Temperatur
t	Zeit
TWh	Terawattstunde
Upm	Umdrehung pro Minute
wt. %	Massenprozent
z	Zahl der an einer Reaktion beteiligten Elektronen
δ	Eigenspannung
v	Querkontraktionszahl

---

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Abgrenzung des Untersuchungsbereichs der vorliegenden Arbeit.....	4
Abbildung 1.2:	Zum Verhältnis von Wissenschaften, Angewandten Wissenschaften und Gestaltung nach Kornwachs (Kornwachs 2012, S. 47) .....	6
Abbildung 1.3:	Ablauf Forschungsprozess nach Popper (links) und Einteilung nach Ulrich et al. (rechts) (Popper 2002); (Ulrich <i>et al.</i> 1976, S. 306) .....	7
Abbildung 1.4:	Struktur und Aufbau der Arbeit.....	11
Abbildung 2.1:	Schema eines tribologischen Systems (Deters <i>et al.</i> 2002, S. 6).....	15
Abbildung 2.2:	Verschiedene Arten von Kontaktflächen (Deters 2012, S. 10) .....	16
Abbildung 2.3:	Grundlegende Reibungsmechanismen bei mikroskopischer Betrachtungsweise ( $F_n$ auf nomineller Berührungsfläche, $F_f$ Reibungskraft zwischen Grund- und Gegenkörper, $F_{n,as}$ Normalkraft auf Rauheitskontakt, $\Delta v$ Relativgeschwindigkeit, HV Vickershärte) (Deters 2012, S. 18) .....	17
Abbildung 2.4:	Verschleißverläufe bei wichtigen Mechanismen (schematisch) (Sommer <i>et al.</i> 2010, S. 29).....	19
Abbildung 2.5:	Grundlegende Verschleißmechanismen bei mikroskopischer Betrachtungsweise ( $F_n$ auf nomineller Berührungsfläche, $F_f$ Reibungskraft zwischen Grund- und Gegenkörper, $F_{n,as}$ Normalkraft auf Rauheitskontakt, $\Delta v$ Relativgeschwindigkeit, HV Vickershärte) (Deters 2012, S. 25) .....	20
Abbildung 2.6:	Anodische Polarisationskurve (schematische) mit Bildung eines Passivfilms und dem aktiv/passiv Übergang nach (McCafferty 2010, S. 212) .....	24
Abbildung 4.1:	Verschiebung der Stromdichte-Potential-Kurve von Komponente A durch Komplexierung (Gamburg <i>et al.</i> 2011, S. 210) .....	40

Abbildung 5.1: Variation der Korngrößen mit dem Wolfram-Gehalt in Ni-W-Legierungen abgeschieden bei zwei verschiedenen Temperaturen (75 und 85 °C) (Sriraman <i>et al.</i> 2006, S. 308).....	67
Abbildung 6.1: Iterative Vorgehensweise bei der Schichtentwicklung.....	78
Abbildung 6.2: Versuchsaufbau 800 ml (©Fraunhofer IPA) .....	80
Abbildung 6.3: a) Patentierter Elektrolytprüfstand des Fraunhofer IPA, b) Querschnitt des Profilkörpers, c) D20-Rundstab und Profilkörper (Schmid <i>et al.</i> 2009, S. 2493); (Schmid 2011, S. 504) .....	81
Abbildung 6.4: Gerendertes Modell der Prototypanlage zur vollflächigen Beschichtung von Lagerringen (Schwanzer <i>et al.</i> 2016, S. 20).....	83
Abbildung 6.5: Messstellen des Profilkörpers (links) und des D20-Rundstabs (rechts).....	87
Abbildung 6.6: Messstellen auf dem Profilkörper (links) und auf dem D20-Rundstab (rechts) für die Ermittlung der Legierungszusammensetzung mittels RFA.....	88
Abbildung 7.1: Versuchsreihe Ni-Tr2.xx: Profilkörper a), Querschliff Ni-Tr2.1 b).....	94
Abbildung 7.2: Einfluss der Messposition auf die Härte der Nickel-Schichten.....	95
Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen der Ni-Tr2.1 Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung: 100x).....	96
Abbildung 7.4: Stromdichte-Potential-Kurven von zwei Wiederholungsversuchen aus der Reihe Ni-Tr2.xx.....	97
Abbildung 7.5: Auswertung der Verschleißspur von Versuch Ni-Tr2.1: a) Oberfläche, b) 3D-Darstellung des Höhenprofils mit Schnittebene, c) Linienprofil .....	98
Abbildung 7.6: Probe Ni-P1.1.3 (a) und Querschliff von Probe Ni-P1.1.1 (b).....	102
Abbildung 7.7: Ni-P-Schichtdickenverteilung über den abgewickelten Profilkörperquerschnitt.....	103
Abbildung 7.8: REM-Aufnahmen der Ni-P1.1.3-Schicht vor (a) und nach (b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerungen: a) 1.000x, b) 5.000x) .....	104
Abbildung 7.9: Stromdichte-Potential-Kurve der Probe Ni-P1.1.3 an zwei Messstellen.....	104

---

Abbildung 7.10: Auswertung der Verschleißspur von Versuch Ni-P1.1.3: a) Oberfläche, b) 3D-Darstellung des Höhenprofils mit Schnittebene, c) Linienprofil.....	105
Abbildung 7.11: Versuchsreihe Ni-Cr1.xx: Vorversuche (a), DoE Block 1 (b).....	110
Abbildung 7.12: Einfluss der Stromdichte auf die Legierungszusammensetzung von Ni-Cr-Schichten .....	111
Abbildung 7.13: Einfluss der Stromdichte auf die Härte von Ni-Cr-Schichten .....	112
Abbildung 7.14: Stromdichte-Potential-Kurve der Ni-Cr-Schichten .....	113
Abbildung 7.15: a) Versuchsreihe Ni-Cu1.xx und b) Gruppe 3 aus Versuchsreihe Ni-Cu3.xx (identische Abscheidungsparameter).....	116
Abbildung 7.16: Einfluss von Stromdichte und Drehzahl auf die Legierungszusammensetzung von Ni-Cu-Schichten.....	118
Abbildung 7.17: Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Härte von Ni-Cu-Schichten .....	119
Abbildung 7.18: REM-Aufnahmen der Ni-Cu3.3.1-Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung jeweils 100x) .....	120
Abbildung 7.19: Stromdichte-Potential-Kurve der Ni-Cu-Schichten bei verschiedenen Parametern .....	121
Abbildung 7.20: Reibwertverlauf: Ni-Cu3.2.1 (schwarz), Ni-Cu3.3.1 (rot) .....	122
Abbildung 7.21: Versuchsreihe Ni-W5.xx: 2. Gruppe (a), Querschleif Ni-W5.3.2 (b).....	129
Abbildung 7.22: Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit von Stromdichte, Elektrolytzusammensetzung und Temperatur (5/10/11.xx: 70 °C; 12.xx: 85 °C).....	131
Abbildung 7.23: Einfluss von Stromdichte und organischen Zusätzen auf die Härte von Ni-W ...	132
Abbildung 7.24: Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Härte von Ni-W.....	132
Abbildung 7.25: REM-Aufnahmen der Ni-W3.4.2-Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung: a) 1000x, b) 100x) .....	134
Abbildung 7.26: REM-Aufnahmen der Ni-W5.1.4-Schicht vor (a) und nach (b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung: jeweils 100x) .....	134



Abbildung 7.27: Stromdichte-Potential-Kurve ausgewählter Ni-W-Proben bei gleichzeitiger mechanischer Belastung .....	135
Abbildung 7.28: Auswertung der Verschleißspur von Versuch Ni-W5.1.4: a) Oberfläche, b) 3D-Darstellung des Höhenprofils mit Schnittebene, c) Linienprofil.....	137
Abbildung 7.29: Versuchsreihe Ni-WCG: Makros (a), Querschliff Ni-WCG6.2.1 (b) .....	141
Abbildung 7.30: Versuchsreihe Ni-WCA (a), Ni-WPG (b) .....	142
Abbildung 7.31: Abscheidegeschwindigkeiten in den Versuchsreihen in Abhängigkeit der Komplexbildner. Die starke Zunahme der Abscheidegeschwindigkeit bei Citrat + Ammoniumchlorid ist auf die Zunahme der Nickelkonzentration im Elektrolyt zurückzuführen. ....	143
Abbildung 7.32: Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit der Komplexbildner.....	145
Abbildung 7.33: Einfluss der Legierungszusammensetzung und der Komplexbildner auf die Härte von Ni-W-Schichten .....	146
Abbildung 7.34: Lagerringe nach 1.000 h NSS: links Ni-W bei 0,5 A/dm <sup>2</sup> ; rechts Ni-W/Ni-P Ni-W bei 0,5 A/dm <sup>2</sup> .....	148
Abbildung 7.35: Versuchsreihe Ni-Sn3.xx: Gruppe 3.2.x (a) und Gruppe 3.5.x (b).....	155
Abbildung 7.36: Einfluss von Drehzahl und Netzmittel auf die Legierungszusammensetzung von Ni-Sn-Schichten auf D20-Rundstäben .....	157
Abbildung 7.37: Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung von der Messposition bei Profilkörpern mit Ni-Sn-Schichten.....	157
Abbildung 7.38: Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Härte von Ni-Sn-Schichten .....	158
Abbildung 7.39: REM-Aufnahmen der Ni-Sn3.4.2-Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung jeweils 100x) .....	159
Abbildung 7.40: REM-Aufnahmen der Ni-Sn3.5.2-Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung: a) 100x b) 50x) .....	160
Abbildung 7.41: Stromdichte-Potential-Kurve der Ni-Sn-Schichten bei verschiedenen Parametern .....	161

Abbildung 7.42: Auswertung der Verschleißspur von Versuch Ni-Sn3.4.2: a) Oberfläche, b)  
3D-Darstellung des Höhenprofils mit Schnittebene, c) Linienprofil..... 162

---

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Übersicht wichtiger Anforderungen an die Schichten bezüglich Korrosion, Verschleiß und Verfahren.....	32
Tabelle 4.1:	Elektrochemische Spannungsreihe und Standardpotential einiger ausgewählter Metalle (Metall/Metall-Ionen-Elektrode in wäßriger Lösung bei 25 °C) nach (Strauch 1987, S. 43) .....	37
Tabelle 5.1:	Übersicht einiger wichtiger Schichteigenschaften der analysierten Schichtsysteme .....	75
Tabelle 5.2:	Vor- und Nachteile der im Stand der Wissenschaft und Technik diskutierten Schichtsysteme in Bezug auf die definierten Anforderungen, Verfügbarkeit und Kenntnisstand zum Tribokorrosionsverhalten.....	76
Tabelle 6.1:	Chemische Zusammensetzung St52 aus (Deutsches Institut für Normung) und 100Cr6 aus (Wegst <i>et al.</i> 2010, S. 40) in wt.% .....	85
Tabelle 6.2:	Übersicht über die Parameter der Tribokorrosionsuntersuchung .....	89
Tabelle 7.1:	Elektrolytzusammensetzung Nickel .....	93
Tabelle 7.2:	Versuchsparameter Abscheidung Ni-Schichten .....	93
Tabelle 7.3:	Elektrolytzusammensetzung Ni-P ENfinity® ENERGY Fa. Enthone.....	101
Tabelle 7.4:	Versuchsparameter Abscheidung Ni-P-Schichten nach Herstellerangaben.....	101
Tabelle 7.5:	Elektrolytzusammensetzung Ni-Cr nach Lin et al. (vgl. Kapitel 5.2) .....	108
Tabelle 7.6:	Versuchsparameter Abscheidung Ni-Cr-Schichten.....	109
Tabelle 7.7:	Elektrolytzusammensetzung Nickel-Kupfer nach Pellicer et al. (vgl. Kapitel 5.4) .....	115
Tabelle 7.8:	Versuchsparameter Abscheidung Ni-Cu-Schichten .....	115

Tabelle 7.9:	Elektrolytzusammensetzung Ni-W nach Fritz und Wagramjan (vgl. Kapitel 5.5) .....	126
Tabelle 7.10:	Versuchsparameter Abscheidung Ni-W-Schichten .....	128
Tabelle 7.11:	Ergebnisse der potentiodynamischen Polarisierung ausgewählter Ni-W-Proben .....	136
Tabelle 7.12:	Elektrolytzusammensetzung Ni-W ohne Ammoniumchlorid .....	140
Tabelle 7.13:	Versuchsparameter Abscheidung Ni-W-Schichten ohne Ammoniumchlorid.....	140
Tabelle 7.14:	Elektrolytzusammensetzung Ni-Sn in Anlehnung an Jalota (vgl. Kapitel 5.6)...	154
Tabelle 7.15:	Versuchsparameter Abscheidung Ni-Sn-Schichten.....	155
Tabelle 7.16:	Ergebnisse der Potentiodynamischen Polarisierung .....	161
Tabelle 7.17:	Vergleich des Erfüllungsgrads der gestellten Anforderungen.....	166



---

# 1 Einleitung

Die steigende weltweite Energienachfrage steht den Bestrebungen gegenüber, den Ausstoß von CO<sub>2</sub> massiv zu reduzieren. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es notwendig, die Verwendung von fossilen Energieträgern drastisch zu reduzieren. Dies kann nachhaltig nur mit dem effizienten Ausbau von erneuerbaren Energien und der Steigerung der Energieeffizienz gelingen (Bauernhansl 2014).

Wasserkraft liefert im Vergleich zur Wind- und Sonnenenergie wesentlich gleichmäßiger und besser vorhersehbar Energie und deckt derzeit ca. 16,6 % des elektrischen Energiebedarfs. Damit ist Wasserkraft aktuell die wichtigste erneuerbare Energiequelle. In einigen Ländern beträgt ihr Anteil mehr als 90 % der gesamten Stromerzeugung (REN21 2015, S. 28–33); (IHA 2015, S. 23–69). Jedoch ist bspw. in Westeuropa das Potential zur Nutzung von Flusswasserkraftwerken nahezu ausgeschöpft und ökologisch nicht weiter vertretbar (IHA 2015, S. 50–55); (Graßl et al. 2003, S. 56–60).

Das Meer hingegen bietet noch ein enormes, weitgehend ungenutztes Energiepotential, das in Form von Strömungs-, Wellen- und Gezeitenenergie zur Verfügung steht. Dem theoretisch nutzbaren Potential von weltweit 20.000 - 92.000 TWh/a (Esteban et al. 2012, S. 129) steht allerdings ein wesentlich kleineres technisch nutzbares Potential gegenüber – in Europa beträgt dieses ca. 280 TWh/a (Esteban et al. 2012, S. 129). Dies entspricht einem nicht unwesentlichen Anteil von ca. 9 % der europäischen Nettostromerzeugung von 3.103 TWh/a in 2013 (Eurostat 2015).

In Deutschland ist das Potential zur Nutzung von Meeresenergie, im Gegensatz zur Nutzung von Offshore-Windenergie, gering. Die deutsche Industrie hat jedoch im Bereich der Material- und Anlagentechnik die Möglichkeit, am Wachstum der Meeresenergienutzung zu partizipieren (Bömer et al. 2010, S. I–VIII).

## 1.1 Ausgangssituation

Im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energieformen wie der Sonnen- oder Windenergie, liegt die Entwicklung der Technik zur Nutzung von Meeresenergie noch deutlich zurück. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Erzeugungskosten für eine Energiegewinnung aus dem Meer, im Vergleich zu Solar- oder Windenergieanlagen, aufgrund hoher Investitions- und Betriebskosten,

noch wesentlich höher sind. Besonders hohe Kosten entstehen in diesem Bereich auch im Fall von Ersatzinvestitionen, wenn Anlagen im Laufe der geplanten Lebensdauer beschädigt werden oder ausfallen (Astariz et al. 2015, S. 404); (Wood et al. 2010, S. 4811).

Die Einsatzbedingungen in maritimen Umgebungen stellen eine besondere Herausforderung für die Technik dar, die komplexe Lösungen erfordern. Um einen wirtschaftlichen Ausbau der Meeresenergienutzung voranzutreiben, bedarf es daher der Entwicklung von effizienten und vor allem langlebigen Anlagen (Uihlein et al. 2016, S. 1077); (Blaabjerg et al. 2014, S. 32); (Bahaj et al. 2003, S. 2207). Eine zentrale Komponente bei der Umwandlung von Meeresenergie in elektrische Energie sind Wälzlagerungen, die eine große Bedeutung bei der Energiegewinnung besitzen. Im Offshorebereich sind diese Maschinenelemente durch die maritime Umgebung hohen korrosiven Belastungen und durch die hohen Kräfte, die an den Rotoren oder Turbinen wirken, hohen tribologischen Belastungen ausgesetzt (Wood et al. 2010, S. 4816); (Bahaj et al. 2003, S. 2208–2209); (Schaeffler 2016).

Die typischen Lagerwerkstoffe wie der Wälzlagerstahl 100Cr6 (1.3505) sind in der Regel nicht korrosionsbeständig. Nach dem Stand der Technik werden daher Wälzlager in korrosiven Umgebungen, wie sie im Offshorebereich vorliegen, hermetisch gekapselt (Mueller et al. 2005, S. 230–232); (Schaeffler 2016). Zum einen, um die Lagerwerkstoffe vor Korrosion zu schützen und zum anderen, um durch den Einsatz von Schmierstoffen die tribologischen Belastungen zu reduzieren (Bahaj et al. 2003, S. 2208).

Die hermetische Kapselung bringt zwei entscheidende Nachteile mit sich: Um das Innere des Lagers vor Korrosion zu schützen, muss die Dichtung mit hohem Druck angepresst werden. Es entstehen hohe Reibungsverluste von bis zu 30 % (Schaeffler 2016), die einen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad und die Wirtschaftlichkeit der Meeresenergieanlagen haben. Des Weiteren verschleiben diese Dichtungen durch die hohen Pressungen und müssen daher gewartet werden, was wiederum zu höheren Betriebskosten führt (Mueller et al. 2005, S. 229). Durch den Ersatz von gekapselten Wälzlagern durch mediengeschmierte Wälzlager könnten die hohen Reibungsverluste und der Wartungsaufwand deutlich reduziert werden, was die Kosten für die Erzeugung von Meeresenergie deutlich senken würde. Bei mediengeschmierten Lagern handelt es sich um Lager, die vom Umgebungsmedium wie Luft oder Meerwasser frei umspült werden; Schmiermittel kommen nicht zum Einsatz.

## 1.2 Problemstellung

Durch den Verzicht auf eine hermetische Kapselung der Lagerungen ergeben sich zwei wesentliche Veränderungen des Tribosystems: (1) Die Lager werden dem direkten Kontakt zum Meerwasser ausgesetzt, wodurch eine starke korrosive Belastung entsteht, denen die meisten Lagerstähle nicht widerstehen können. Mit einer durchschnittlichen Konzentration von 3 % hat das Meer einen Natriumchloridgehalt, der bei Eisen die höchsten Korrosionsraten in Natriumchloridlösungen verursacht (Groysman 2010, S. 42–43). Diese können in der Nordsee bei niedriglegierten Stählen am Meeresboden ca. 20  $\mu\text{m/a}$  und in der Niedrigwasserzone im Mittel 210  $\mu\text{m/a}$  betragen (Grote et al. 2005, S. E 100). Hinzu kommt, dass im Meer nur ein Teil der Korrosion durch die darin enthaltenen Salze verursacht wird. Ein nicht unwesentlicher Teil wird durch biologischen Bewuchs und mikrobiell induzierte Korrosion (MIC) hervorgerufen, die die Korrosionsraten stark beschleunigen können (Belkaid et al. 2011, S. 536). (2) Gleichzeitig ersetzt das korrosive Meerwasser den Schmierstoff als Zwischenstoff, der im Lager nicht nur dem Korrosionsschutz dient, sondern die tribologische Belastung zwischen den Komponenten der Lagerungen verringert. Die Oberflächen der Lager im Laufbahnbereich werden damit wesentlich stärker belastet.

Da korrosive und tribologische Belastungen gleichzeitig stattfinden, entsteht ein tribokorrosives Beanspruchungskollektiv, bei dem die beiden Einzelbelastungen Korrosion und Verschleiß sich gegenseitig beeinflussen, wodurch meist größere Verluste entstehen als in der einfachen Addition der beiden Einzelbelastungen (Wood 2007, S. 5504).

Um ungekapselte Lager einsetzen zu können, müssen diese vor den extremen Belastungen geschützt werden. Ein Lösungsansatz sind galvanisch abgeschiedene Metallschichten, die eine weitere Verwendung der etablierten, günstigen Lagerstähle ermöglichen. Sie schützen an der Stelle, an der die Belastung stattfindet, und sind damit meist wirtschaftlicher als beständige Vollmaterialien (Ilchner et al. 2010, S. 192). Nach dem Stand der Technik werden bspw. Hartchromschichten zum Schutz vor Verschleiß oder Nickel-Phosphor-Schichten zum Schutz vor Korrosion eingesetzt. Bei Wälzlagerungen werden aktuell keine dicken galvanischen Schichten im Laufbahnbereich genutzt.

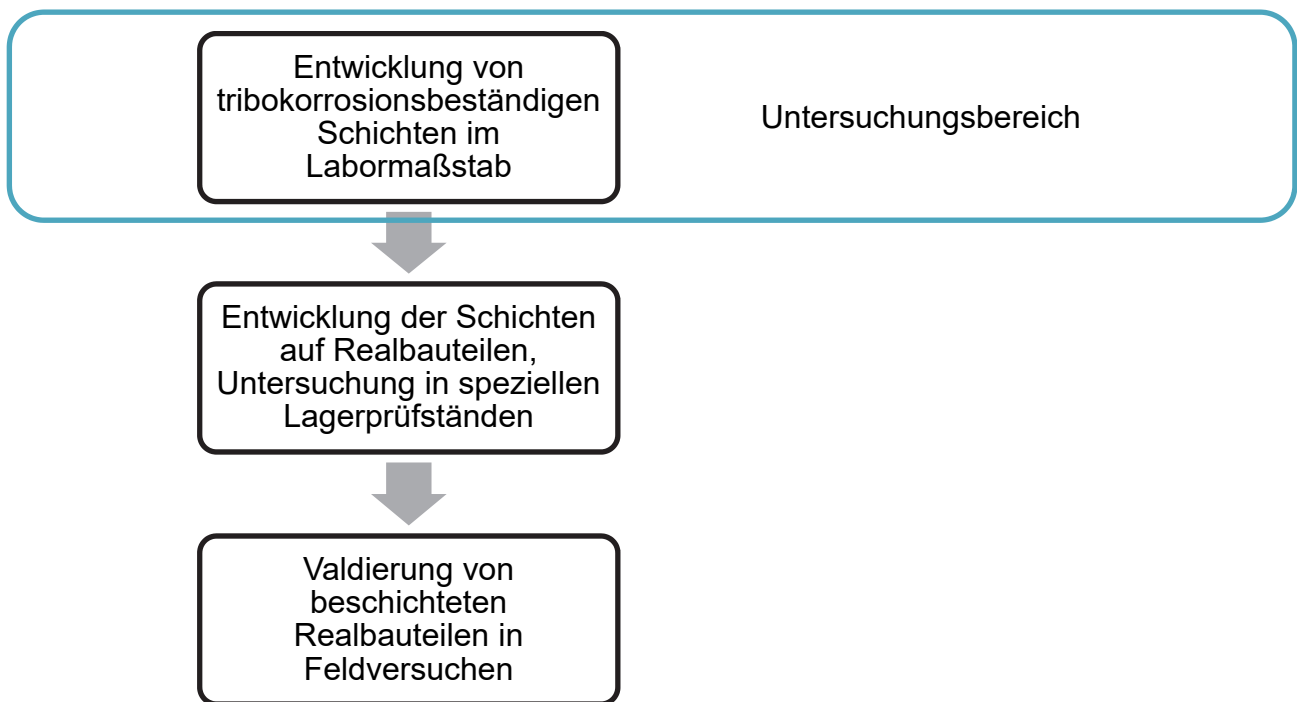
Zum aktuellen Zeitpunkt ist jedoch nicht bekannt, dass galvanische Lagerbeschichtungen zur Verfügung stehen, die Schutz vor dem genannten Beanspruchungskollektiv bieten können. Weiterhin sind nur wenige Schichtsysteme verfügbar, die unter tribokorrosiver Belastung im Meerwasser eingesetzt werden. Zu nennen ist hier bspw. das Schichtsystem NiL35<sup>®</sup> der Fa. MTV Metallveredlung, das aus einer Nickel-Zinn-Schichtung und einer Zwischenschicht aus Bronze besteht (MTV 2015b).



### 1.3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein galvanisch abzuschcheidendes Schichtsystem und das entsprechende Beschichtungsverfahren zu entwickeln, das den Lagerstahl 100Cr6 vor starker tribokorrosiver Belastung schützt, wie sie bei meerwassergeschmierten Lagern auftreten.

Da keine galvanischen Lagerbeschichtungen, nur wenige galvanische Beschichtungen für den Schutz vor starker tribokorrosiver Belastung und die Tribokorrosion selbst wenig bekannt und untersucht sind, sollen anhand der Literatur Anforderungen analysiert und aufgestellt werden, die Schichten bei tribokorrosiver Belastung erfüllen müssen. Auf Basis dieser Anforderungen soll eine theoretische Vorauswahl von potentiell geeigneten Schichtsystemen getroffen werden. Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden diese Schichten hinsichtlich ihrer Schichteigenschaften untersucht, optimiert und bewertet. Für die Beschichtungsverfahren werden die optimalen Elektrolytzusammensetzungen und Abscheidungsparameter entwickelt.



**Abbildung 1.1:** Abgrenzung des Untersuchungsbereichs der vorliegenden Arbeit

Den Kern der Arbeit stellt die Untersuchung der tribokorrosiven Belastung mit einem speziellen Teststand für tribologische Untersuchungen dar, bei dem die zu entwickelnden Schichten künstlichem Meerwasser ausgesetzt werden. Als Ergebnis dieser Arbeit soll am Ende mindestens ein Schichtsystem sowie das zur Abscheidung notwendige Verfahren vorliegen, das die gestellten An-

forderungen im Labormaßstab erfüllt und anschließend in weiterführenden Arbeiten auf realen Bauteilen untersucht werden kann (vgl. Abbildung 1.1).

Die Zielsetzung lässt sich in folgender Forschungsfrage formulieren:

Mit welchem galvanisch abgeschiedenen Schichtsystem kann der unbeständige Lagerstahl 100Cr6 vor starker tribokorrosiver Belastung in künstlichem Meerwasser geschützt werden und mit welchem Verfahren lässt sich dieses Schichtsystem abscheiden?

Ergänzend zur Forschungsfrage sei angemerkt, dass neben der Schicht- und Verfahrensentwicklung eine Prototypanlage zur nahtlosen Lagerbeschichtung entwickelt wurde, die Gegenstand einer in der Entstehung befindlichen Dissertationsschrift ist.

## **1.4 Wissenschaftstheoretische Positionierung und Vorgehensweise**

### **1.4.1 Systematische Einordnung**

Wissenschaften unterscheiden sich von Nicht-Wissenschaften vor allem durch ein kritisches Bewusstsein im Umgang mit der Richtigkeit von getroffenen Aussagen. Dabei ist festzuhalten, dass die Wissenschaft als solche keine festgelegte Erscheinung darstellt, sondern vielmehr im Kontext des soziokulturellen Umfelds betrachtet werden muss (Ulrich et al. 1976, S. 305). Die vorliegende Arbeit lässt sich den Realwissenschaften zuordnen, die sich nach Ulrich et al. mit empirisch wahrnehmbaren Phänomenen beschäftigt. Die Realwissenschaften können weiter in die Grundlagenwissenschaften (z.B. Naturwissenschaften) und in die angewandten Wissenschaften (z.B. Ingenieurwissenschaften, Betriebswirtschaftslehre) unterteilt werden, wobei erstere sich der Erklärung von Wirklichkeitsausschnitten widmet, während letztere sich mit der Gestaltung der Wirklichkeit von sozialen und technischen Systemen beschäftigt (Ulrich et al. 1976, S. 305).



**Abbildung 1.2:** Zum Verhältnis von Wissenschaften, angewandten Wissenschaften und Gestaltung nach Kornwachs (Kornwachs 2012, S. 47)

Der Einfluss der Grundlagenwissenschaften auf die angewandten Wissenschaften und umgekehrt ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Die Fragestellungen innerhalb einer Disziplin können meist nur mit Hilfe der anderen bearbeitet werden. Vor allem bei der Erklärung und Begründung von technischen Erkenntnissen in den angewandten Wissenschaften leisten die Naturwissenschaften einen wichtigen Beitrag (Kornwachs 2012, S. 46–48).

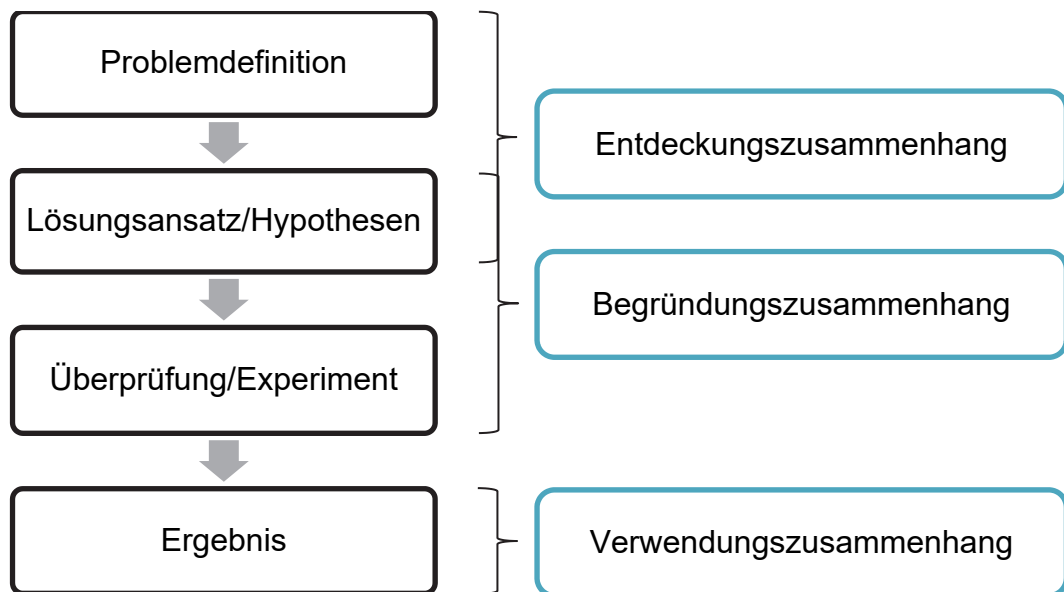
Die vorliegende Arbeit steht im Spannungsfeld der gestalterischen Lösung eines realen Problems und der Erklärung von im Zuge dessen auftretenden Phänomenen. Dabei wird der Lösung des Problems im Zweifel eine größere Bedeutung zugemessen, was mit einer ingenieurwissenschaftlichen, zielorientierten Fokussierung begründet wird. Kornwachs merkt zur Aufgabe der Wissenschaft an, dass sich diese von einer „Kulturleistung zu einer Dienstleistung“ entwickelt hat (Kornwachs 2012, S. 16). Entsprechend ist der Ansatz von Popper zu sehen, dass Wissenschaft nicht aus sich selbst heraus, sondern immer durch Probleme getrieben werden sollte (Popper 2002, S. 98).

Im Folgenden wird eine Forschungsmethodologie besprochen, die sich an Popper orientiert, die aber gleichzeitig eine Kritik an dessen Falsifikationismus berücksichtigt, da es der Wissenschaftsphilosophie bis heute nicht gelungen ist, eine allgemeingültige Methode zu entwerfen, mit der Wissen erschaffen werden kann (Truran 2013, S. 8). Die Wissenschaftstheorie kann jedoch den Wissenschaftlern eine Anleitung und Inspiration sein, sich stetig zu verbessern und zu erklären was es bedeutet, „wissenschaftlich“ zu handeln (Truran 2013, S. 9).

## 1.4.2 Forschungsmethodologie

In Abbildung 1.3 ist der Ablauf eines Forschungsprozess nach Popper (links) dargestellt (Popper 2002), rechts in der Abbildung erfolgt die Zuordnung der Schritte nach den von Ulrich et al. für die

angewandte Forschung vorgeschlagenen Phasen *Entdeckungszusammenhang*, *Begründungszusammenhang* und *Verwendungszusammenhang* (Ulrich et al. 1976, S. 306).



**Abbildung 1.3:** Ablauf Forschungsprozess nach Popper (links) und Einteilung nach Ulrich et al. (rechts) (Popper 2002); (Ulrich et al. 1976, S. 306)

Der *Entdeckungszusammenhang* beschreibt den Ausgangspunkt eines Forschungsprozesses und lässt sich im Bereich der Wissenschaftspsychologie ansiedeln. Hier werden die Grundlagen für einen erfolgreichen Forschungsprozess gelegt, in dem der Gegenstandsbereich, die konkrete Problemstellung, verschiedene Annahmen und Grundbegriffe sowie erste Arbeitshypothesen überdacht werden (Ulrich et al. 1976, S. 306).

Die Auswahl der Methoden zur kritischen Überprüfung der aufgestellten Hypothesen ist Gegenstand des *Begründungszusammenhangs*. Hier wird der Weg festgelegt, wie geforscht werden soll (Ulrich et al. 1976, S. 306). In dieser Arbeit wird das von Popper vorgeschlagene hypothetisch-deduktive Modell des kritischen Rationalismus verfolgt (Popper 2002); (Truran 2013, S. 58). Dazu werden, wie bereits angeführt, einige Ergänzungen vorgenommen, da der Ansatz Grenzen aufweist, die ein freies wissenschaftliches Arbeiten erschweren (Chalmers 2007, S. 74).

Der *Verwendungszusammenhang* beschreibt den Nutzen der Arbeit (Ulrich et al. 1976, S. 306).

## Entdeckungszusammenhang

Nach Popper sollte sich Wissenschaft mit Problemen beschäftigen und Lösungen zu diesen anbieten (Popper 2002, S. 98). In der Praxis der angewandten Forschung sind diese meist durch Forschungsvorhaben vorgegeben, in denen sich der Forscher eines Teilproblems annimmt (Truran 2013, S. 18).

Im Falle dieser Arbeit ist die Problemstellung aus dem Gesamtziel des vom BMWi geförderten Projekts POSEIDON „Energieeffizienz durch Standzeiterhöhung von Lagern unter tribokorrosiven Betriebsbedingungen“ abgeleitet. In diesem Projekt sollten von einem interdisziplinären Konsortium sowohl neuartige Lagerwerkstoffe als auch Beschichtungen für herkömmliche Lagerwerkstoffe wie 100Cr6 entwickelt werden, die einen Einsatz von mediengeschmierten Wälzlagern in Meerwasser ermöglichen sollten. An der Werkstoffentwicklung arbeiteten die Ruhr-Universität-Bochum, die Energietechnik Essen GmbH und die Deutsche Edelstahlwerke GmbH. Im Bereich Beschichtungstechnik beschäftigten sich das Stiftung Institut für Werkstofftechnik mit der Entwicklung von PVD-Schichten sowie das Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung mit hochbeständigen elektrochemisch abgeschiedenen Schichten. Die Schaeffler Technologies AG & Co. KG entwickelte in beiden Gebieten und stellte zudem die Wälzlager-Demonstratoren (Schaeffler 2016). Die vorliegende Promotion ist aus den Arbeiten im Bereich der galvanischen Schicht- und Verfahrensentwicklung am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung entstanden.

Nach dem von Kuhn vorgeschlagenen Ansatz bewegen wir uns in sogenannten Paradigmen, die eine Vielzahl von Theorien, Annahmen und Gesetze darstellen, auf deren Basis im jeweiligen Gebiet wissenschaftlich gearbeitet werden kann. In diesen Paradigmen gilt es eine Vielzahl von Rätseln, also Problemen, zu lösen. Dieses Rätsellösen bezeichnet Kuhn als Normalwissenschaften. In seinen Ansätzen zur Problemlösung ist der Forscher vom Paradigma geprägt. Können mit Hilfe der gültigen Theorien und Annahmen die Probleme nicht mehr ausreichend gelöst werden, so kann ein Paradigmenwechsel erfolgen, der durch neue Theorien und Annahmen eine bessere Erklärung der Realität ermöglicht. Allerdings glückt nur den wenigsten Forschern tatsächlich eine bahnbrechende Entdeckung, die dann zu einem Paradigmenwechsel führt (Chalmers 2007, S. 89–93); (Truran 2013, S. 21); (Truran 2013, S. 41). Die vorliegende Arbeit ist im Bereich der Normalwissenschaften angesiedelt, da die Aufgabenstellung das Lösen einer konkreten Problemstellung auf Basis der bekannten Regeln und Theorien beinhaltet. Das Wissen innerhalb des bestehenden Paradigmas soll vertieft und nicht grundsätzlich neue Theorien und Annahmen erschaffen werden.

### **Begründungszusammenhang**

Der hier verfolgte Ansatz des Erkenntnisgewinns folgt dem hypothetisch-deduktiven Modell von Popper. Dies bedeutet, dass zur Lösung des Problems Ansätze (Hypothesen) erarbeitet werden, die durch Experimente kritisch überprüft werden können (Truran 2013, S. 28). Nach Popper geht in Forschungsprozessen eine Hypothese einem Experiment immer voraus (Popper 2002); (Truran 2013, S. 35). Den Ansatz von Carnap, induktiv von Einzelbeobachtungen auf allgemeingültige Sätze zu schließen, lehnt er aus logischen Gründen ab. Poppers kritischer Rationalismus beschreibt für den Erkenntnisgewinn eine streng logische Vorgehensweise. Nach dem Aufstellen von Hypothesen, bei dem auf die Falsifizierbarkeit der Aussage geachtet werden muss, erfolgt in Poppers Augen die empirische Überprüfung durch ein geeignetes Experiment, das die Aussage entweder bestätigt oder widerlegt. Entscheidend für den Ansatz ist, dass eine Hypothese niemals endgültig verifiziert werden kann, da aufgrund des bekannten Induktionsproblems ein Beweis durch Induktion nicht möglich ist. Im Falle der Falsifikation einer Hypothese muss diese entweder verbessert oder durch eine geeignetere ersetzt werden. Die logische Begründung Poppers lautet, dass eine Hypothese nicht bewiesen, aber mit Hilfe der Beobachtungen deduktiv überprüft werden kann. So lange eine Hypothese nicht falsifiziert wird, hat sie allgemeinen Bestand (Popper 2002).

Während Popper annimmt, dass eine Hypothese niemals verifiziert werden kann, kommen die Kritiker des kritischen Rationalismus zu dem Ergebnis, dass eine Hypothese auch nicht endgültig falsifiziert werden kann, da neben der Hypothese eine Vielzahl von Hilfhypothesen und Annahmen nötig sind und im Falle einer Falsifikation nicht zweifelsfrei ermittelt werden kann, aufgrund welcher Annahme oder Hypothese eine Zurückweisung der Voraussage erfolgte (Chalmers 2007, S. 74). Dieser Kritik widmete sich Lakatos, der in seinen Forschungsprogrammen unterschiedliche Kategorien von Hypothesen bildete. Den so genannten harten Kern bilden Theorien, die auch im Falle einer Falsifikation zunächst Bestand haben. Damit wird verhindert, dass vielversprechende Ansätze frühzeitig verworfen werden (Chalmers 2007, S. 107–120). Diese Aufweichung der streng logischen Vorgehensweise von Popper zeigt eines der Grundprobleme der Wissenschaftstheorie: Wissenschaft kommt in vielen Fällen nicht durch rein logische Methoden zu Erkenntnis. Häufig ist es das Bauchgefühl und die Überzeugung des Wissenschaftlers, die zur Durchsetzung einer Theorie führt. Dieser Überzeugung war auch Feyerabend, der den Ausspruch „anything goes“ prägte und eine wissenschaftliche Methode zum Erkenntnisgewinn ablehnte (Chalmers 2007, S. 122).

Aus Sicht des Autors ist unter Berücksichtigung dieser Ergänzungen ein Vorgehen nach Popper zielführend, da zum einen die Entstehung von Hypothesen als kreativer Prozess ohne methodische Vorgaben sehr gut umschrieben wird, und zum anderen lässt sich der iterative Prozess der Hypothesenbildung und der deduktiven, empirischen Überprüfung sehr gut auf diese Arbeit abbilden. Des Weiteren lässt sich das Vorgehen des kritischen Überprüfens auch sehr gut auf die Experimente und deren Auswertung übertragen, da die Beobachtung selbst nicht frei von Fehlern ist. Es ist stets zu beachten, dass die ausgewählten Mittel zur Beobachtung ebenfalls falsifizierbar sein müssen (Truran 2013, S. 43); (Truran 2013, S. 45).

### **Verwendungszusammenhang**

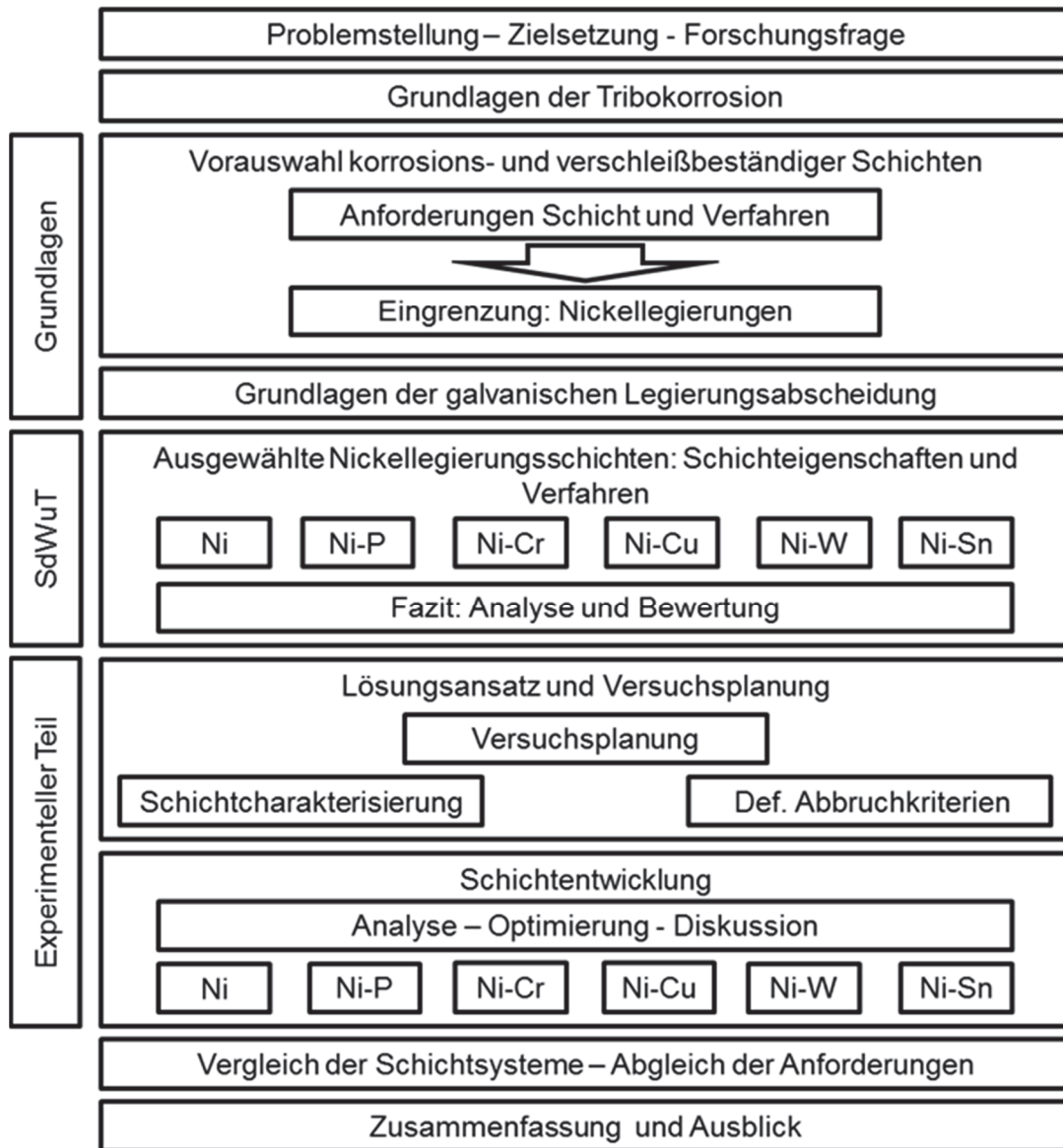
Der Verwendungszusammenhang beschäftigt sich mit der wissenschaftspolitischen Fragestellung nach dem Nutzen von wissenschaftlichen Arbeiten (Ulrich et al. 1976, S. 306–307). In Anbetracht der Vielzahl von wissenschaftlichen Aktivitäten und begrenzter Fördermittel hat diese Frage eine hohe Bedeutung. Die in dieser Arbeit angestrebten Ziele und die dazu erforderlichen Tätigkeiten tragen in zweierlei Hinsicht zum gesellschaftlichen Nutzen bei. Zum einen wird bei Erreichen der Zielsetzung ein wichtiger Grundstein gelegt, Meeresenergie kostengünstiger zu nutzen und damit deren Ausbau voranzutreiben. Zum anderen können die Ergebnisse auf andere Bereiche des Korrosions- und Verschleißschutzes übertragen werden, wo ein immenser Bedarf an wirtschaftlichen Lösungen besteht. Die jährlichen Kosten, die durch Korrosion entstehen, betragen noch immer rund 3 % der weltweiten Bruttoinlandsprodukte (Hays 2007).

### **1.4.3 Vorgehensweise**

Nach dem Stand der Wissenschaft und Technik gibt es keine galvanischen Schichten, mit denen Wälzlager vor tribokorrosiven Belastungen in Meerwasser geschützt werden können. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung solcher Schichten im Labormaßstab.

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen der Tribokorrosion analysiert, um das Beanspruchungskollektiv verstehen zu können. Zu dieser Betrachtung gehört auch die Besprechung der beiden Einzeldisziplinen Korrosion und Tribologie. Darauf aufbauend werden in Kapitel 3 zunächst Anforderungen definiert, die eine galvanische Schicht erfüllen muss, um den unbeständigen Werkstoff 100Cr6 vor der tribokorrosiven Belastung schützen zu können. Anschließend wird eine Vorauswahl von potentiell geeigneten Schichtsystemen aus der Literatur getroffen, die dort als korrosions- und/oder verschleißbeständig beschrieben werden. Um die Abscheidung der ausgewählten

Nickel-Legierungsschichten verstehen und gezielt entwickeln zu können, werden in Kapitel 4 die Grundlagen der Legierungsabscheidung aufgearbeitet. Hier werden wichtige Mechanismen diskutiert, die einen Einfluss auf die Legierungszusammensetzung und damit auf die Schichteigenschaften haben.



SdWuT: Stand der Wissenschaft und Technik

**Abbildung 1.4:** Struktur und Aufbau der Arbeit

Der Stand der Wissenschaft und Technik der vorausgewählten Nickel-Legierungsschichten wird in Kapitel 5 vorgestellt. Dabei werden zum einen die Schichteigenschaften analysiert und zum anderen die verschiedenen Abscheidungsverfahren für die jeweiligen Schichtsysteme angeführt.



In Kapitel 6 wird der experimentelle Lösungsansatz und die entsprechende Versuchsplanung vorgestellt. Darüber hinaus werden die verschiedenen Versuchsaufbauten eingeführt, die Methoden zur Schichtcharakterisierung definiert sowie Abbruchkriterien für den Stopp der Entwicklung einzelner Schichtsysteme festgelegt, die dazu dienen sollen, die Arbeiten auf die am besten geeigneten Schichtsysteme zu fokussieren.

Die experimentellen Entwicklungsarbeiten erfolgen in Kapitel 7. Hier werden, aufbauend auf den Angaben aus der Literatur, die Schichtsysteme zunächst auf ihre grundsätzliche Abscheidbarkeit untersucht. Anschließend werden in einer iterativen Vorgehensweise die Schichten nach individuellem Bedarf gezielt optimiert, um dem vorliegenden tribokorrosiven Beanspruchungskollektiv widerstehen zu können. Am Ende des Kapitels werden die entwickelten Schichtsysteme miteinander verglichen und überprüft, ob sie die gestellten Anforderungen erfüllen können.

In Kapitel 8 werden die Informationen aus den Grundlagenkapiteln, dem Stand der Wissenschaft und Technik der ausgewählten verschleiß- und/oder korrosionsbeständigen galvanischen Nickel-Legierungsschichten und die Ergebnisse aus den experimentellen Entwicklungen zusammengefasst. Des Weiteren werden offene Fragestellungen angesprochen und ein Ausblick für Anknüpfungspunkte an diese Arbeit gegeben.

---

## 2 Tribokorrosion

“Tribocorrosion can be defined as an irreversible transformation of a material resulting from simultaneous physico-chemical and mechanical surface interactions occurring in a tribological contact.” (Landolt et al. 2001, S. 3913)

Bei der Untersuchung der Tribokorrosion handelt es sich um den Wissenschaftsbereich, der sich mit dem gleichzeitigen Verschleiß durch mechanische Belastung und chemischer oder elektrochemischer Korrosion von Oberflächen beschäftigt. Als Term lässt sich die Tribokorrosion folgendermaßen ausdrücken:

Tribokorrosion = mechanischer Verschleißprozess + elektrochemische und/oder chemische Reaktion (Wood 2007, S. 5503)

Dabei setzt sich die Tribokorrosion inhaltlich aus den beiden für sich selbst stehenden Wissenschaftsbereichen Tribologie und Korrosion zusammen und erhält bei der Auswahl von neuen Materialien und deren Anwendungen eine immer größere Bedeutung. Gerade die Wechselwirkungen zwischen Korrosion und Tribologie führen zu Effekten, die durch die getrennte Betrachtung der beiden Themengebiete nicht zu beobachten sind. Ein typisches Beispiel für die Wichtigkeit der gemeinsamen Betrachtung ist die Verschleißbelastung von Edelstahl in einem korrosiven Medium. Edelstahl wird durch die Ausbildung einer beständigen Passivschicht vor Korrosion geschützt (Unter einer Passivschicht wird ein schützender Oberflächenfilm verstanden, der aus Oxiden des Metalls oder den darin enthaltenen Legierungselementen gebildet wird und eine Metallauflösung stark reduziert (Virtanen 2011, S. 12–13)). Wird diese durch eine tribologische Belastung zerstört, findet auf die verletzte Stelle ein umso stärkerer korrosiver Angriff statt (Wood 2010, S. 1007–1009). Besonders gefährlich ist ein Angriff auf das freiliegende Metall dann, wenn nicht genug Sauerstoff für eine Repassivierung, den Wiederaufbau der Passivschicht, vorhanden ist und als Folge Lochfraßkorrosion auftritt, die schnell zum Versagen des Bauteils führen kann (Ilschner et al. 2010, S. 191).

In dieser Arbeit wird unter dem Begriff Tribokorrosion eine gleichzeitige Korrosions- und Gleit-, Reib- oder Rollbeanspruchung verstanden. Exakter formuliert handelt es sich im betrachteten Anwendungsfall, eines dem Meerwasser exponierten Wälzlagers, um eine gleichzeitige Korrosions-

und Wälzbeanspruchung. Im Untersuchungsbereich der vorliegenden Arbeit (vgl. Kapitel 1.3) erfolgt eine vereinfachte Modellierung dieses Beanspruchungskollektivs durch eine Gleit- bzw. Reibbeanspruchung, die mit einer elektrochemischen Korrosionsbeanspruchung in Form einer potentiodynamischen Polarisation überlagert wird. Eine detaillierte Beschreibung mit sämtlichen Parametern erfolgt in Kapitel 6.3.

Formal werden unter dem Überbegriff Tribokorrosion auch die Strömungs- und Erosionskorrosion betrachtet (Wood 2010, S. 1007–1009), die aber beim vorliegenden Beanspruchungskollektiv keine Rolle spielen. Nach der Begriffsdefinition folgt nun eine kurze Einführung in die beiden Teilbereiche Tribologie und Korrosion bevor deren Wechselwirkung besprochen wird.

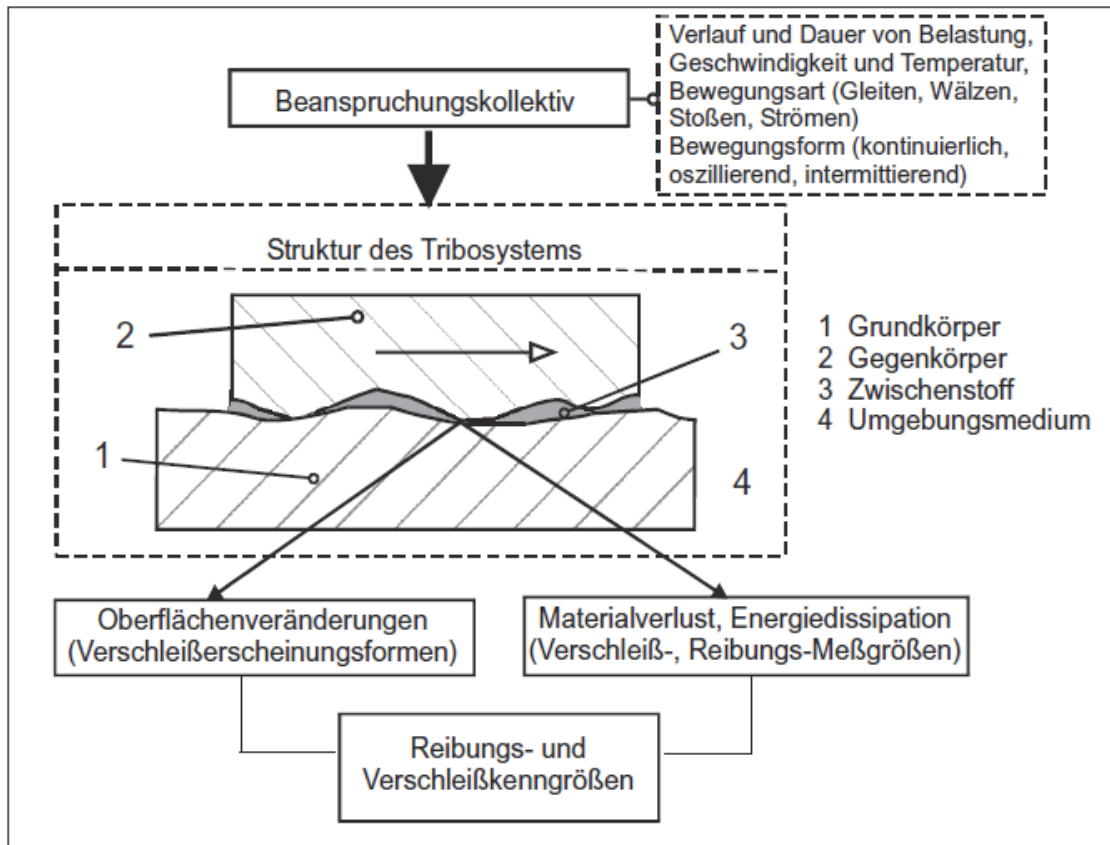
## 2.1 Tribologie

„Tribologie ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein.“ (Deters et al. 2002, S. 3) Die Definition zeigt, wie eng die Wissenschaftsbereiche miteinander verflochten sind. In der Tribologie wird die Tribokorrosion, als die Grenzflächenwechselwirkung von Reibung und Verschleiß mit Flüssigkeiten betrachtet.

In der Tribologie werden Systeme untersucht, deren Aufgabe es ist, Bewegungen zu erzeugen und zu hemmen, Kraft zu übertragen und schlussendlich auch Material abzutragen. Als technische Anwendungen dieser Systemaufgaben lassen sich bspw. Lagerungen zur Bewegungsübertragung, Bremsen zur Bewegungshemmung, Kupplungen zur Kraftübertragung und Werkzeuge zur spanenden Bearbeitung für den Materialabtrag nennen. Die Aufgaben werden erfüllt, indem zwischen den Wirkflächen der beteiligten Bauteile und Komponenten Wechselwirkungen durch Relativbewegungen entstehen. Den Systemen ist dabei gemein, dass durch die Bewegung der Komponenten immer Reibung und ggfs. Verschleiß entsteht (Czichos et al. 2010, S. 8–18).

Im Gegensatz zu Kenngrößen wie der Härte, der Wärmeleitfähigkeit, der Dichte, der Streckgrenze oder dem Gefüge sind Reibung und Verschleiß als Kenngrößen der Tribologie keine werkstoffspezifischen Eigenschaften, sondern immer Systemeigenschaften, die nur durch die Betrachtung des gesamten sogenannten Tribosystems ermittelt werden können (Deters 2012, S. 3). Um Reibung und Verschleiß betrachten zu können, muss zunächst eine Systemgrenze um die beteiligten Bauteile

gezogen werden. Dadurch entsteht ein Tribosystem, das aus der sogenannten Systemstruktur, die die stofflichen Komponenten beinhaltet und aus dem Beanspruchungskollektiv besteht. Dies schließt die Belastung, die Art der Bewegung wie Gleiten, Rollen oder Stoßen und weitere Umweltfaktoren wie bspw. die Temperatur ein. Als Ausgangsgrößen eines Tribosystems werden u.a. die übertragenen Kräfte und Bewegungen betrachtet, während Reibung und Verschleiß die Verlustgrößen des Tribosystems darstellen (Deters et al. 2002, S. 4); (Deters 2012, S. 4).



**Abbildung 2.1:** Schema eines tribologischen Systems (Deters et al. 2002, S. 6)

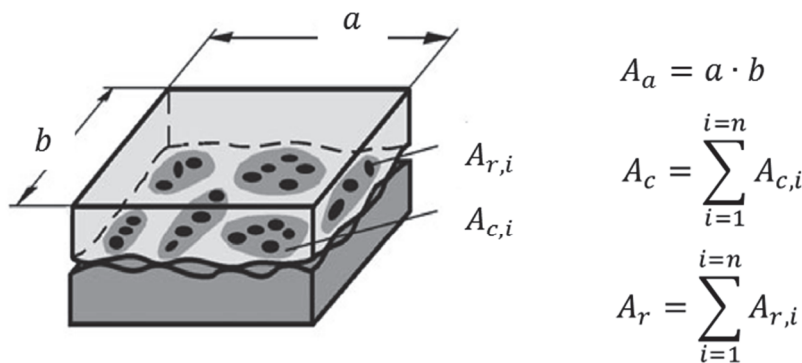
Die Systemstruktur des Tribosystems besteht aus vier Elementen (vgl. Abbildung 2.1): dem Grundkörper (1), dem Gegenkörper (2), dem Zwischenstoff (3) und dem Umgebungsmedium (4). Grundsätzlich kann das Umgebungsmedium dabei entweder gasförmig oder flüssig sein und hat stets einen Einfluss auf die anderen drei Elemente. In besonderen Fällen, wie sie auch in dieser Arbeit betrachtet werden, kann das Umgebungsmedium gleichzeitig der Zwischenstoff sein (Czichos et al. 2010, S. 8–18).

Besonders wichtig bei der Betrachtung von Reib- und Verschleißprozessen sind die Werkstoffeigenschaften der Grund- und Gegenkörper wie Härte, Gefügebau und chemische Zusammensetzung.

zung. Bei der Untersuchung des tribologischen Verhaltens eines Systems wird neben dem Grundkörper immer auch der Gegenkörper betrachtet, da bei der Entstehung von Reibung und Verschleiß die Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten einen große Rolle spielt (Deters 2012, S 7).

### 2.1.1 Reibung: Arten und Mechanismen

Um Reibung zu beschreiben, muss das gesamte Tribosystem und die Wechselwirkung zwischen den sich berührenden Werkstoffen betrachtet werden. Verursacht wird Reibung durch Mechanismen wie Adhäsion, Abrasion und elastische und plastische Vorgänge zwischen den sich berührenden Werkstoffen. Teils ist Reibung gewollt, etwa bei Bremsen, bei denen die genannten Mechanismen zur Erfüllung der Funktion führen. Meist sind die Reibungsvorgänge bei der Übertragung von Bewegung jedoch unerwünscht, denn Reibung führt immer zu Energieverlusten. Der größte Anteil der Energie wird in Wärme umgewandelt, ein wesentlich kleinerer Teil führt zu Gitterdefekten und zu schwingungsinduzierter Geräusentwicklung. Je nach Ausmaß der Belastung führt Reibung auch zu Verschleiß (Sommer et al. 2010, S. 6–14).



$A_a$ : nominelle Kontaktfläche       $A_{c,i}$ : Konturenflächen  
 $A_{r,i}$ : reale Kontaktflächen

**Abbildung 2.2:** Verschiedene Arten von Kontaktflächen (Deters 2012, S. 10)

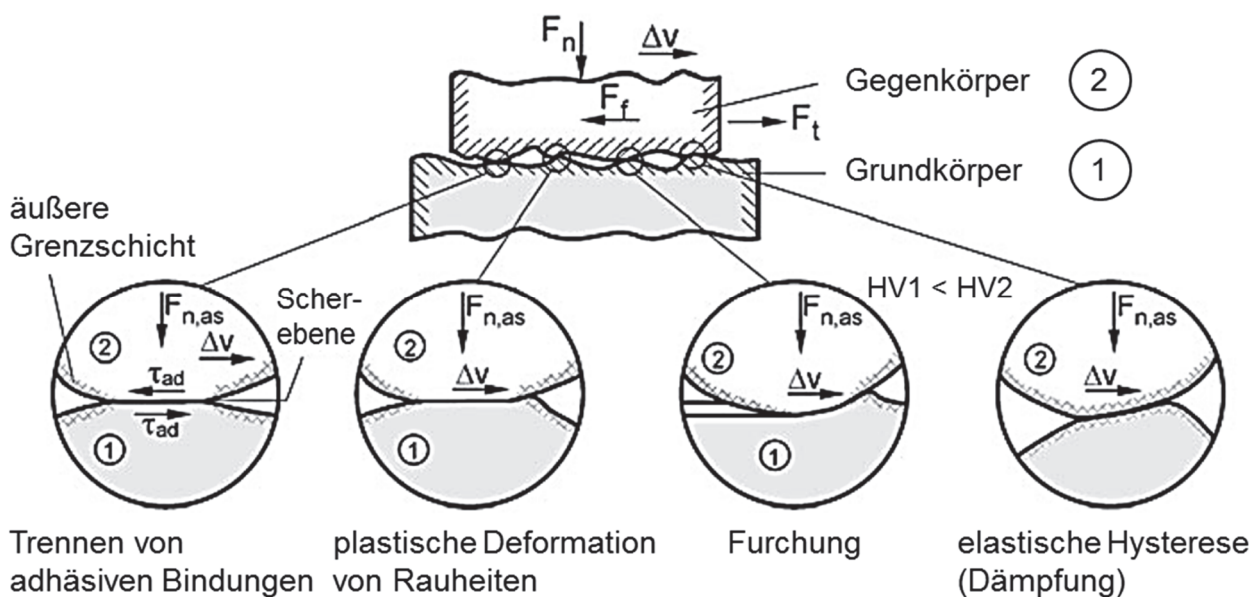
Makroskopisch wird die resultierende Reibung als sogenannter Reibwert  $f$  als Quotient aus Reibkraft und Normalkraft ausgedrückt.

$$f = \frac{F_R}{F_N} \tag{2.1}$$

Tatsächlich ist die Kontaktsituation wesentlich komplexer, da sich in den seltensten Fällen Oberflächen vollständig berühren; vielmehr findet die Berührung an den Rauhsitzen statt (vgl. Abbildung

2.2), die mit zunehmender Belastung deformiert werden und zu einer Vergrößerung der Kontaktflächen beitragen. Im Falle von ungeschmierten Reibkontakten liegen bei Metallen Reibwerte von 0,1 – 1 vor, bei hydrodynamischer Gleitreibung mit Öl als Zwischenstoff kann der Reibwert kleiner 0,01 sein (Sommer et al. 2010, S. 6–14). Dieses Zahlenbeispiel zeigt wie die tribologische Beanspruchung durch den Verzicht auf eine Kapselung der Wälzlagerung und die damit entfallende Öl- bzw. Fettschmierung stark zunimmt.

Zur Beschreibung der Reibung wird diese nach dem Zustand, der Art und den Mechanismen unterschieden. Unter dem Reibungszustand werden die Kontakte zwischen den beteiligten Reibpartnern betrachtet. Dazu gehören u.a. Festkörperreibung, ungeschmierte Reibung oder Flüssigreibung. Werden die Reibungsarten betrachtet, wird zunächst zwischen Haft- und Bewegungsreibung unterschieden, wobei diese sich nochmals in Bewegungsarten wie Gleiten, Rollen und Wälzen unterteilen lassen (Sommer et al. 2010, S. 6–14). In Abbildung 2.3 sind die wichtigsten Mechanismen zur Entstehung von Reibung dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Grundlegende Reibungsmechanismen bei mikroskopischer Betrachtungsweise ( $F_n$  auf nomineller Berührungsfläche,  $F_f$  Reibungskraft zwischen Grund- und Gegenkörper,  $F_{n,as}$  Normalkraft auf Rauheitskontakt,  $\Delta v$  Relativgeschwindigkeit, HV Vickershärte) (Deters 2012, S. 18)

Bei der Trennung von adhäsiven Bindungen werden bei Relativbewegung aufgebaute atomare und molekulare Bindungen unter Energieverlust wieder gelöst. Die plastische Deformation von Rauheiten und die Furchung treten auf, wenn sich Mikroerhebungen von Grund- und Gegenkörper überschneiden und so Reibung verursachen. Bei der elastischen Hysterese handelt es sich um einen Rei-

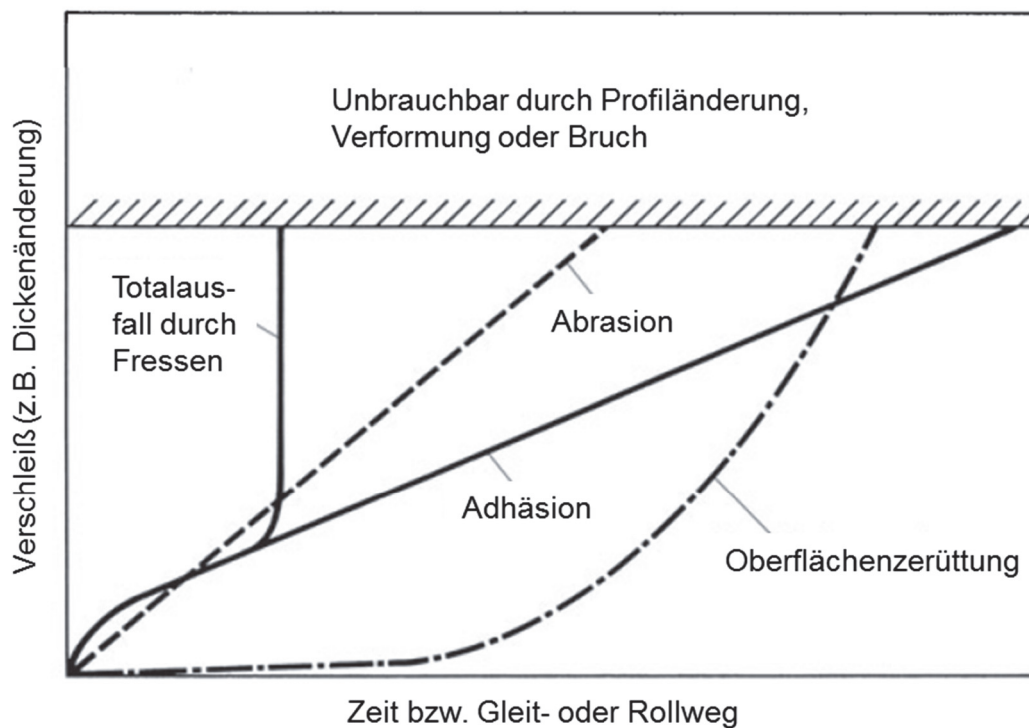
bungsvorgang innerhalb des Gegen- oder Grundkörpers, der eine dämpfende Wirkung besitzt und damit ebenfalls zu Energieverlusten führt (Deters 2012, S. 18).

## 2.1.2 Verschleiß: Arten und Mechanismen

„Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d. h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers.“ (Deters et al. 2002, S. 5)

Verschleiß tritt dann auf, wenn bei der Relativbewegung zwischen Grund- und Gegenkörper der Abstand so klein ist, dass sich beide berühren. Dies ist dann der Fall, wenn die Belastung bei geschmierten Systemen zu groß wird oder in ungeschmierten Tribosystemen. Als Ergebnis des Verschleißvorgangs brechen Verschleißpartikel aus, wird Material von einem Reibpartner auf den anderen übertragen oder finden irreversible Formänderungen statt (Deters 2012, S. 23–30).

Verschleiß entsteht immer durch Reibung, wobei nur ca. 10 % der Reibenergie in Verschleiß umgesetzt wird. Dabei verläuft der Verschleiß nur in den wenigsten Fällen linear, da durch die Veränderungen, die während der Belastung entstehen, keine konstanten Bedingungen vorliegen. Während der Einlaufphase herrschen andere Verhältnisse als nach längeren Verschleißstrecken. Häufig tritt nach der Einlaufphase eine längere Phase mit konstantem Materialabtrag auf, bevor sich das Versagen durch einen zunehmenden Anstieg des Verschleißes ankündigt. Der zeitliche Verlauf des Verschleißes ist allerdings schwer vorherzusagen und hängt stark vom Verschleißmechanismus ab. Bei der Oberflächenzerrüttung ist zunächst keine Veränderung zu beobachten, bevor es zum Auftreten und Versagen des Bauteils kommen kann (vgl. Abbildung 2.4); (Deters 2012, S. 23–30).



**Abbildung 2.4:** Verschleißverläufe bei wichtigen Mechanismen (schematisch) (Sommer et al.2010, S. 29)

Der Verschleiß kann, wie auch die Reibung nach Art und Mechanismus unterteilt werden. Bei den Verschleißarten Gleitverschleiß, Wälzverschleiß sowie Furchungverschleiß werden vornehmlich vier Verschleißmechanismen unterschieden, die in Abbildung 2.5 dargestellt sind (Deters 2012, S. 23–30): Oberflächenzerrüttung, Abrasion, Adhäsion und tribochemische Reaktion (Ergänzung des Autors: u.a. Tribokorrosion).

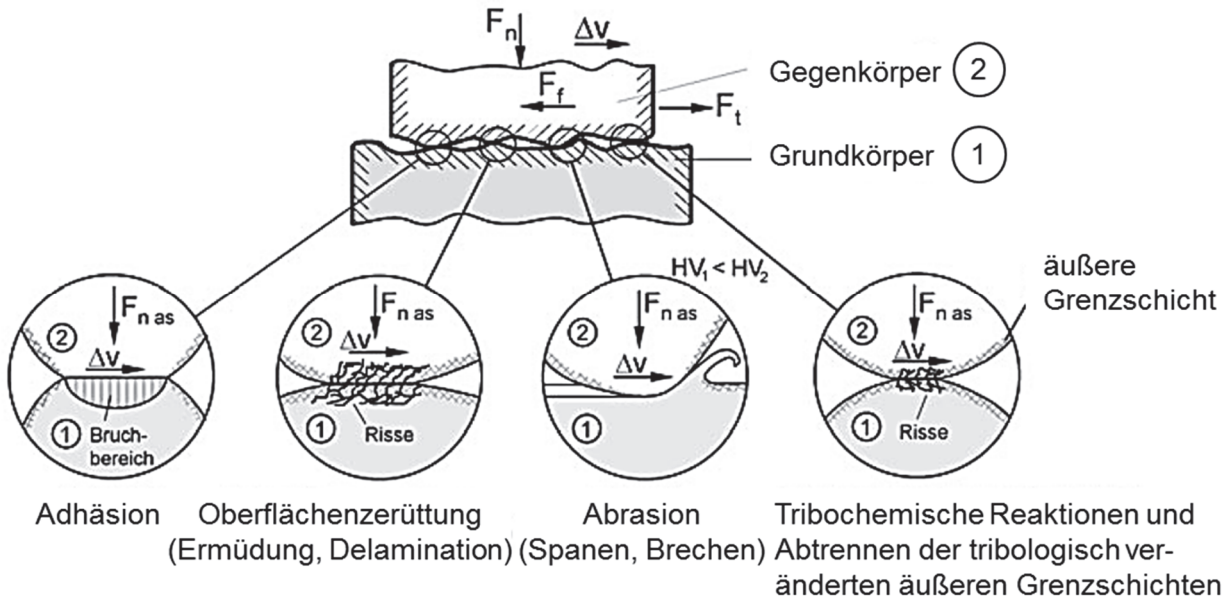
Bei der Oberflächenzerrüttung treten durch wechselnde Belastungen, wie bspw. durch Wälzbelastung, Schädigungen wie Rissbildung und Abtrennung von Verschleißpartikeln auf (Deters 2012, S. 23–30).

Die Abrasion ist gekennzeichnet durch das Einwirken von Rauhsitzen oder durch harte Partikel, die von außen oder durch die Belastung in das System eingebracht werden und sich im Zwischenstoff ansammeln. Charakterisiert ist die Abrasion durch Mikrozerspanung des Grund- und Gegenkörpers, die zu Materialabtrag führen (Deters 2012, S. 23–30).

Bei der Adhäsion wird auch von Mikroverschweißungen gesprochen, die sich nach dem Abtrag von Deckschichten als atomare Bindungen zwischen den Verschleißpartnern ausbilden können. Ein Verschleiß kommt zustande, wenn aus dem weicheren Strukturelement Material ausgerissen und



auf den härteren Verschleißpartner übertragen wird. Adhäsion tritt häufig bei gleichartigen Materialkombinationen, wie z.B. Metall-Metall-Paarungen, auf (Deters 2012, S. 23–30).



**Abbildung 2.5:** Grundlegende Verschleißmechanismen bei mikroskopischer Betrachtungsweise ( $F_n$  auf nomineller Berührungsfläche,  $F_f$  Reibkraft zwischen Grund- und Gegenkörper,  $F_{n,as}$  Normalkraft auf Rauheitskontakt,  $\Delta v$  Relativgeschwindigkeit,  $HV$  Vickershärte) (Deters 2012, S. 25)

Zu den tribochemischen Reaktionen werden Werkstoffveränderungen gezählt, die durch Wechselwirkungen der Reibpartner mit den Zwischenstoffen ausgelöst werden. Zu diesen Wechselwirkungen zählt unter anderem auch die Tribokorrosion (Deters 2012, S. 23–30).

Der Materialabtrag während des Verschleißvorgangs lässt sich - normiert auf die Belastung - als Verschleißkoeffizient  $k$  ausdrücken:

$$k = \frac{dW_V}{ds \cdot F} \quad 2.2$$

Der Verschleißkoeffizient wird als Quotient aus dem Materialverlust über den zurückgelegten Verschleißweg und der Belastung berechnet (Deters et al. 2002, S. 37).

## 2.2 Korrosion metallischer Werkstoffe

„Korrosion ist eine Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt.“ (Czichos et al. 2010, S. 183) nach (DIN EN ISO 8044:1999)

Der Begriff Korrosion ist vom lateinischen Wort *corrodere* abgeleitet, bedeutet zerfressen und weist auf die zerstörende Wirkung von Korrosionsprozessen hin. Im Allgemeinen wird vor allem das Rosten von Stahl mit Korrosion gleichgesetzt. Korrosion findet jedoch an vielen weiteren metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen statt (Groysman 2010, S. 1–3).

In Meerwasser werden die Korrosionsprozesse durch mikrobiologischen Bewuchs beschleunigt. Die höheren Metallverluste im Vergleich zu künstlichem Meerwasser lassen sich auf verschiedene stimulierende Effekte zurückführen. Die Biofilme führen als Matrix zur Fixierung von Konzentrationsunterschieden, wodurch Lokalkorrosionsprozesse begünstigt werden. Zudem begünstigen die Biofilme die Entstehung von Spaltkorrosion. Eine wichtige Rolle bei der mikrobiell induzierten Korrosion spielen des Weiteren die Sulfat-reduzierenden Bakterien, die Schwefelwasserstoff und Sulfide bilden, die die Metallauflösung ebenfalls beschleunigen (Heitz 1994, S. 18–19). In dieser Arbeit wird die mikrobiell induzierte Korrosion (MIC) nur bei der Vorauswahl berücksichtigt. Im experimentellen Teil werden die Tribokorrosionsuntersuchungen in künstlichem Meerwasser durchgeführt, da die Betrachtung der mikrobiell induzierten Korrosion im dem vorliegenden frühen Entwicklungsstadium zu komplex ist.

Für das Verständnis der Korrosion bedarf es der Betrachtung der Thermodynamik und Kinetik, um Neigung, Prozesse und Geschwindigkeit von Korrosion erklären zu können (Groysman 2010, S. 3–17).

### 2.2.1 Thermodynamik und Kinetik von Korrosionsprozessen

Die Metallkorrosion ist immer einzuteilen in eine Oxidationsreaktion des Metalls (anodische Teilreaktion) und eine dazugehörige Reduktionsreaktion (kathodische Teilreaktion). Der anodische Teil der Metallauflösung wird im einfachsten Fall mit folgender Reaktionsgleichung ausgedrückt (Groysman 2010, S. 3–17); (Czichos et al. 2010, S. 183); (Virtanen 2011, S. 4–8):



Beim kathodischen Teil der Reaktion findet in saurem Milieu meist eine Reduktion von Wasserstoffprotonen zu gasförmigem Wasserstoff statt (Groysman 2010, S. 3–17); (Czichos et al. 2010, S. 183); (Virtanen 2011, S. 4–8):



Bei der Sauerstoffkorrosion wird Sauerstoff zusammen mit Wasser zu Hydroxidionen reduziert (Groysman 2010, S. 3–17); (Czichos et al. 2010, S. 183); (Virtanen 2011, S. 4–8):



Ob ein Metall im umgebenden Medium korrodiert, hängt von der Neigung der Metallatome ab, in Lösung zu gehen oder an der Oberfläche rekombiniert zu werden. In wässrigen Medien werden, durch eine negative Polarisierung des Sauerstoffs in den Wassermolekülen, Metallkationen dazu angeregt, ihre Position im Gitter zu verlassen, um an die Metalloberfläche zu gelangen. Die Elektronen bleiben ebenfalls nahe der Oberfläche zurück, sodass sich an der Metalloberfläche ein Kationenfilm aus Metallionen und ein Bereich negativer Ladung durch Ansammlung von Elektronen bildet. Dieser Bereich wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet und ist quasi ein Kondensator. Jedes Metall besitzt ein anderes Elektrodenpotential, das allerdings nicht direkt bestimmt werden kann. Um das Elektrodenpotential zu messen, werden spezielle Referenzelektroden verwendet, so dass die zu einem Metall gehörigen Elektrodenpotentiale immer eine Differenz zwischen dem absoluten Potential und der Referenzelektrode darstellen. Wird dieses Potential unter Standardbedingungen gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode gemessen, wird es als Standardelektrodenpotential des Metalls bezeichnet (Groisman 2010, S. 3–17); (Czichos et al. 2010, S. 183); (Virtanen 2011, S. 4–8). Liegen bei der Messung andere Bedingungen vor, kann deren Einfluss rechnerisch mit Hilfe der Nernstschen Gleichung bestimmt werden (Groisman 2010, S. 31):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad 2.6$$

Wobei E das Elektrodenpotential,  $E^0$  das Standardelektrodenpotential, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur, n die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen, F die Faraday-Konstante und Ox und Red die Konzentrationen der beteiligten Reaktionspaarungen sind (Virtanen 2011, S. 4–8).

Aus den gemessenen Standardelektrodenpotentialen lässt sich die elektrochemische Spannungsreihe aufbauen. Metalle, deren Ionen dazu neigen, das Metallgitter zu verlassen und damit mehr freie Elektronen an der Oberfläche zurückzulassen, werden als unedel bezeichnet, haben ein negatives Potential und neigen aus thermodynamischer Sicht zu Korrosion. Als edel werden Metalle bezeichnet, wenn die Metallkationen dazu tendieren, an der Oberfläche zu rekombinieren und wieder ihren Platz im Gitter einnehmen und daher weniger korrodieren. Um jedoch auf die Neigung zur Korrosion eines Metalls einzugehen, ist es wichtig, die korrespondierende Reduktionsreaktion mit einzubeziehen. Dies gelingt bei der Betrachtung der sogenannten Gibbschen Energie, die eine Aussage liefert, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht. Ist die Änderung der Energie  $\Delta G$  bei einer Reakti-

on negativ, so ist aus thermodynamischer Sicht eine Korrosionsreaktion wahrscheinlich (Groisman 2010, S. 3–17); (Czichos et al. 2010, S. 183); (Virtanen 2011, S. 4–8).

Die Thermodynamik gibt also die Tendenz wieder, wie und ob ein Metall zur Korrosion neigt, sie kann aber keine Informationen über die Korrosionsgeschwindigkeit liefern. Dazu muss die Kinetik der Korrosion genauer betrachtet werden (Virtanen 2011, S. 8–12).

Unter freien Korrosionsbedingungen laufen die anodische und die kathodische Teilreaktion mit gleicher Geschwindigkeit ab. Die Summe der Teilstromdichten ist damit null und nach außen nicht messbar. Daher ist kein Rückschluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit möglich. Um die Korrosionskinetik genauer betrachten zu können, werden Stromdichte-Potential-Kurven (vgl. Abbildung 2.6) aufgezeichnet, mit denen die Kinetik der Korrosionsreaktionen in Abhängigkeit vom Potential genauer betrachtet werden können. Aus diesen Kurven lässt sich mit Hilfe der Tafelgeraden der Korrosionsstrom berechnen (McCafferty 2010, S. 138–139); (Virtanen 2011, S. 8–12).

Ist der Korrosionsstrom bestimmt, kann der Massenverlust  $m_{\text{corr}}$  über einen vorgegebenen Zeitraum nach folgender Gleichung ermittelt werden (Virtanen 2011, S. 8–12):

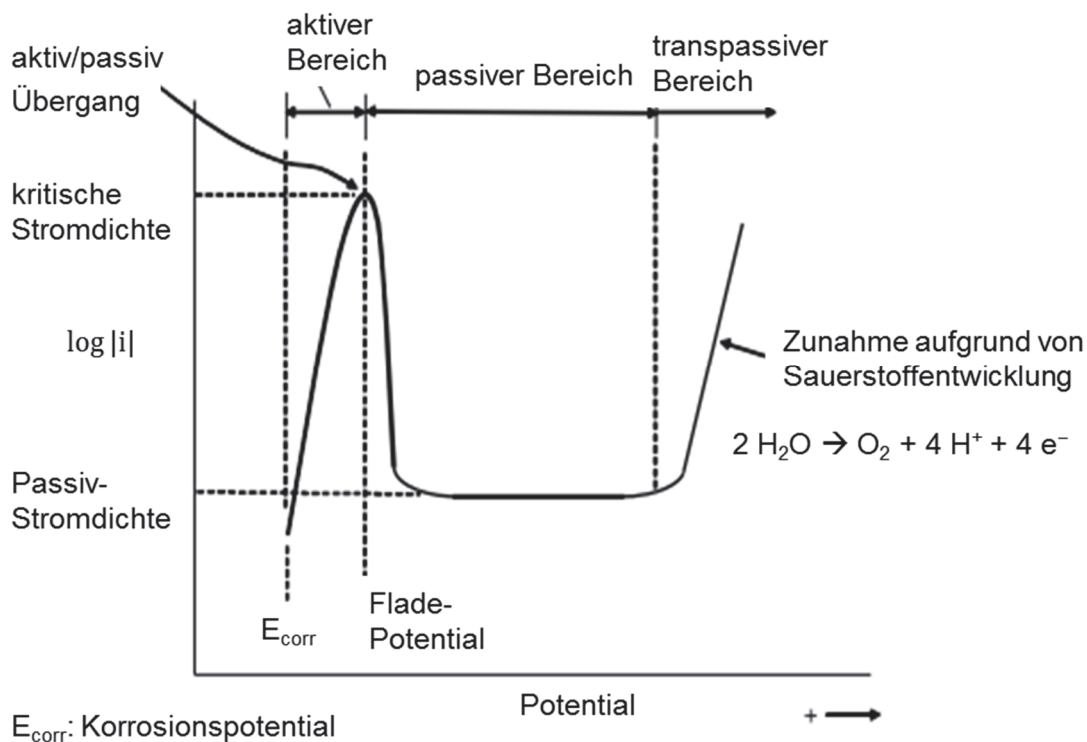
$$m_{\text{corr}} = \frac{M}{nF} \cdot i_{\text{corr}} \cdot t \quad 2.7$$

Mit der Molaren Masse  $M$ ,  $n$  als der Anzahl der beteiligten Elektronen, der Faraday-Konstanten  $F$ , dem Korrosionsstrom  $i_{\text{corr}}$  und der Zeit  $t$ . Bei der Gleichung wird angenommen, dass der gesamte Strom in die Auflösung des Metalls fließt und keine Nebenreaktionen stattfinden.

### 2.2.2 Passivität von Schichten und Metallen

Die Verwendung von Metallen und deren Legierungen, die mit Wasser oder Sauerstoff eine beständige Passivschicht bilden, ist eine der wirksamsten Maßnahmen, vor Korrosion zu schützen. Bei der Passivierung entsteht aus den Elementen des Metalls oder der Metallegierung zusammen mit Sauerstoff eine dünne Oxidschicht, die das darunterliegende Metall oder die Metallegierung vor weiterem korrosivem Angriff schützt. Nickel, Chrom, Aluminium und Wolfram gehören unter anderem zu den Metallen, die beständige Passivfilme ausbilden können. Um vor einem korrosiven Angriff zu schützen, muss die Passivschicht über einen weiten pH-Bereich beständig sein und eine geringe Leitfähigkeit aufweisen, sodass der Durchtritt von Anionen wie Chlorid zum Metall und von Metallkationen an die Oberfläche verlangsamt wird (McCafferty 2010, S. 209–262).

Damit eine Passivschicht gebildet werden kann, muss zunächst eine bestimmte Ladungsmenge bei der Oxidation geflossen sein. In Abbildung 2.6 ist der Ablauf einer Passivierung schematisch in einer Stromdichte-Potential-Kurve dargestellt. In der Kurve ist die Passivierung an einem deutlichen An- und darauffolgenden Abstieg der Stromdichte zu erkennen. Der Potentialbereich mit niedriger Passivstromdichte wird als Passivbereich bezeichnet. Er endet mit einer Zunahme der Stromdichte, dem Transpassivbereich. Im Passivbereich findet keine oder nur eine sehr geringe weitere Auflösung des Metalls statt.



**Abbildung 2.6:** Anodische Polarisationskurve (schematische) mit Bildung eines Passivfilms und dem aktiv/passiv Übergang nach (McCafferty 2010, S. 212)

Für die tatsächliche Beständigkeit ist allerdings die Lage des Passivbereichs entscheidend. Findet die Passivierung erst in sehr anodischen Bereichen statt, befindet sich das Korrosionspotential der Gesamtreaktion häufig im aktiven Bereich und die Korrosion findet ungehindert statt. Je negativer das Passivierungspotential liegt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei den vorherrschenden Korrosionsbedingungen, das Korrosionspotential im Passivbereich der Stromdichte-Potential-Kurve liegt, woraus eine niedrige Korrosionsrate resultiert (McCafferty 2010, S. 209–262); (Virtanen 2011, S. 12–21).

## 2.3 Tribokorrosion: Wechselwirkung von Verschleiß und Korrosion

Durch die gleichzeitige tribologische und korrosive Belastung eines Bauteils entstehen Verluste, die von der Summe der Verluste bei getrennter tribologischer und korrosiver Belastung abweichen. Der Materialabtrag kann dabei größer oder kleiner sein und hängt mit den synergetischen Effekten zusammen, die bei der Tribokorrosion auftreten (Wood 2007, S. 5504).

Dieser Tatsache wird Rechnung getragen, indem bei der Betrachtung des Gesamtverlusts  $T$  zusätzlich zu den Verlusten aus Verschleiß  $W$  und Korrosion  $C$  einen Term  $S$  hinzugefügt wird, der die Abweichung von der einfachen Addition der beiden Belastungsarten darstellt (Wood 2007, S. 5507):

$$T = W + C + S \quad 2.8$$

Der synergetische Effekt  $S$  ist die Differenz des Gesamtverlusts  $T$  zu der Summe aus Verschleiß  $W$  und Korrosion  $C$  und lässt sich in korrosionsunterstützten Verschleiß und verschleißunterstützte Korrosion unterteilen. Zu ersterem gehören Effekte, wie dem korrosiven Abtrag von harten Oberflächenschichten, die dann zu erhöhtem mechanischen Verschleiß führen oder lokalem Angriff an Korngrenzen, aus dem ebenfalls eine Schwächung der Oberfläche und damit ein verstärkter Angriff resultiert. Ein Beispiel für verschleißunterstützte Korrosion ist der Abtrag des Passivfilms, wodurch blankes Metall freiliegt und ungeschützt der Korrosion ausgesetzt ist (Wood 2007, S. 5507). Der Passivfilm kann daher sehr stark zur Korrosion beitragen, weshalb bei der Betrachtung der Tribokorrosion die Eigenschaften des Passivfilms wie Härte, Haftung oder Beständigkeit besonders wichtig sind. Entscheidend ist gerade bei Tribokorrosionsbelastungen nicht nur die Fähigkeit des Materials, eine Passivschicht auszubilden, sondern bei deren Beschädigung auch wieder zu repassivieren. Häufig werden durch die Belastung Partikel gebildet, die härter als die beteiligten Grund- und Gegenwerkstoffe sind und damit zusätzlich zur Schädigung des Passivfilms beitragen können. Ein solcher Verschleiß durch einen Partikel kann sich in abrasivem Verschleiß äußern, er kann aber auch in das Grundmaterial eingepresst werden und dort mit diesem eine galvanische Zelle bilden (Wood 2010, S. 1034–1043).

Besonders zu beachten ist das Verhalten von Schichten bei tribokorrosiver Belastung, das teilweise vergleichbar mit dem Verhalten von Passivfilmen ist, die ebenfalls eine Art Schicht darstellen. Unter tribokorrosiver Belastung können bei Schichten nach Dearnley und Aldrich-Smith drei verschiedene Tribokorrosionsmechanismen unterschieden werden. Bei Typ I handelt es sich um die Be-

schädigung oder das vollständige Entfernen von Passivfilmen und die daraus resultierenden Korrosionserscheinungen. Bei diesem Mechanismus spielt für die Schädigung das Repassivierungsverhalten der Schicht eine wichtige Rolle. Typ II beschreibt den Angriff auf das Substratmaterial durch Poren in der Schicht. Durch die Bildung von Korrosionsprodukten unterhalb der Schicht entstehen Blasen, die durch die überlagerte tribologische Belastung bereits zum Versagen der Schicht führen können. Unter Typ III wird ein korrosiver Angriff auf die Schichtoberfläche verstanden, der zu einer höheren Rauheit führt und damit abrasiven Verschleiß hervorruft (Dearnley et al. 2004); (Wood 2007, S. 5508).

---

# 3 Theoretische Vorauswahl korrosions- und verschleißbeständiger galvanischer Schichten

Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit sind galvanisch abgeschiedene Schichten, die niedriglegierte Wälzlagerstähle im direkten Kontakt mit Meerwasser gleichzeitig vor Korrosion und der in Wälzlagern auftretenden tribologischen Belastung schützen sollen. Die Eignung wird im Labormaßstab in einem Tribokorrosionsprüfstand untersucht. Da es eine Vielzahl galvanisch abgeschiedener Schichten gibt, die in technischen Anwendungen unbeständige Werkstoffe vor Verschleiß und/oder Korrosion schützen können, ist es notwendig eine theoretische Vorauswahl zu treffen. Es sollen nur diejenigen Schichten experimentell untersucht werden, die potentiell für die vorliegende Anwendung geeignet sind. Um diese Auswahl treffen zu können, werden in Kapitel 3.1 zunächst Anforderungen definiert, die eine Schicht erfüllen sollte, um dem vorliegenden Beanspruchungskollektiv standhalten zu können. Diese Anforderungen werden in Eigenschaften für korrosive Belastung und in Eigenschaften für tribologische Belastung unterteilt, denen möglichst gleichzeitig entsprochen werden sollten. In Kapitel 3.2 wird mit Hilfe einer Literaturrecherche eine theoretische Vorauswahl von Schichtsystemen getroffen, deren Eigenschaften das erarbeitete Anforderungsprofil potentiell erfüllen können.

Während der Schichtentwicklung, aufbauend auf dem Stand der Wissenschaft und Technik, dienen die erarbeiteten Anforderungen der Definition von Abbruchkriterien. Damit wird festgelegt, wann die Entwicklung eines Schichtsystems beendet werden soll, falls dieses nicht geeignet ist.

## 3.1 Vorbetrachtung der Anforderungen

Bei der Tribokorrosion treten gleichzeitig mechanische (tribologische) und korrosive Belastungen auf, die sich in Wechselwirkung gegenseitig beeinflussen, wie in Kapitel 2 dargelegt. Daher müssen potentielle Schichtsysteme möglichst beständig gegen beide Belastungen sein. Gegebenenfalls können auch mit galvanisch abgeschiedenen Kombinationsschichten (Schichtsystemen aus mehreren



Einzel-schichten) Schichteigenschaften so kombiniert werden, dass das Anforderungsprofil abgedeckt wird.

Das Eigenschaftsprofil des idealen Schichtsystems befindet sich in der Schnittmenge der korrosions- und verschleißschützenden Schichten. In den folgenden Abschnitten werden daher Anforderungsprofile für verschleiß- oder korrosionsbeständige Schichten abgeleitet und einige Bedingungen an das zu entwickelnde Beschichtungsverfahren erarbeitet.

### **3.1.1 Anforderungen an den Korrosionsschutz**

Der Korrosionsschutz eines Substratmaterials durch galvanische Schichten beruht auf verschiedenen Ansätzen. Ist der Schichtwerkstoff unedler als das Substratmaterial, so spricht man von kathodischem Schutz. Treten bei einer solchen Schicht Risse, Poren und andere Defekte auf, so verhält sich das Schichtmaterial anodisch. Die Schicht löst sich auf und das Substratmaterial bleibt geschützt. Der Vorteil solcher Schichten, wie etwa Zink, ist, dass Schichtdefekte zunächst nicht zur Korrosion am Substratmaterial führen (Nowak 1991, S. 71). Nachteil dieser Schichten ist, dass sie, um das Substrat zu schützen, selbst mit der Zeit aufgelöst werden. Bei Lagerungen, die sehr strenge Maßtoleranzen besitzen, kommen sich auflösende Schutzschichten nicht in Frage. Zudem ist Zink sehr weich und damit für eine starke tribologische Beanspruchung ungeeignet.

Eine weitere Möglichkeit, unbeständige Substratmaterialien vor Korrosion zu schützen, ist die Verwendung von Schichten, die weniger aktiv, sprich edler als das Substratmaterial sind. Solche Schichten agieren als Barriere zwischen dem Substrat und dem Umgebungsmedium. Dabei ist zu beachten, dass bei Schichtdefekten wie Rissen oder Poren, ein verstärkter korrosiver Angriff auf das Substrat stattfindet. Die edlere, schützende Schicht wird zur Kathode und das unedlere Substrat wird zur Anode. Verstärkt wird die Korrosion durch die Flächenverhältnisse der „kleinen“ Defektstelle in Relation zur Oberfläche. (Nowak 1991, S. 72)

Bei der Auswahl von korrosionsschützenden Barrierschichten muss beachtet werden, dass entweder Werkstoffe zur Verfügung stehen, die sehr positive Potentiale aufweisen (Gold, Platin) oder solche, die eine Passivschicht ausbilden können. Die Ausbildung einer Passivschicht kann das Potential eines Werkstoffes sehr stark verändern, da eine Barriere gegenüber der Umgebung geschaffen wird, die sich elektrochemisch nahezu inert verhält und dazu führt, dass keine weitere Korrosion der Oberfläche stattfindet. Bei sich passivierenden Schichten besteht jedoch die Gefahr, dass die Passivschicht durchbrochen wird. Wie bereits für die edlere Barrierschicht beschrieben, kon-

zentriert sich die Korrosion dann auf einen sehr kleinen Bereich, wodurch ein verstärkter Angriff abläuft. Die Folgen sind meist Lochfraß oder Spaltkorrosion. (Nowak 1991, S. 72); (Wood 2007, S. 5504); (Wood 2007, S. 5506); (vgl. Kapitel 2.3).

Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung von Metallen und Legierungen, die die oben genannte Einteilung in kathodische Schutzschichten und Barrierschichten speziell bei der Anwendung in Meerwasser um eine dritte Kategorie ergänzt, liefert Efird (Efird 2008, S. 2): (1) Metalle, die stark korrodieren, (2) Metalle, die Passivfilme ausbilden und (3) Metalle, die in Kontakt mit dem Umgebungsmedium antimikrobielle Filme bilden. Gerade im Meerwasser sind solche Metalle von großem Interesse, da dort Korrosion sehr stark durch Mikroorganismen beeinflusst wird. Durch antimikrobielle Oberflächenfilme, lässt sich mikrobiell induzierte Korrosion (MIC) reduzieren oder verhindern.

Neben den makroskopischen Anforderungen müssen auch die mikroskopischen Anforderungen angeführt werden. Schützende Legierungsschichten sollten möglichst aus einer Phase bestehen, um Lokalkorrosion zu vermeiden (Nowak 1991, S. 72). Gerade bei tribokorrosiver Belastung kann es bei mehrphasigen Legierungen zum Angriff auf die vermeintlich korrosionsbeständigere Phase kommen (Tikana et al. 2003, S. 509). Röntgenamorphe und nanokristalline Schichten zeigen ein deutlich verbessertes Korrosionsverhalten, da hier das Risiko von Korngrenzenkorrosion sinkt. Stromlos abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierungsschichten sind ein sehr gutes Beispiel für das hervorragende Korrosionsverhalten von röntgenamorphen Schichten (Nowak 1991, S. 77).

Zu den aus der Literatur abgeleiteten Anforderungen wurde im Projekt POSEIDON festgelegt, dass die Schichtsysteme in neutraler Salzsprühnebelprüfung (NSS) nach (DIN EN ISO 9227:2006) 1000 h gegen Rotrost bestehen sollen. Der Wert ist an der hohen Korrosionsbeständigkeit von Nickel-Phosphor-Schichten orientiert, die in der Salzsprühnebelprüfung die geforderte Zeitdauer ohne Rotrost erreichen.

#### **3.1.2 Anforderungen an den Verschleißschutz**

„Obwohl das Reibungs- und Verschleißverhalten von Werkstoffen nicht unmittelbar aus ihren Eigenschaften abgeleitet werden kann, beeinflussen die Werkstoffeigenschaften das tribologische Verhalten in erheblichem Maße.“ (Czichos et al. 2010, S. 253)

Im Gegensatz zu den Anforderungen für einen Schutz vor Korrosion sind die Anforderungen für einen geeigneten Schutz vor Verschleiß nicht ohne weiteres zu nennen. Vielmehr muss beim Ver-

schleißschutz die Art des Verschleißes betrachtet werden, um Anforderungen an die Schichteigenschaften zu definieren.

Für den Schutz vor Abrasion (vgl. Kapitel 2.1), also dem Verschleiß durch Eindringen und Furchung eines Gegenkörpers, ist eine Härte, die höher ist als die Härte des Gegenkörper bzw. des Verschleißpartikels, eine wichtige Eigenschaft. Dies lässt sich nicht immer umsetzen, da solche Verschleißpartikel häufig mineralischer oder keramischer Natur sind und damit deutlich härter als metallische Schichten. Keramische Materialien haben daher eine deutlich bessere Beständigkeit gegen Abrasion, allerdings neigen sie zu Sprödigkeit und sind für viele technische Anwendungen ungeeignet. Eine Möglichkeit, die Beständigkeit gegen Abrasion zu verbessern, ist die Einlagerung von Hartstoffpartikeln in die Schicht (Dispersionsabscheidung), die einen guten Kompromiss zwischen der Härte von keramischen und duktilen metallischen Materialien bilden (Huth 2011, S. 266). Im dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungsprojekt POSEIDON wurde für die Schichtsysteme von den beteiligten Projektpartnern eine Mindesthärte von 600 HV definiert. Dieser Härtewert stellt jedoch nur einen Anhaltspunkt dar, der sich an den Härten von Nickel-Phosphor-Schichten orientiert, die aus dem Verschleiß- und Korrosionsschutz bekannt sind. Da es bisher keinen galvanisch beschichteten Laufbahnbereich bei Wälzlagerungen gibt, wird erst die Prüfung unter dem spezifischen Beanspruchungskollektiv eine Aussage zur Beständigkeit unter der vorgegebenen Last ergeben und damit auch der benötigten Härte.

Adhäsion tritt vor allem beim Kontakt metallischer Körper auf, die sich bei unzureichender oder nicht vorhandener Schmierung sehr stark annähern (vgl. Kapitel 2.1). Es entstehen metallische Bindungen, die bei weiterer Bewegung eines Körpers zum Ausreißen von Material führen. Im Allgemeinen ist Adhäsion auch als Fressen bekannt. Eine gewisse Rauheit bietet einen sehr guten Schutz vor adhäsivem Verschleiß, da die Rauheitsspitzen einen breiten flächigen Kontakt der beiden Körper verhindern. Weist die Schicht keine ausreichende Härte auf, so wird die Oberfläche durch plastische Verformung abgeflacht, wodurch die Gefahr von adhäsivem Verschleiß erheblich steigt. Um Adhäsion zu vermeiden, ist es sinnvoll, einen nichtmetallischen Gegenkörper zu wählen. Es besteht allerdings immer das Risiko, dass durch Beschädigung des keramischen Gegenkörpers, keramische Verschleißpartikel entstehen, die zu abrasivem Verschleiß führen. Auch die Einlagerung von Hartstoffpartikeln in die Schicht kann eine Verbesserung der Beständigkeit gegen Adhäsion darstellen (Huth 2011, S. 267).

Ein besonderes Augenmerk hinsichtlich des Verschleißschutzes gilt zyklischen, wiederkehrenden Belastungen, wie sie bei Wälzlagern auftreten. Durch Ermüdung bzw. Oberflächenzerrüttung (vgl. Kapitel 2.1) kommt es zu Rissbildung und schlussendlich zum Versagen des Bauteils. Bei Schichten führt eine Rissbildung schnell zum Abplatzen der Schicht. Bei gleichzeitigem korrosiven Angriff führt dies zu Korrosion am Grundmaterial. Rissbildung und Risswachstum können durch eine hohe Festigkeit und hohe Zähigkeit des Schichtmaterials verhindert bzw. verlangsamt werden. Im Gegensatz zum Schutz vor Abrasion und Adhäsion haben eingelagerte Hartstoffpartikel eine negative Auswirkung auf die Ermüdungsbeständigkeit der Schicht. Partikel erweisen sich meist als Ausgangspunkt von Rissen, da sie eine Schwächung der Matrix darstellen. Des Weiteren haben sich Druckeigenstressungen an der Oberfläche als vorteilhaft erwiesen. Dagegen sind Zugeigenstressungen ungünstig, da sie das Risswachstum beschleunigen (Huth 2011, S. 268). Der Einfluss von inneren Spannungen wird im Rahmen dieser Arbeit qualitativ durch das Auftreten von Rissen nach der galvanischen Abscheidung und während bzw. nach der tribologischen Belastung im Tribokorrosionsprüfstand betrachtet.

Aus den Anforderungen der Verschleißarten Abrasion, Adhäsion und Ermüdung lassen sich keine eindeutigen Eigenschaften ableiten, da sich diese teilweise widersprüchlich gegenüberstehen. Da für die Lageranwendung vor allem die Ermüdung und durch den mediengeschmierten Zustand die Abrasion eine Rolle spielt, werden diese Anforderungen priorisiert. Für den Schutz vor Ermüdung sind Dispersionsschichten mit eingelagerten Hartstoffpartikeln von Nachteil, beim Schutz vor Abrasion sind eingelagerte Partikel von Vorteil. Da der Schutz vor Ermüdung im Fokus steht, wird in dieser Arbeit auf die Betrachtung der Abscheidung von Dispersionsschichten verzichtet.

Es sei angemerkt, dass im Rahmen dieser Arbeit nicht alle Eigenschaften, wie bspw. Festigkeit und Zähigkeit, quantitativ bestimmt werden können. Durch die verschiedenen durchgeführten Auswertungsmethoden lassen sich jedoch qualitative Aussagen treffen, ob die Anforderungen erfüllt werden können.

#### **3.1.3 Anforderung an das Verfahren**

Neben den Anforderungen an die Schichteigenschaften werden an dieser Stelle Anforderungen an die Verfahren definiert, mit denen die Schichten abgeschieden werden sollen. Aufgrund steigendem Umweltbewusstsein und gesetzlicher Vorgaben, wie sie der REACH-Prozess verfolgt, sollten moderne Beschichtungsverfahren möglichst auf den Einsatz giftiger Substanzen verzichten. Dazu gehören unter anderem: Cyanide, Fluoride und Metalle oder Metallsalze, die bereits in der Kandida-

tenliste der besonders besorgniserregenden Stoffe des REACH-Prozesses aufgeführt werden. Dazu gehören z.B. verschiedene Cobaltsalze (ECHA 2016).

Tabelle 3.1 zeigt die wichtigsten Anforderungen, die die zu entwickelnden Schichten erfüllen sollen. Wie bereits dargelegt, handelt es sich hier um eine theoretische Vorbetrachtung, damit eine Vorauswahl getroffen werden kann. Die tatsächliche Eignung der Schicht lässt sich nur mittels tribokorrosiver Belastungsuntersuchungen ermitteln.

**Tabelle 3.1:** Übersicht wichtiger Anforderungen an die Schichten bezüglich Korrosion, Verschleiß und Verfahren

Anforderung	Relevanz	Bemerkung
Keine kathodische Korrosionsschutzschicht	Korrosion	Schicht darf nicht korrodieren
Frei von Defekten (Poren, Rissen, ...)	Korrosion	Korrosion Grundmaterial
Passivierung und Repassivierungsverhalten	Korrosion	Schutz bei Tribokorrosion
Salzsprühnebeltest 1000 h gegen Rotrost	Korrosion	Korrosion Grundmaterial, Korrosion Schicht
Härte mindestens 600 HV	Verschleiß	Abrasion und Flächenpressung
Unbedenkliche Elektrolyte	Verfahren	Fluoride, Cyanide, Cobaltsalze,..

## 3.2 Korrosions- und verschleißbeständige galvanische Schichten

Bei der Recherche tribokorrosionsbeständiger Schichtsysteme anhand der erarbeiteten Anforderungen werden auch metallurgisch erzeugte Werkstoffe berücksichtigt, wenn diese in der Literatur im Zusammenhang mit tribokorrosiver Belastung beschrieben sind und sie potentiell elektrochemisch abscheidbar sind. In Relation zu den Forschungsgebieten der Korrosion oder der Tribologie befassen sich nur wenige Veröffentlichungen auf dem Gebiet der elektrochemischen Metallabscheidung mit deren gleichzeitigem Auftreten. Daher werden in dieser Arbeit Schichtsysteme berücksichtigt, deren Korrosions- und Verschleißverhalten auch voneinander getrennt untersucht wurden – Voraussetzung ist die potentielle Eignung in beiden Belastungsfällen.

Um die gestellten Anforderungen zu erfüllen, kommen vor allem Legierungen in Frage. Durch die Kombination verschiedener Metalle lassen sich Schichteigenschaften erzielen, die mit den Reinetallen nicht darstellbar sind. Oftmals bieten Legierungen Eigenschaften, die über die Summe der Eigenschaften der Legierungselemente hinausgehen (Brenner 1963b, S. 3–11). Nicht ohne Grund

werden die Zusammensetzungen von hochlegierten Stählen für die verschiedensten Anwendungsgebiete immer komplexer. Bei einer galvanischen Abscheidung reduziert sich die Gruppe korrosions- und verschleißbeständiger Schichten auf Nickel-, Cobalt- und Kupferlegierungen.

#### **Legierungen der Eisengruppe**

Metallurgische Legierungen und galvanisch abgeschiedene Legierungsschichten der sogenannten Eisengruppe, zu der Nickel und Cobalt gehören, sind sehr beständig gegen Verschleiß und Korrosion. Galvanisch abgeschiedene Schichten dieser Legierungen besitzen dabei eine höhere Härte und eine höhere Festigkeit als die metallurgisch hergestellten Legierungen. Durch den elektrolytischen Abscheidungsprozess sind die Schichten jedoch spröder als das Vollmaterial (Oriňáková et al. 2006, S. 963). Die Sprödigkeit und die ebenfalls häufig auftretenden inneren Zugspannungen der Schichten müssen bei der Schichtentwicklung berücksichtigt werden, da bei zyklischer Belastung, wie sie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde, innere Zugspannungen und Sprödigkeit mit kürzeren Lebensdauern einhergehen.

Nickel und seine Legierungen werden als metallurgisch erzeugte Werkstoffe eingesetzt, wenn die Beständigkeit von hochlegierten Stählen nicht ausreicht (Alves et al. 2010, S. 1880). Das Einsatzgebiet dieser Legierungen ist meist die chemische Prozessindustrie (Nickel-Chrom und Nickel-Molybdän), aber auch im Meerwasser werden Nickellegierungen, wie Nickel-Kupfer, vielseitig eingesetzt (Alves et al. 2010, S. 1879–1915); (Röhrig 2008, S. 2–8). In der Literatur wird beschrieben, dass sich Ni-Cr (Nickel-Chrom), Ni-Mo (Nickel-Molybdän) und Ni-Cu (Nickel-Kupfer) auch elektrolytisch als Schicht abscheiden lassen. Dies sind nur einige der binären Legierungen, die sich mit Nickel bilden lassen. So werden in der Literatur Ni-W- (Nickel-Wolfram) und Ni-Co- (Nickel-Cobalt) Legierungen immer wieder als möglicher Hartchromersatz im Verschleißschutz genannt (Brooman 2004, S. 77). Ni-Sn- (Nickel-Zinn) Legierungen besitzen eine hervorragende Beständigkeit gegen Korrosion und starke Säuren (Brooman 2001, S. 105). Stromlos abgeschiedene Ni-P- (Nickel-Phosphor) Legierungen werden seit langer Zeit im Bereich Korrosionsschutz unter Hartchrom-, CVD- oder PVD-Schichten eingesetzt, um deren Korrosionsbeständigkeit zu verbessern (Brooman 2000b, S. 46).

Cobaltlegierungen ähneln Nickellegierungen in ihren Eigenschaften und sind ebenfalls sehr beständig bei Korrosion und Verschleiß. Als eine Anforderung an das zu entwickelnde Verfahren wurde festgelegt, dass auf potentiell zukünftig reglementierte Substanzen verzichtet werden soll. Co-

baltsalze befinden sich auf der SVHC-Liste (substances of very high concern) der ECHA (ECHA 2016). Die weitere Betrachtung von galvanisch abscheidbaren Cobalt-Legierungen entfällt daher.

### **Kupferlegierungen**

Wenn von technischen Anwendungen im Meerwasser berichtet wird, finden sich häufig Kupferlegierungen in der Literatur (Powell et al. 2011, S. 3), (dos Santos et al. 2007, S. 259). Dies liegt an der hervorragenden Korrosionsbeständigkeit von Kupferlegierungen. Hinzu kommt, dass Kupfer zu den Metallen gehört, die einen antimikrobiellen Oberflächenfilm bilden (Efird 2008, S. 2); (De Ma et al. 2009, S. 2181) und somit einen Schutz vor mikrobiell induzierter Korrosion bietet. Im Meerwasser werden am häufigsten 90-10 Kupfernickellegierungen verwendet. Sie werden in Entsalzungsanlagen, im Schiffbau und in der offshore Öl- und Gasgewinnung eingesetzt (Powell et al. 2011, S. 7). Durch die Zugabe von verschiedenen Elementen können die Materialeigenschaften von Kupferlegierungen optimal auf das Anwendungsgebiet abgestimmt werden (Powell et al. 2011, S. 4). Kupferlegierungen und galvanisch abgeschiedene Kupferlegierungsschichten bieten einen sehr guten Schutz vor Korrosion. Die mechanischen Eigenschaften sind jedoch in Anbetracht der tribologischen Anforderungen und der geforderten Härtewerte zu gering, so dass die weitere Betrachtung von galvanisch abgeschiedenen Kupferlegierungen für die Anwendung bei starker tribokorrosiver Belastung entfällt. In Form von Nickel-Kupfer-Legierungen sollen die positiven Eigenschaften des Kupfers im Rahmen dieser Arbeit jedoch untersucht werden.

### **Fazit der Vorbetrachtung**

Durch die Einschränkung hinsichtlich der Anforderungen an die Schichteigenschaften und an das Verfahren sind Cobalt- und Kupferlegierungen von der weiteren Betrachtung ausgenommen. Die Gruppe der Nickellegierungen bietet jedoch ein weites Feld an möglichen binären und ternären Legierungen (Legierungen aus zwei respektive drei Elementen), die hervorragende Beständigkeiten gegen Korrosion und Verschleiß aufweisen. Da die Legierungsabscheidung immer noch sehr komplex ist und nur wenige Legierungen tatsächlich im industriellen Maßstab abgeschieden werden, sind ternäre Legierungen von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen. Folgende Nickellegierungsschichten werden in Kapitel 5 bezüglich ihrer Schichteigenschaften und der Beschichtungsverfahren näher analysiert: Nickel-Chrom, Nickel-Kupfer, Nickel-Phosphor, Nickel-Wolfram und Nickel-Zinn. Zuvor werden noch einige wichtige Grundlagen zur galvanischen Legierungsabscheidung erläutert.

---

# 4 Grundlagen der galvanischen Legierungsabscheidung

Als Brenner 1963 sein Werk zur galvanischen Legierungsabscheidung schrieb (Brenner 1963b; Brenner 1963a), waren ungefähr 110 dieser Legierungen untersucht. Die Anzahl der Legierungen, die tatsächlich in den Stand der Technik Einzug gehalten haben, waren damals Messing, Bronze, Nickel-Cobalt, Blei-Zinn, Zink-Zinn und verschiedene Goldlegierungen (Brenner 1963b, S. 6–7). Zum aktuellen technischen Stand sind nur unwesentlich mehr Legierungen hinzugekommen, die tatsächlich in der Anwendung sind. Eine Darstellung, welche Legierungen sich abscheiden lassen, gibt Kanani (Kanani 2000, S. 133). Warum die Legierungsabscheidung sich nicht im gleichen Maß wie die Abscheidung von Reinetallen durchsetzte, erklärte Brenner so: (1) Reinetalle sind wesentlich leichter unter technisch/industriellen Bedingungen abzuscheiden, (2) wichtige Legierungen (metallurgisch) konnten noch nicht (technisch erfolgreich: Anmerkung des Autors) abgeschieden werden und (3) die Eigenschaften der abgeschiedenen Legierungen sind nicht ausreichend bekannt oder werden nicht ausreichend beherrscht (Brenner 1963b, S. 208–264). Diese Argumente sind heute noch aktuell.

## 4.1 Legierungen – Definition und Eigenschaften

„Eine Legierung ist eine Substanz, die metallische Eigenschaften besitzt und aus zwei oder mehr chemischen Elementen besteht, von denen zumindest eine metallisch sein muss“ (Brenner 1963b, S. 3). Brenner verweist dabei auf das Metal Handbook von 1948 und ergänzt die metallurgische Sichtweise um die Tatsache, dass bei galvanischen Abscheidungsprozessen meist Kohlenstoff und Stickstoff - wenn auch ungewollt - mitabgeschieden werden (Brenner 1963b, S. 3). Zusätzlich zur Mitabscheidung von Kohlenstoff und Stickstoff wird bei den meisten galvanischen Prozessen mehr oder weniger Wasserstoff an der Kathode abgeschieden, der häufig bei der Elektrokristallisation mit dem Metall Verbindungen bildet. Durch seine hohe Mobilität entweicht der Wasserstoff jedoch üblicherweise wieder aus diesen Verbindungen, was an der Tatsache, dass es sich um eine Legierungsabscheidung handelt, nichts ändert (Raub 1980, S. 326).



Ob es sich bei der gemeinsamen Abscheidung von zwei oder mehreren Metallen um eine Legierung handelt, wird nach Brenner danach unterschieden, ob die Metalle in der Schicht jeweils in Reinform vorliegen oder nicht. Ist mikroskopisch eine Unterscheidung der Metalle möglich, so wird im Weiteren nicht von einer Legierung gesprochen (Brenner 1963b, S. 4). In der Metallurgie wird in solchen Fällen von einer vollständigen Unlöslichkeit der Komponenten gesprochen (Roos et al. 2002, S. 33–53). Wenn die Legierungselemente sich ineinander lösen und gemeinsame Kristalle bilden, wird von Mischkristallen gesprochen. Dabei können Einlagerungsmischkristalle von Austausch- oder Substitutionsmischkristallen unterschieden werden. Bei den Einlagerungsmischkristallen ist das Fremdatom meist kleiner als das Grundmetall und lagert sich in Zwischengitterplätzen ein, wodurch es zu elastischen Verzerrungen des Gitters kommt. Wenn die Atomradien der Legierungselemente ähnlich groß sind, nehmen Fremdatome Plätze im Gitter des Grundmetalls ein. Bei den sogenannten Austauschmischkristallen sind bei ähnlich großen Atomradien weniger Gitterverspannungen zu erwarten. Sind die substituierten Atome allerdings größer, treten Verspannungen auf, die zu einer Festigkeitssteigerung der Legierung im Vergleich zum Reinmetall führen. Da Legierungen meist polykristallin und selten röntgenamorph sind, können alle Gitterbaufehler, die bei Reinmetallen erscheinen auch bei Legierungen auftreten (Roos et al. 2002, S. 33–53); (Kanani 2000, S. 25–67).

Legierungen haben Eigenschaften, die einer Kombination der Eigenschaften der Legierungselemente entsprechen oder sogar deutlich verbessert sind. Im Bereich metallurgisch hergestellter Metalle hat die Legierung schon lange Einzug gehalten, da mit Legierungen eine höhere Festigkeit sowie eine höhere Korrosions- und Verschleißbeständigkeit erreicht werden kann. Auch in der Galvanotechnik sind mit Hilfe von Legierungen Schichteigenschaften darzustellen, die mit Reinmetallen nicht erfüllt werden können, jedoch ist die Herstellung, wie bereits eingangs des Kapitels 4 erwähnt wurde, deutlich komplizierter (Brenner 1963b, S. 3–11); (Brenner 1963b, S. 208–264).

Elektrochemisch abgeschiedene Legierungsschichten sind meist härter, feinkörniger und weniger duktil als metallurgisch hergestellte Legierungen und übertreffen die Eigenschaften ihrer Elemente um ein Vielfaches. Dies trifft im Übrigen auch für die galvanisch abgeschiedenen Reinschichten im Vergleich zu metallurgisch hergestellten Reinmetallen zu. Allerdings ist dieser Effekt bei Legierungen deutlich verstärkt. Legierungsschichten fehlt durch mangelnde Duktilität meist die Fähigkeit zur plastischen Verformung, die sich mit gleichzeitigen auftretenden inneren Zugspannungen oftmals in der Bildung von Rissen äußert (Brenner 1963b, S. 3–11); (Brenner 1963b, S. 208–264); (Gamburg et al. 2011, S. 205–232).

Diese allgemeine Darstellung der Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenen Legierungen wird in Kapitel 5 durch die eingehende Darstellung verschiedener Nickellegierungsschichten detailliert.

## 4.2 Elektrochemische Grundlagen

Um die Theorie der Legierungsabscheidung beschreiben zu können, werden an dieser Stelle zunächst einige grundlegende elektrochemische Vorgänge erläutert.

### Potentialbildung

Das Potential eines Metalls hängt von seinem Bestreben ab, Valenzelektronen abzugeben und in Lösung zu gehen. Dies wird als Lösungsdruck bezeichnet. Gleichzeitig finden als Rückreaktion aufgrund des osmotischen Drucks Rekombinationsvorgänge statt, bei denen die gelösten Metallionen wieder reduziert werden. Ob ein Metall also edel oder unedel ist, hängt vom Gleichgewicht aus Lösungsdruck und osmotischem Druck ab. Unedle Metalle neigen dazu, in Lösung zu gehen und weisen ein negatives Potential auf. Edle Metalle tendieren zur Rekombination und haben daher ein positives Potential. Die Potentiale der Metalle, die unter definierten Standardbedingungen gegen eine Referenzelektrode gemessen werden, werden auch als Gleichgewichts-, Normal- oder Standardpotential bezeichnet. Zusammengefasst werden sie in der elektrochemischen Spannungsreihe (Strauch 1987, S. 32–55).

**Tabelle 4.1:** Elektrochemische Spannungsreihe und Standardpotential einiger ausgewählter Metalle (Metall/Metall-Ionen-Elektrode in wässriger Lösung bei 25 °C) nach (Strauch 1987, S. 43)

Potentialbestimmendes Redoxpaar	Standardpotential [V]	Potentialbestimmendes Redoxpaar	Standardpotential [V]
Al / Al <sup>3+</sup>	- 1,66	Ni / Ni <sup>2+</sup>	- 0,25
Zn / Zn <sup>2+</sup>	- 0,76	Sn / Sn <sup>2+</sup>	- 0,14
Cr / Cr <sup>3+</sup>	- 0,71	Cu / Cu <sup>2+</sup>	+ 0,34
Fe / Fe <sup>2+</sup>	- 0,44	Au / Au <sup>3+</sup>	+ 1,50

Weichen die Bedingungen von den definierten Vorgaben ab, kann mit Hilfe der Nernstschen Gleichung, die bereits in Kapitel 2.2.1 vorgestellt wurde, das entsprechende Potential berechnet werden (Strauch 1987, S. 32–55).

## Diffusionsschicht und elektrolytische Doppelschicht

In einem galvanischen Elektrolyt erfolgt der Transport von Metallionen hin zur Kathodenoberfläche durch Migrations-, Konvektions- und Diffusionsvorgänge. Während der Abscheidung verarmt der Bereich vor der Oberfläche – unter natürlichen Konvektionsbedingungen, ohne eine zusätzliche Elektrolytbewegung, beträgt der Abstand  $\delta_N$  ca. 0,2 mm – an Metallionen, wodurch ein Konzentrationsgefälle entsteht. Diffusion ist der einzige wirksame Transportvorgang in diesem Bereich, der auch als Nernstsche Diffusionsschicht bezeichnet wird (Kanani 2000, S. 117–127). Wie später noch gezeigt wird, spielt die Nernstsche Diffusionsschicht eine wichtige Rolle bei der Legierungsabscheidung und kann durch einige Abscheidungsparameter beeinflusst werden.

An der Kathode sammeln sich, angezogen vom Elektronenüberschuss und umgeben von einer Hydrat- oder Komplexbildnerhülle, Metallkationen, um schrittweise reduziert zu werden. Damit stehen sich an der Oberfläche positive und negative Ladungen gegenüber, wodurch sich ein Potential ausbildet. In der Galvanotechnik wird dieser Bereich als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet und verhält sich wie ein Kondensator. Der Zusammenhang des Potentialverlaufs von der Kathodenoberfläche in den Elektrolyt ist äußerst komplex. Das einfache Helmholtz-Perrin-Modell geht von einem linearen Potentialverlauf aus, während das komplexere Gouy-Chapman-Modell berücksichtigt, dass im Bereich vor der Kathode von einer diffusen Verteilung der Metallkationen auszugehen ist (Kanani 2000, S. 177–223).

## Überspannungen

Wird bei der galvanischen Abscheidung eine externe Stromquelle angeschlossen, stellt sich ein Potential ein, das vom Gleichgewichtspotential abweicht. Die Potentialdifferenz wird als Überspannung  $\eta$  bezeichnet und berechnet sich aus dem tatsächlich anliegenden Potential  $E$  und dem Gleichgewichtspotential  $E_{Me/Me^{z+}}$  (Kanani 2000, S. 117–127):

$$\eta = |E - E_{Me/Me^{z+}}| \quad 4.1$$

Die Durchtrittsüberspannung beschreibt das notwendige Potential, um die elektrochemische Doppelschicht zu überwinden und eine Abscheidung zu ermöglichen. Neben der Durchtrittsüberspannung ist für die Legierungsabscheidung auch die Diffusionsüberspannung von Bedeutung, die sich aufgrund der Konzentrationsunterschiede in der Diffusionsschicht bildet. Prozesse bei denen die Abscheidegeschwindigkeit durch den Antransport von Metallionen durch die Nernstsche Doppelschicht bestimmt werden, heißen diffusionskontrolliert. Bei den durchtrittskontrollierten Prozessen

ist ein bestimmtes Potential nötig, um die elektrochemische Doppelschicht zu überwinden (Kanani 2000, S. 117–127).

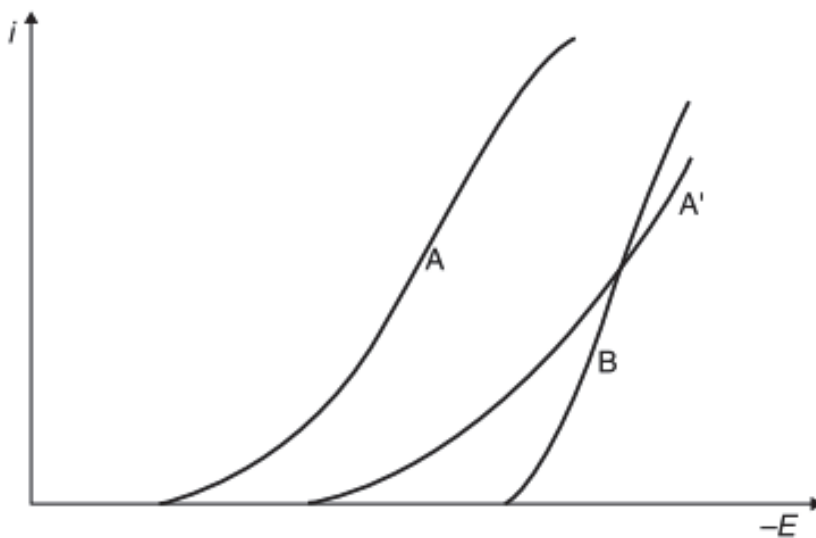
### 4.3 Theorie der Legierungsabscheidung

Die alleinige Elektrolyse von mindestens zwei Metallionen aus einer Lösung ergibt noch keine Legierungsschichten im Sinne der Definition. Häufig werden ohne weiteres Zutun aus solchen Lösungen schwammige, poröse Schichten abgeschieden, die keinerlei technische Bedeutung haben. Auf der anderen Seite ermöglicht die Galvanik die Legierungsabscheidung von Metallen, die als Reinelemente aus wässrigen Lösungen auf Grund von Wasserstoffentwicklung nicht abzuscheiden sind. Bei solchen Metallen ist das Elektrodenpotential so hoch, dass es vor der Metallabscheidung zur Abscheidung von Wasserstoff an der Kathode kommt. Als Beispiel hierfür seien Wolfram und Molybdän genannt (Brenner 1963b, S. 3–11); (Raub 1980, S. 326). Im Folgenden wird auf die theoretischen Grundlagen eingegangen, die bei der Abscheidung von Legierungen zu berücksichtigen sind.

Ob eine Legierung galvanisch abgeschieden werden kann, hängt von vielen Faktoren ab. Zunächst ist es hilfreich, die Lage der Stromdichte-Potential-Kurven der beteiligten Metalle zu betrachten. Stromdichte-Potential-Kurven zeigen die Höhe der Stromdichte bei einem bestimmten Potential. Damit lässt sich erkennen, ab welchem Potential die Metallabscheidung beginnt oder Wasserstoff entsteht. Eine gleichzeitige Abscheidung aus einer wässrigen Lösung findet dann statt, wenn die Gleichgewichtspotentiale bzw. Standardelektrodenpotentiale der beteiligten Elemente nahe beieinander liegen (vgl. Tabelle 4.1) und die Wasserstoffüberspannung der abzuschiedenden Legierung ausreichend groß ist, sodass nicht ausschließlich Wasserstoff an der Kathode abgeschieden wird. Die Legierungszusammensetzung ergibt sich dann aus den am Abscheidungspotential vorliegenden Stromdichten der beiden Metallreduktionen, wobei üblicherweise das edlere Metall zu einem größeren Anteil abgeschieden wird. Es ist jedoch auch möglich, dass bei bestimmten Gegebenheiten bei zunehmenden Abscheidungspotentialen das unedlere Metall bevorzugt abgeschieden wird und sich damit das Verhältnis umkehrt. Liegen die Gleichgewichtspotentiale weiter auseinander, kann durch immer weitere Steigerung des Abscheidungspotentials eine Legierungsabscheidung „erzwungen“ werden. Dabei entstehen meist nur poröse, schwammige Schichten, die technisch nicht von Bedeutung sind. Aus diesem Grund werden Legierungsschichten meist aus komplexierten Metallsalzlösungen abgeschieden. Eine Legierungsabscheidung kann aber nur dann gelingen, wenn die Komplexbildner die Abscheidungspotentiale der Metalle unterschiedlich stark beeinflussen, so dass die-

se näher zusammenrücken (vgl. Abbildung 4.1) (Srivastava et al. 1979, S. 372); (Brenner 1963b, S. 44–74) (Brenner 1963b); (Kanani 2000, S. 127–133).

Bei der Abscheidung von binären Legierungen gibt es zwei Formen von komplexierten Systemen. Zum einen Elektrolyte, bei denen nur ein Metallion komplexiert wird und zum anderen Elektrolyte, bei denen zwei Komplexbildner zum Einsatz kommen. Diese Elektrolyte haben den Vorteil, dass durch Variation der Komplexbildnerkonzentration die Legierungszusammensetzung eingestellt werden kann (Brenner 1963b, S. 44–74). Im Elektrolyt lösen Komplexbildner dabei zwei Vorgänge aus: (1) Die Menge an entladbaren Kationen wird geringer und (2) die Abscheidungspotentiale der komplexierten Metalle ändern sich (Kanani 2000, S. 127–133).



**Abbildung 4.1:** Verschiebung der Stromdichte-Potential-Kurve von Komponente A durch Komplexbildung (Gamburg et al. 2011, S. 210)

Ein Komplex bzw. eine Komplexverbindung besteht aus einem Zentralatom, das, entsprechend seiner Koordinationszahl, von Liganden (Komplexbildnern) umgeben ist. Die Anzahl der Liganden, die benötigt werden, um ein Zentralatom zu komplexieren, ist von ihrer „Zähnigkeit“ abhängig (Wiberg et al. 1995, S. 1205–1242).

Aus der Vielzahl der bekannten Komplexbildner stehen der Galvanotechnik nur eine begrenzte Anzahl zur Verfügung, die sich in vier Gruppen unterteilen lassen (Grünwald et al. 2004, S. 324–325): Halogenide, Pseudohalogenide, Anionen der Oxisäuren und elektrochemisch neutrale Liganden.

Aus der Gruppe der *Halogenide* werden Komplexe häufig mit den Liganden Fluorid ( $F^-$ ), Chlorid ( $Cl^-$ ), Bromid ( $Br^-$ ) gebildet. Geschrieben werden diese Komplexe in der Form  $[MeX_n]^{m-}$ , wobei Me die Bezeichnung für das metallische Zentralatom und X für den halogenidischen Liganden ist. Un-

ter *Pseudohalogeniden* werden Anionen des Stickstoffs und Kohlenstoffverbindungen wie bspw. Cyanide verstanden. Diese bilden sehr homogene Komplexe der Form  $[\text{MeX}_4]^{m-}$  und  $[\text{MeX}_6]^{m-}$ . Daher ist Cyanid auch einer der besten Komplexbilder der Galvanotechnik. Zu den *Anionen der Oxisäuren* zählen Sulfate, die eine geringe Bedeutung als Komplexbildner besitzen und Sauerstoffkomplexe wie Wolframate, Stannate und Molybdate sowie Pyrophosphate. Eine wichtige Komplexbildnergruppe bilden die *elektrochemisch neutralen Liganden*, zu denen die Carbonsäuren wie Zitronensäure, Oxalsäure, Milchsäure und eine Vielzahl von Aminosäuren gehören (Grünwald et al. 2004, S. 325–327).

Der Mechanismus der galvanischen Abscheidung von Metallen aus Komplexverbindungen ist noch nicht vollständig verstanden. Eine der geläufigsten Theorien besagt, dass in der Nähe der Kathodenoberfläche ein Umbau der Komplexverbindung erfolgt, bei dem die Komplexion in niedriger Valenzstufe beginnt Elektronen aufzunehmen und direkt zum Metall reduziert wird (Grünwald et al. 2004, S. 330–332).

„Nach einer alten Regel wird bei gleichzeitiger Entladung von zwei Metallen, die des edleren durch alle Maßnahmen begünstigt, welche die Polarisierung senken, wie niedrige Stromdichte, starke Elektrolytbewegung und Erhöhung der Badtemperatur.“ (Raub 1980, S. 327)

Die Legierungsabscheidung ist also hauptsächlich von Diffusionsvorgängen und den Kathodenpotentialen beeinflusst. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Steuerung nach den Angaben von Raub nur für den sogenannten *regulären Typ* der Legierungsabscheidung gilt. Bei der Abscheidung von Legierungen hat sich gezeigt, dass viele Systeme sich nicht verhalten wie es die Theorie vorgibt. Nach Brenner lässt sich die Legierungsabscheidung aus wässrigen Elektrolyten in fünf Typen kategorisieren, wovon der *reguläre Typ* die einfachste Form der Abscheidung darstellt. Die Abscheidung dieses Typs ist bestimmt durch die Konzentration der Metallionen in der Diffusionsschicht und folgt der Diffusionstheorie. Der Anteil des edleren Metalls kann in der Art und Weise erhöht werden, die üblicherweise die Abscheidung edler Metalle fördert. Die Abscheidung erfolgt meist aus einfachen wässrigen Lösungen der Metallsalze, es können aber auch komplexierte Systeme vom *regulären Typ* sein. Die Potentiale der beteiligten Metalle liegen meist deutlich auseinander (Brenner 1963b, S. 22–43); (Brenner 1963b, S. 75–123).

Beim *irregulären Typ* wird der Abscheidungsprozess durch die Kathodenpotentiale bestimmt und nicht durch Diffusionsvorgänge. Das Problem bei der *irregulären Abscheidung* ist, dass einige Parameter sich wie beim *regulären Typ* auswirken und andere wiederum nicht. Die Abscheidungs-

tentiale der Metalle werden beim *irregulären Typ* stark von den Komplexbildnern beeinflusst und liegen häufig nahe beieinander. Legierungsschichten, die aus diesen Systemen abgeschieden werden, bilden häufig Mischkristalle (Brenner 1963b, S. 22–43); (Brenner 1963b, S. 75–123).

Von geringer Bedeutung ist der *Gleichgewichts-Typ*, bei dem sich die Metalle im Elektrolyt und in der Schicht im Gleichgewicht befinden, wodurch der prozentuale Anteil der Metalle in Elektrolyt und Schicht gleich groß ist. Der *abnormale Typ* zeigt das gegenteilige Verhalten des *regulären-Typs*. Hier werden unedlere Metalle bevorzugt abgeschieden, wobei dies aus Elektrolyten mit und ohne Komplexierung erfolgen kann. Das *abnormale* Verhalten zeigt sich nur in bestimmten Potentialbereichen und ist relativ selten (Brenner 1963b, S. 22–43); (Brenner 1963b, S. 75–123).

Der letzte und sehr interessante Typ für die Galvanotechnik ist der sogenannte *induzierte Koabscheidungs-Typ*, bei dem Metalle, bspw. Wolfram und Molybdän, als Legierung abgeschieden werden können, deren Abscheidung als Reinschicht aus wässrigen Lösungen nicht möglich ist. Für eine solche Abscheidung sind Metalle notwendig, die die Abscheidung der nichtabscheidbaren Metalle induzieren. Im Falle von Wolfram eignen sich Metalle der Nickelgruppe. Bei den ersten drei Abscheidungstypen wird immer das edlere Metall bevorzugt abgeschieden, während bei den anderen beiden Typen nicht zwingend das unedlere Metall begünstigt reduziert wird (Brenner 1963b, S. 22–43); (Brenner 1963b, S. 75–123).

## 4.4 Parameter bei der Legierungsabscheidung

Die Auswahl der Verfahrensparameter beeinflusst die Legierungsabscheidung in unterschiedlicher Art und Weise und ist stark vom Typ der Legierungsabscheidung abhängig. Während die normalen Abscheidungstypen, allen voran die reguläre Abscheidung, relativ klaren Gesetzen folgen, sind die Auswirkungen der Parametervariationen bei den anderen Systemen nicht immer klar vorherzusehen und meist nur empirisch zu ermitteln (Brenner 1963b, S. 75–123); (Brenner 1963b, S. 122–174).

Zu den Parametern, die bei der Abscheidung variiert werden können, gehört die Elektrolytzusammensetzung, genauer gesagt die Metallionenkonzentration, der pH-Wert sowie die Konzentration der Komplexbildner und die physikalischen Parameter Stromdichte, Temperatur und Elektrolytbewegung (Brenner 1963b, S. 75–123).

## **Konzentration der Metallionen und Komplexbildner**

Der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung ist nicht immer leicht zu bewerten, da je nach Abscheidungstyp der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung mehr oder weniger den bekannten Gesetzen folgt. Grundsätzlich gilt bei der normalen Abscheidung, dass mit der Konzentration des edlen Metalls auch sehr leicht die Legierungszusammensetzung beeinflusst werden kann. Wird nach der Diffusionstheorie der Nachschub an Metallionen in der Diffusionsschicht gewährleistet, so wird das edlere Metall bevorzugt abgeschieden. Durch eine Erhöhung der Konzentration des unedleren Metalls im Elektrolyt kann dessen Anteil in der Legierungsschicht erhöht werden. Bei den nicht normalen Abscheidungen ist das Verhalten nicht immer vorherzusagen. Die Zugabe von Komplexbildnern beeinflusst die Legierungsabscheidung sehr stark. Dabei ist zu beachten, dass nicht nur die Zugabe des Komplexbildners oder der Komplexbildner eine Rolle spielt, bis alle freien Metallionen komplexiert sind, sondern darüber hinaus spielt auch die Konzentration der freien Komplexbildner eine Rolle (Brenner 1963b, S. 75–123).

## **pH-Wert**

Der Einfluss des pH-Wertes ist größer, wenn ein komplexierter Elektrolyt verwendet wird. In der Komplexchemie ist zu beobachten, dass unterschiedliche Komplexe auch unterschiedliche Bedingungen benötigen. Viele Komplexe, wie bspw. Nickel-Amin-Komplexe, funktionieren nur im neutralen bzw. alkalischen Bereich. Bei sauren pH-Werten werden die Komplexe aufgelöst. Bei Nickel ist dies an der Farbänderung des Elektrolyten vor und nach der pH-Wertänderung gut zu erkennen. Durch die Wahl des pH-Wertes kann Einfluss auf die Stärke der Komplexe und damit auf die Schichtzusammensetzung genommen werden (Brenner 1963b, S. 75–123).

## **Stromdichte**

Bei der Legierungsabscheidung ist es hilfreich, die Kathodenpotentiale und Diffusionsprozesse näher zu betrachten. Die Stromdichte hat einen Einfluss auf beide Größen und damit auch auf die Legierungszusammensetzung, die wiederum einen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften hat. Mit steigender Stromdichte wird das Kathodenpotential zu negativeren Werten in Richtung des unedleren Metalls verschoben, wodurch dessen Abscheidung begünstigt wird. Nach der Diffusionstheorie wird beim edleren Metall bei gegebener Stromdichte durch Verarmung der Metallionen in der Diffusionsschicht die Obergrenze früher erreicht als beim unedleren Metall, weshalb bei weiterer Erhöhung der Stromdichte eine weitere Erhöhung der Abscheideraten des edleren Metalls nicht



möglich ist und zwangsläufig die Abscheidung des unedleren Metalls begünstigt wird. Bei den anderen Abscheidungstypen ist der Einfluss der Stromdichte geringer, folgt selten klaren Regeln und ist damit schwer vorherzusagen (Brenner 1963b, S. 122–174).

### **Temperatur**

Die Temperatur beeinflusst die Abscheidung zum einen durch Veränderung der Polarisierung. Ob dabei das edlere oder das unedlere Metall bevorzugt abgeschieden wird, ist davon abhängig welches durch Temperaturerhöhung verstärkt hin zu positiveren Potentialen verschoben wird. Zum anderen erhöht eine Steigerung der Temperatur die Metallionenkonzentration in der Diffusionsschicht, wodurch die Abscheidung des präferiert abgeschiedenen Metalls weiter gefördert wird. Beim *regulären Typ* wird die Abscheidung des edleren Metalls durch eine Temperaturerhöhung gesteigert. Bei der *induzierten Koabscheidung* wird tendenziell die Abscheidung des induziert abgeschiedenen Metalls erhöht, während bei den anderen Typen der Einfluss der Temperatur schwer vorherzusagen ist (Brenner 1963b, S. 75–123).

### **Elektrolytbewegung**

Die Elektrolytbewegung oder Hydrodynamik beeinflusst die Abscheidung auf ähnliche Weise wie es durch die Elektrolyttemperatur oder die Veränderung von Metallionenkonzentrationen geschieht, mit dem Unterschied, dass sich durch eine Veränderung der Elektrolytbewegung nichts am elektrochemischen Charakter des Elektrolyts ändert. Die Erhöhung der Hydrodynamik verkleinert die Diffusionsschicht, wodurch in dieser die Konzentration der Metallionen an der Kathodenoberfläche ansteigt und sich der Konzentration im Elektrolyt annähert. Als Resultat einer verstärkten Hydrodynamik wird das zuvor präferierte Metall in größerem Maße abgeschieden (Brenner 1963b, S. 75–123).

---

# 5 Nickellegierungsschichten mit hoher Beständigkeit gegen Korrosion und Verschleiß

In den folgenden Kapiteln werden Nickellegierungen vorgestellt, die besonders aussichtsreich hinsichtlich der gestellten Anforderungen sind. Dabei werden zunächst die Eigenschaften des Materials bzw. der Schicht beschrieben und anschließend die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Abscheidung der Schichten vorgestellt.

## 5.1 Nickel-Schichten

Nickel ist in über 30.000 Werkstoffen enthalten. Unter anderem in hochlegierten Stählen, verschiedenen Werkstoffen aus dem Bereich Luft- und Raumfahrt und dekorativen und funktionellen Beschichtungen. Des Weiteren wird Nickel als Elektrodenmaterial in Batterien und als Katalysator eingesetzt (Brooman 2001, S. 100).

### Eigenschaften von Nickel-Schichten

Die Härte von Nickel-Schichten wird in der Literatur in großen Bandbreiten angegeben. Brugger nennt Härtewerte zwischen 250 und 650 HV (Brugger 1984, S. 84–87). Bei Jelinek 1997 werden Werte zwischen 200 und 500 HV genannt. Dabei führen alle Parameter und Maßnahmen, die die Bildung von feineren Kristallen fördern, zu härteren Nickel-Schichten (Jelinek 1997, S. 304); (Brugger 1984, S. 84–87). Die Kristallbildung ist zum einen sehr stark von den Abscheidparametern und zum anderen von organischen Zusätzen abhängig. Schichten, die aus Glanzelektrolyten abgeschieden werden, erreichen höhere Härten. Bei Glanzelektrolyten werden Zusätze verwendet, die eine einbnende Wirkung besitzen und die Schichten durch eine sehr geringe Rauheit glänzend erscheinen lassen. Diese Zusätze machen die Schichten gleichzeitig härter.

Saccharin und Naphthalinsulfonsäure werden häufig als Zusätze verwendet (Brugger 1984, S. 84–87). Durch die Zugabe dieser Substanzen lassen sich Härtesteigerungen von bis zu 230 % erreichen

(Lampke et al. 2007, S. 31). Die Härtesteigerung zeigt dabei eine starke Abhängigkeit vom Schwefelgehalt in der Schicht, der sich durch den Einbau der organischen Zusätze ergibt, in deren Molekülen Schwefel enthalten ist und sich verfeinernd auf die Kornbildung auswirkt (Jelinek 1997, S. 304); (Brugger 1984, S. 84–87). Die Verwendung von organischen Zusätzen hat jedoch auch Nachteile, da durch den Ablauf verschiedener Nebenreaktionen Zerfallsprodukte entstehen, die bei einem Einbau in die Schichten zu Versprödung und zu verringerter Korrosionsbeständigkeit führen können (Fritz 2002, S. 12).

Ein Parameter mit besonderem Einfluss auf die Härte ist die Stromdichte. Lampke et al. fanden, dass bei der Abscheidung von Nickel aus zusatzfreien Elektrolyten die niedrigsten Härten bei einer Stromdichte von  $8 \text{ A/dm}^2$  erhalten werden. Bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und mehr als  $8 \text{ A/dm}^2$  wurden jeweils höhere Härten erreicht (Lampke et al. 2007, S. 24–25). Ebenfalls hohe Härten von bis zu 500 HV lassen sich durch die Verwendung von Pulsstrom erzielen (Fritz 2002, S. 113), der wie die Zugabe von organischen Zusätzen zu feinkristallinen Schichten führt.

Bei der Verwendung von Nickel-Schichten im Bereich des Verschleißschutzes ist zu beachten, dass, wie bei vielen anderen Systemen, hohe Härtewerte nicht automatisch mit einer guten Verschleißbeständigkeit gleichzusetzen sind. Ein Beispiel hierfür sind Glanznickel-Schichten, die zwar eine hohe Härte aufweisen, aber meist durch die Einlagerung von organischen Abbauprodukten spröder und damit weniger verschleißbeständig sind (Brugger 1984, S. 84–87).

Elektrolytisch abgeschiedene Nickel-Schichten besitzen eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit in alkalischen Lösungen und verdünnten Säuren. Weniger beständig sind Nickel-Schichten in Ammoniak, schwefelhaltigen Atmosphären und konzentrierter Salzsäure. Besonders schnell korrodiert Nickel in oxidierenden Säuren wie bspw. Salpetersäure. In Meerwasser ist Nickel gut beständig, wenn dieses in Bewegung ist. Unter stationären Bedingungen korrodiert Nickel auch im Meerwasser. Den Korrosionsschutz besitzt Nickel, da es eine beständige Passivschicht ausbildet, die vor weiterem korrosiven Angriff schützt und der Nickel-Schicht ein positiveres Potential als Kupfer verleihen kann. Allerdings passiviert Nickel nur unter bestimmten Bedingungen und wird daher in der Technik meist mit einer Chrom-Schicht überzogen, wobei für die Verwendung von Chrom noch weitere positive Eigenschaften sprechen, wie eine hohe Härte, Antiadhäsion und ein günstigeres Verschleißverhalten (Alves et al. 2010, S. 1883); (Jelinek 1997, S. 281–282), (Brooman 2000b, S. 46).

Voraussetzung für den guten Korrosionsschutz ist, dass die Nickel-Schicht ohne Fehlstellen wie Poren und Risse abgeschieden wird und eine Barrierschicht zwischen dem Substratmaterial und dem Umgebungsmedium bildet. Auch ohne Passivschicht ist Nickel gegenüber Eisen elektrochemisch positiver (Ni -0,3 V SCE und Fe -0,55 V) (Brooman 2001, S. 103). Im Falle eines Schichtdefekts wird daher das Substratmaterial angegriffen und nicht die Schicht, wie es u.a. bei Zink- oder Aluminiumschichten der Fall ist.

Bei der Nickelabscheidung können Poren entstehen, die auf Wasserstoff zurückzuführen sind. Durch eine pH-Verschiebung an der Kathode hin zu höheren pH-Werten, kann es zur Bildung von Nickelhydroxid kommen, an dem abgeschiedener Wasserstoff anhaften kann. Allerdings ist in modernen Elektrolyten durch die Kontrolle des Elektrolyten und die Zugabe von Netzmitteln, die die Oberflächenspannung herabsetzen, die Gefahr der Bildung von Wasserstoffporen relativ gering, so dass es nur bei schlecht geführten Prozessen zur Bildung von Wasserstoffporen kommt (Jelinek 1997, S. 308).

Einen größeren Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Nickelabscheidung hat der Einbau von Fremdstoffen wie bspw. Schwefel, der bei ungleichmäßiger Verteilung zur Bildung von lokal unedleren Stellen führt, die einer bevorzugten Korrosion unterliegen. Daher sind Mattnickel-Schichten, deren Elektrolyte weniger organische Zusatzstoffe enthalten, deutlich korrosionsbeständiger (Brugger 1984, S. 275–280).

Nickel besitzt - wie die meisten galvanisch abgeschiedenen Schichten - Eigenspannungen. Dabei liegt eine gewisse Abhängigkeit zur Wasserstoffentwicklung vor, denn Parametereinstellungen, die eine Wasserstoffbildung reduzieren, führen auch zu einer Verringerung der Eigenspannungen. Des Weiteren verstärken sich Eigenspannungen bei der Mitabscheidung von Verunreinigungen. Dies zeigt sich unter anderem dadurch, dass nach einer Aktivkohlereinigung die Spannungen deutlich abnehmen (Brugger 1984, S. 70–79).

Brugger zitiert eine Veröffentlichung von Katz, in der Eigenspannungen von Watts Elektrolyten um 140 N/mm<sup>2</sup> (der Elektrolyt von Watts wird im folgenden Kapitel vorgestellt), Sulfamatelektrolyten von ca. 40 N/mm<sup>2</sup> und Chloridelektrolyten bei Spannungen von 280 N/mm<sup>2</sup> angegeben werden (Brugger 1984, S. 70–79). Bei der Nennung von Eigenspannungen gilt die Konvention, dass es sich bei positiven Werten um Zugeigenspannungen und bei negativen Werten um Druckeigenspannungen handelt.

Die Höhe der Eigenspannungen ist zudem von der Stromdichte abhängig. Nickel-Schichten haben bei mittleren Stromdichten die niedrigsten Eigenspannungswerte (bei mittleren Stromdichten besitzen die Schichten auch die niedrigsten Härten), bei hohen und niedrigen Stromdichten steigen die Eigenspannungen jeweils an (Jelinek 1997, S. 306).

Ganz wesentlich lassen sich die Eigenspannungen durch organische Zusätze aus der Gruppe der Glanzbildner beeinflussen. Dies sind Stoffe, die durch eine Inhibition der Abscheidung an Rauspitzen zu einer Einebnung der Oberfläche und damit zu glatten, glänzenden Schichten führen. Enthalten die Elektrolyte keine Zusätze, weisen die abgeschiedenen Schichten meist Zug-eigenspannungen auf. Dem kann durch Beimischung von Glanzbildnern entgegengewirkt werden, die die Eigenspannungen reduzieren und bei entsprechender Konzentration zu neutralen Spannungsverhältnissen oder Druckeigenspannungen führen können (Jelinek 1997, S. 293).

### **Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Schichten**

Bevor Watts 1916 mit der Entwicklung eines Hochleistungselektrolyts zur Abscheidung von Nickel-Schichten eine Wende in der Herstellung von Nickel-Schichten herbeiführte, gab es bereits etwas weniger als 100 Jahre zuvor erste Ansätze, um aus Nickelsalzen elektrolytisch metallische Nickel-Schichten zu gewinnen. Die Leistung von Watts ist deshalb sehr hoch einzustufen, da seine Formulierung in Grundzügen heute noch wesentlicher Bestandteil der technischen Nickelabscheidung ist (Jelinek 1997, S. 281). Eine der wichtigsten Neuerungen bei diesen Elektrolyten war die Zugabe von Borsäure als Puffer und die Verwendung von Chlorid durch die Zugabe von Nickelchlorid, die zu einem besseren Lösungsverhalten der Nickelanoden führte (Gaida et al. 1996, S. 157).

Es gibt heute eine Vielzahl verschiedener Nickelelektrolyte, deren Basis immer ein Nickelsalz oder eine Mischung mehrerer Salze ist. Dabei kommen u.a. Nickelsulfat, Nickelchlorid und Nickelsulfamat zum Einsatz. Durch die Metallsalze wird eine Grundkonzentration der Metallionen im Elektrolyt hergestellt. Den Nickelsalzen werden dann weitere Bestandteile wie Leitsalze, Puffersubstanzen, Porenverhütungsmittel, Glanzzusätze und Härtezusätze zugefügt. Als Leitsalze werden bei Nickelelektrolyten meist Chloride verwendet, die in Form von Nickelchlorid, selten in Form von Natriumchlorid zugegeben werden. Besonders wichtig für die Nickelabscheidung ist die Zugabe von Puffersubstanzen, ohne die es an der Kathode zu einem Anstieg des pH-Wertes kommt. Dabei entstehen Hydroxide und basische Salze. Puffernden Substanzen halten den pH-Wert während der Abscheidung konstant. Als Porenverhütungsmittel werden Netzmittel eingesetzt, die die Oberflächenspannung herabsetzen und damit verhindern, dass Wasserstoff an der Kathodenoberfläche an-

haftet. Des Weiteren können Netzmittel den Einbau von Fremdkörpern in der Schicht verhindern. Der Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit wurde bereits im letzten Abschnitt verdeutlicht. Bei dekorativen Anwendungen spielt der Glanz einer Oberfläche eine große Rolle. Durch die Zugabe von organischen Glanzbildnern, wie Einebnern, kann der Glanz gut eingestellt werden. Wie ebenfalls schon besprochen, sind Härtezusätze ein wichtiger Bestandteil von technischen Nickel-Schichten, um gezielt mechanische Eigenschaften einstellen zu können (Jelinek 1997, S. 282–284).

Eine sinnvolle Unterteilung der verschiedenen Nickelelektrolyte kann nach den Hauptbestandteilen des Elektrolyts getroffen werden (Gaida et al. 1996, S. 171–186):

- Schwefelsaure Elektrolyte auf Nickel-Sulfat-Basis
- Salzsaurer Elektrolyte auf Nickel-Chlorid-Basis
- Sulfamatelektrolyte auf Nickel-Sulfamat-Basis
- Fluorboratelektrolyte auf Nickel-Fluorborat-Basis

Die wohl bekannteste Formulierung eines schwefelsauren Elektrolyten ist die nach Watts. Er besteht aus 240 bis 310 g/l Nickelsulfat, 45 bis 50 g/l Nickelchlorid und 30 bis 40 g/l Borsäure und wird bei pH-Werten zwischen 3 und 5 und Temperaturen zwischen 50 und 70 °C betrieben. Durch Variation der Metallionenkonzentration im Elektrolyt kann in Grenzen die Streufähigkeit beeinflusst werden. Durch Verminderung des Nickelanteils streut der Elektrolyt besser. Allerdings verkleinert sich das Fenster der anwendbaren Stromdichte, da hohe Stromdichten bei Elektrolyten mit niedriger Nickelkonzentration zu inhomogenem Schichtwachstum führen können. Chlorid verbessert die Anodenlöslichkeit und führt ebenfalls zu einem besseren Streuvermögen. Besonders empfindlich sind Nickelelektrolyte hinsichtlich des pH-Wertes, der bei einem Anstieg über pH 4 zur Entwicklung von Nickelhydroxiden führt, die die Qualität der Schicht deutlich beeinflussen und, wie bereits diskutiert, zur Bildung von Wasserstoffporen führen können (Gaida et al. 1996, S. 171–186).

Neben den schwefelsauren Elektrolyten werden seltener Elektrolyte auf Chloridbasis eingesetzt. Diese besitzen zwar aufgrund der besseren Leitfähigkeit eine höhere Streufähigkeit, die bei komplexen Bauteilen von Vorteil sein kann. Jedoch weisen Schichten, die aus chloridhaltigen Elektrolyten abgeschieden wurden, höhere innere Spannungen auf und erfordern einen größeren anlagentechnischen Aufwand, da der hohe Chloridgehalt eine sehr korrosive Atmosphäre schafft. Diese hochchloridhaltigen Elektrolyte bestehen aus ca. 200 g/l Nickelchlorid, ca. 100 g/l Nickelsulfat und

30 bis 40 g/l Borsäure. Die Verfahrensparameter sind mit denen der schwefelsauren Elektrolyte zu vergleichen (Gaida et al. 1996, S. 171–186).

Sulfamatelektrolyte werden vor allem bei der Dickvernickelung und der Galvanoplastik (Galvanoformung) eingesetzt. Bei Sulfamatelektrolyten wird Nickel als Salz der Amidoschwefelsäure bereitgestellt, wobei wesentlich höhere Nickelkonzentrationen von bis zu 165 g/l erreicht werden können. Der Vorteil dieser hohen Nickelkonzentrationen ist, dass bei ausreichender Warenbewegung Stromdichten von bis zu 50 A/dm<sup>2</sup> möglich sind. Besonders spannungsarme, duktile Schichten können aus chloridfreien Sulfamatelektrolyten abgeschieden werden (Brugger 1984, S. 19–24), (Gaida et al. 1996, S. 171–186).

## **5.2 Nickel-Phosphor-Schichten**

Nickel-Phosphor-Schichten werden sehr vielseitig eingesetzt. Die Anwendungsgebiete reichen von der Automobilindustrie über den Maschinenbau, die Luft- und Raumfahrtindustrie bis hin zur Erdöl und Gasindustrie. Ni-P kann auf Metallen wie Stahl und Aluminium, mit der entsprechenden Vorbehandlung auch auf verschiedenen Kunststoffen abgeschieden werden. In Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet können die Anforderungen durch eine variable Legierungszusammensetzung und Schichtdicke erfüllt werden. Besonders korrosionsbeständig, auch in maritimer Umgebung, sind Ni-P-Schichten mit einem Phosphor-Gehalt von 10-14 wt.%, mit denen eine Beständigkeit in neutraler Salzsprühnebelprüfung von 1000 h nach (DIN EN ISO 9227:2006) möglich ist. Im Bereich der Offshore-Industrie werden Ni-P-Schichten bspw. bei Wärmetauschern, Lagergehäusen, Rohrverbindungen und Ventilen eingesetzt (Kanani 2007, S. 560–598). Des Weiteren werden Ni-P-Schichten bei Offshore-Windenergieanlagen zur Panzerung der Rotorblätter verwendet (Roy 2013, S. 223).

### **Eigenschaften von Nickel-Phosphor-Schichten**

Die Härte von Ni-P-Überzügen liegt im abgeschiedenen Zustand zwischen 450 – 700 HV, wobei bei hohen Phosphor-Gehalten über 10 wt.% die Härte bei ca. 500 HV liegt und bei einem niedrigeren Phosphor-Anteil die Härte bis auf 700 HV steigen kann. Eine Steigerung der Härte um den Faktor 2 kann bei Ni-P-Schichten durch Tempern bei über 250 °C erreicht werden (Riedel 1989, S. 120–121); (Kanani 2007, S. 314–315). Auf die Härtesteigerung durch eine thermische Nachbehandlung wurde im Projekt POSEIDON nicht weiter eingegangen, da der verwendete Werkstoff 100Cr6 für Temperaturbelastungen über 200 °C nicht geeignet ist, wobei er seine Festigkeit verlieren wür-

de. Eine Behandlung unter 200 °C über einen wesentlichen Zeitraum ist zwar möglich, jedoch ist dies nicht wirtschaftlich.

Im Vergleich zu galvanisch abgeschiedenem Nickel weisen Ni-P-Schichten im ungetemperten Zustand eine sehr gute Verschleißbeständigkeit auf. Gegenüber Hartchromschichten sind jedoch höhere Verschleißraten zu erwarten. Eine thermische Nachbehandlung kann die Beständigkeit grundsätzlich deutlich verbessern, wobei dies im Rahmen dieser Arbeit nicht umsetzbar war. Im abgeschiedenen und ungetemperten Zustand dominiert im Stift-Scheibe-Test der Adhäsivverschleiß aufgrund der hohen Duktilität der Ni-P-Schichten (Riedel 1989, S. 128–130).

Analog zu galvanisch abgeschiedenem Nickel sind Ni-P-Schichten in alkalischen Medien besser beständig als in sauren. Die Abtragsrate einer phosphorreichen Schicht in einer Salzsäurelösung kann bis zu 50 µm/a betragen, während die Werte in Natronlauge auf unter 2 µm/a fallen können. Im Meerwasser hängt die Beständigkeit sehr stark von der Zusammensetzung der Ni-P-Schicht ab. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass ein höherer Phosphor-Gehalt und eine höhere Reinheit des Überzugs zu höherer Beständigkeit führen (Riedel 1989, S. 131–139).

Die hervorragende Korrosionsbeständigkeit von Ni-P-Überzügen kann durch mehrere Faktoren erklärt werden: Bei der Abscheidung von Ni-P-Schichten können zwar Poren durch Gasentwicklung während der Abscheidung entstehen, mit entsprechenden Abscheidungsprozessen kann dies jedoch verhindert, bzw. minimiert werden, so dass ein direkter Angriff auf das Grundmaterial vermieden wird. Je dicker die Schichten abgeschieden werden, desto geringer ist das Risiko, dass eine Pore bis zum Grundmaterial reicht (Riedel 1989, S. 98–102). Darüber hinaus sind phosphorhaltige Schichten ab einer Phosphorkonzentration von 8 wt.% röntgenamorph. Es ist allgemein anerkannt, dass röntgenamorphe Schichten durch ihre Homogenität weniger Angriffspunkte für Korrosion bieten und damit wesentlich beständiger sind als mikrokristalline bzw. nanokristalline Materialien (Ni-P-Schichten mit weniger als 8 wt.% P), bei denen durch die hohe Anzahl von Korngrenzen ein vermehrter Angriff von Korrosion auftritt (Kanani 2007, S. 163); (Gao et al. 2004, S. 102). Ein weiterer Grund für die gute Korrosionsbeständigkeit von Ni-P-Schichten ergibt sich, wenn die sich auf der Oberfläche abspielenden Reaktionen genauer betrachtet werden, welche sich beim Kontakt mit wässrigen Medien ergeben. Zunächst kommt es am Gleichgewichtspotential zu einer Auflösung von Nickel, wodurch eine an Nickel verarmte Oberfläche zurückbleibt. Die zurückbleibende phosphorreiche Deckschicht bildet zusammen mit Wasser Hypophosphitanionen, die eine weitere Auflösung dadurch verhindern, dass kein weiteres Wasser zum Nickel gelangen kann. Ni-P bildet also keine



wirkliche Passivschicht im Sinne eines Oxids, ist aber durch Veränderungen an der Oberfläche wesentlich in seiner Reaktivität behindert (Elsener et al. 2008, S. 1059); (Rabizadeh et al. 2011, S. 137).

Zur Tribokorrosionsbeständigkeit von Ni-P-Schichten ohne eingelagerte Partikel ist wenig bekannt. Lee et al. untersuchten nicht außenstromlos, sondern galvanisch abgeschiedene Ni-P-Schichten auf ihr Verhalten bei gleichzeitiger Verschleiß- und Korrosionsbelastung in Natriumchloridlösung. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass Ni-P-Schichten im Bereich niedriger anodischer Potentiale sehr gut beständig sind. Bei steigenden anodischen Potentialen kam es zur Lochfraßkorrosion und zur Bildung von Korrosionsprodukten an der Oberfläche, die wiederum die Reibwerte reduzierten. Im Bereich hoher anodischer Potentiale sind galvanisch abgeschiedene Ni-P-Schichten nicht tribokorrosionsbeständig (Lee et al. 2011, S. 1608). Inwieweit der Abscheidungsmechanismus die Beständigkeit beeinflusst, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Wie galvanisch abgeschiedene Schichten weisen auch außenstromlos abgeschiedene Ni-P-Schichten Eigenspannungen auf. Dabei sind die Spannungen vor allem vom pH-Wert, vom Phosphor-Gehalt und vom Grundmaterial abhängig. Sind die Phosphor-Anteile niedrig, sind die Schichten mit Zugspannungen behaftet, bei höheren Phosphor-Gehalten liegen Druckeigenspannungen vor. Bei 6 wt.% Phosphor werden Zugspannungen von ca. 35 N/mm<sup>2</sup> gemessen, bei 10,5 wt.% ist die Spannung neutral oder es liegt eine geringe Druckeigenspannung vor. Einen großen Einfluss auf den Spannungszustand hat das Elektrolytalter. Mit zunehmendem Elektrolytalter können sich die Druckspannungen hin zu Zugspannungen entwickeln (Riedel 1989, S. 110–113).

### **Verfahren zur außenstromlosen Abscheidung von Nickel-Phosphor-Schichten**

Erste Abscheidungsversuche von Nickel mit Hilfe von Reduktionsmitteln in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts führten zu wenig befriedigenden Ergebnissen, sodass die außenstromlose Vernickelung erst um 1950 ihren Durchbruch erlangte. Brenner und Riedel fanden bei Versuchen zur elektrolytischen Abscheidung von Ni-W, dass durch die Zugabe von Natriumhypophosphit mehr Metall abgeschieden wurde, als es die Berechnung der Stromausbeute zugelassen hätte. Die Entwicklung schritt ab diesem Zeitpunkt zügig voran, da mit dieser Abscheidungsmethode Bereiche beschichtet werden konnten, die mit galvanischen Prozessen nicht erreichbar waren. Ein weiterer wichtiger Entwicklungsschritt war die Abscheidung von hochphosphorhaltigen Schichten, die sogenanntes metallisches Glas bilden und damit sehr gute Korrosionsbeständigkeit zeigten (Riedel 1989, S. 21–23).

Heutzutage werden bei der chemischen Vernickelung hauptsächlich Elektrolyte verwendet, bei denen das Reduktionsmittel Hypophosphit eingesetzt wird. Wie bereits einleitend beschrieben, kann aus einer Lösung von Nickelsalzen und dem Reduktionsmittel keine brauchbare Schicht abgeschieden werden. So sind Stabilisatoren notwendig, um die Zersetzung des Elektrolyts durch unkontrollierte autokatalytische Prozesse zu verhindern. Auf der anderen Seite kann durch organische und anorganische Zusätze eine gezielte Einstellung der Schichteigenschaften wie Eigenspannung, Härte und Verschleißfestigkeit erfolgen. Ein Ni-P-Elektrolyt enthält daher folgende Bestandteile (Kanani 2007, S. 47–66): Nickelsalze, Reduktionsmittel, Komplexbildner, Stabilisatoren, Beschleuniger, pH-Regulatoren und Netzmittel. Die wesentlichen Bestandteile werden nachfolgend erläutert:

Der Nickelgehalt in Ni-P-Elektrolyten beträgt üblicherweise zwischen 2 – 8 g/l und muss zur Qualitätssicherung innerhalb der Verfahrensgrenzen gehalten werden. Meist wird Nickelsulfat verwendet, aber auch Nickelchlorid kommt zum Einsatz (Kanani 2007, S. 54).

Ni-P-Schichten werden am häufigsten aus hypophosphithaltigen Elektrolyten abgeschieden, da diese im Vergleich zu anderen Reduktionsmitteln einfacher zu kontrollieren sind und höhere Abscheideraten aufweisen. Durch die Oxidation des Hypophosphits werden Elektronen frei, die an der Oberfläche zur Reduktion des Nickels und gleichzeitig zum Einbau von Phosphor in die Schicht führen (Sahoo et al. 2011, S. 1761–1762). Der Gehalt an Reduktionsmittel im Elektrolyt wirkt sich auf die Konzentration des Phosphors in der Schicht aus. Bis zu einer Natriumhypophosphitkonzentration von 20 g/l steigt der Phosphorgehalt in der Schicht; eine weitere Zunahme hat keinen Einfluss auf die Legierungszusammensetzung (Kanani 2007, S. 55–56).

Durch die Zugabe von Komplexbildnern wird Nickel im Elektrolyt gebunden: damit wird verhindert, dass es als Nickelhydroxid oder -Phosphit ausfällt. Des Weiteren können über die Komplexbildnerkonzentration der Gehalt an freien Metallionen gesteuert und damit die Abscheideraten beeinflusst werden. Üblicherweise liegt die Konzentration der Komplexbildner zwischen 10 – 40 g/l. Gleichzeitig haben viele Komplexbildner eine puffernde Wirkung und verhindern damit eine Verschiebung der pH-Werte während der Abscheidung. Bei Ni-P-Elektrolyten werden als Komplexbildner sehr häufig Citrate, Acetate, Propionate und weitere Salze organischer Säuren verwendet. (Sahoo et al. 2011, S. 1762); (Kanani 2007, S. 48).

Weiterhin werden Ni-P-Elektrolyten Stabilisatoren zugesetzt, um eine Abscheidung an ungewünschten Stellen, wie den Behälterwänden oder Rohrleitungen, zu verhindern. Stabilisatoren sind meist Schwermetallionen, die in sehr geringen Mengen im Elektrolyt enthalten sind. Je höher die

Konzentration des Stabilisators, desto geringer ist die Abscheidegeschwindigkeit. Es muss daher ein Mittelweg zwischen Stabilität des Elektrolyts und der Wirtschaftlichkeit gefunden werden (Riedel 1989, S. 58–59).

Im Vergleich zur elektrolytischen Metallabscheidung sind bei der chemischen Vernickelung vor allem die Elektrolyttemperatur und der pH-Wert von Bedeutung. Die beiden Parameter haben einen großen Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit und die Legierungszusammensetzung. Die Temperatur ist hauptsächlich für die Abscheidegeschwindigkeit verantwortlich. Die sehr hohen Temperaturen von 85 – 95 °C sind notwendig, um zum einen die autokatalytische Reaktion zu starten und zum anderen eine hohe Abscheiderate für eine wirtschaftliche Abscheidung zu gewährleisten. Der pH-Wert hat ebenfalls einen Einfluss auf die Abscheiderate. Bei sauren Elektrolyten zwischen pH 3,5 und 6 steigt die Abscheiderate deutlich unter Zunahme des pH-Wertes. Allerdings muss dabei ein Gleichgewicht zwischen der Abscheiderate und der Legierungszusammensetzung gefunden werden. Denn mit der Erhöhung des pH-Wertes sinkt der Phosphorgehalt in der Schicht und damit wird die Korrosionsbeständigkeit herabgesetzt (Riedel 1989, S. 48–53).

Eine Vielzahl von Verfahren zur außenstromlosen Abscheidung von Ni-P-Schichten ist kommerziell verfügbar.

### **5.3 Nickel-Chrom-Schichten**

Metallurgisch erzeugte Nickel-Chrom-Legierungen haben eine hervorragende Beständigkeit gegen oxidierende Säuren und heiße alkalische, oxidierende Flüssigkeiten. Für diese Schutzwirkung muss die Legierung allerdings mindestens 10 wt.% Cr enthalten, bei höheren Einsatztemperaturen sind 18 wt.% erforderlich. Hauptsächlich werden Ni-Cr-Legierungen in Generatoren von Kernkraftwerken eingesetzt (Alves et al. 2010, S. 1885–1886). Im Gegensatz zu den metallurgisch hergestellten Legierungen befindet sich die Entwicklung der galvanischen Abscheidung noch am Anfang, obwohl es seit einigen Jahrzehnten Arbeiten zu diesem Schichtsystem gibt. In jüngerer Zeit hat die Abscheidung erneutes Interesse erlangt, da es als potentieller Hartchromersatz angeführt wird (Huang et al. 2009, S. 3686). Die Anzahl der Veröffentlichungen zu den mechanischen Eigenschaften galvanisch abgeschiedener Ni-Cr-Schichten ist jedoch überschaubar.

## Eigenschaften von Nickel-Chrom-Schichten

Die Zusammensetzung von Ni-Cr-Schichten kann in einem sehr großen Bereich variiert werden. Hauptsächlich durch Veränderung der Stromdichte können Schichten mit einem Cr-Gehalt bis 90 wt.% erzeugt werden. Einen Gehalt von 90 wt.% erzielten Huang et al. mit einer Stromdichte von 30 A/dm<sup>2</sup> (Huang et al. 2009, S. 3687). Sheiban et al. beobachteten bei niedrigeren Stromdichten ein ähnliches Verhalten. Bei der maximal untersuchten Stromdichte von 21 A/dm<sup>2</sup> betrug der Cr-Anteil ca. 50 wt.% (Sheibani Aghdam et al. 2015, S. 145–146).

Durch die Variation der Zusammensetzung lässt sich die Härte der abgeschiedenen Legierung ebenfalls beeinflussen. Sheibani et al. erzielten bei einem Cr-Gehalt von ca. 20 wt.% eine Härte von 542 HV und bei 50 wt.% 714 HV (Sheibani Aghdam et al. 2015, S. 147). Im Gegensatz zu diesen Werten wurden von Huang et al. bei chromreichen Schichten Härtewerte von 570 HV und bei nickelreichen Schichten Werte von lediglich 385 HV erreicht. In dieser Veröffentlichung wird angegeben, dass die Härte im Falle der chromreichen Schichten durch eine Wärmebehandlung deutlich gesteigert werden kann (Huang et al. 2009, S. 3688). Wie bereits dargelegt, kann der Lagerstahl 100Cr6 nicht über 200 °C getempert werden.

Bei der Abscheidung von Ni-Cr-Schichten treten sehr häufig Risse auf, die die Korrosionsbeständigkeit erheblich beeinflussen können. Als Ursache für Rissbildung gilt die Koabscheidung von Wasserstoff, die zunächst zu Bildung von Chromhydriden führt. Entweicht der Wasserstoff, reduziert sich das Schichtvolumen um bis zu 15 %, was wiederum hohe innere Spannungen erzeugt, die sich durch Bildung von Rissen abbauen (Lin et al. 1992, S. 359). Lin et al. schlagen ein Pulsstromverfahren mit Reverspulse vor, bei dem durch kurze anodische Pulse die Auflösung der Chromhydride initiiert wird. Die Abscheidung von rissfreien Ni-Cr-Schichten ist möglich. Sie weisen jedoch nur eine Schichtdicke von 5 µm auf (Lin et al. 1992, S. 360). Häufig treten Risse erst bei höheren Schichtdicken auf.

Dass die Verschleißbeständigkeit nicht immer proportional mit der Härte steigt, zeigen die Verschleißuntersuchungen von Sheibani et al. Zunächst sinkt der Verschleiß im Stift-Scheibe-Test bei zunehmendem Cr-Gehalt und damit zunehmender Härte. Bei 50 wt.% Cr und einer Härte von 714 HV beträgt der Verschleiß jedoch das sechsfache des niedrigsten Verschleiß bei 40 wt.% Cr und einer Härte von 655 HV. Dies ist auf die größere Anzahl von Rissen bei hohen Stromdichten zurückzuführen (Sheibani Aghdam et al. 2015, S. 147–148).

Metallurgisch hergestellte Ni-Cr-Legierungen erhalten ihre Korrosionsbeständigkeit durch die Bildung von beständigen Passivschichten. Huang et al. untersuchten die Beständigkeit von galvanisch abgeschiedenen Ni-Cr-Schichten in 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und kamen zu dem Ergebnis, dass Schichten, die bei 30 bzw. 40 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wurden und einen hohen Chromgehalt aufweisen, passivieren (Huang et al. 2009, S. 3689).

Bei elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen in 3,5 % NaCl zeigen Ni-Cr-Schichten mit einem Chromgehalt von ca. 40 wt.% die niedrigsten Korrosionsströme. Diese liegen bei 20 wt.% Cr bei 7,9  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Korrosionspotential:  $E_{\text{corr}} = -383$  mV), 40 wt.% Cr bei 4,6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Korrosionspotential:  $E_{\text{corr}} = -403$  mV) und bei 50 wt.% Cr bei 18,3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $E_{\text{corr}} = -421$  mV). Ein negativeres Korrosionspotential bedeutet, dass die Schicht unedler ist. Mit einem hohen Chromgehalt verbessert sich zunächst die Korrosionsbeständigkeit (wie es auch bei metallurgisch hergestellten Ni-Cr-Legierungen der Fall ist), jedoch treten bei der galvanischen Abscheidung mit zunehmendem Chromgehalt vermehrt Risse auf, die wiederum die Korrosionsbeständigkeit verringern (Sheibani Aghdam et al. 2015, S. 147).

Es sind keine Tribokorrosions-Untersuchungen zu galvanisch abgeschiedenen Ni-Cr-Schichten bekannt.

### **Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Chrom-Schichten**

Lin et al. berichten von Arbeiten zu Ni-Cr Legierungen nach 1960, die vor allem wegen der guten Korrosionsbeständigkeit der Legierung durchgeführt wurden. Die größte Herausforderung bei der Entwicklung der Ni-Cr-Legierungsschichten scheint das Auftreten von Rissen während der Abscheidung zu sein (Lin et al. 1992, S. 359)

Aufgrund der Unterschiede des kathodischen Polarisationsverhaltens von Nickel und Chrom ist es möglich, Legierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen abzuscheiden. Dabei lassen sich Schichten mit höherem Chromanteil bei negativeren Potentialen oder höheren Stromdichten abscheiden (Surviliené et al. 2012, S. 9903); (Huang et al. 2009, S. 3687).

Die in der Literatur vorgeschlagenen Elektrolyte verzichten meist auf die Verwendung von sechswertigen Chromverbindungen. Im Gegensatz zu den sechswertigen Verbindungen sind dreiwertige Verbindungen in Wasser weniger stabil und bilden verschiedene Komplexe. Um dies zu verhindern, ist die Zugabe von schwachen Komplexbildnern sinnvoll, um die dreiwertigen Chromverbindungen zu stabilisieren (Surviliené et al. 2012, S. 9902).

Der von Lin et al. verwendete Elektrolyt hat eine Zusammensetzung aus 100 g/l  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 30 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15 g/l NaBr, 50 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 30 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 80 g/l  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 35 ml/l 98 % HCOOH. Der pH-Wert des Elektrolyts betrug 4 (Lin et al. 1992, S. 359). Im Elektrolyt dient Natriumcitrat als Komplexbildner. Huang et al. schlagen einen Elektrolyt basierend auf 0,8 mol/l  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 0,2 mol/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit einer Konzentration von 2,1 mol/l Harnstoff als Komplexbildner vor. Dem Elektrolyt werden zusätzlich Leit- und Puffersalze hinzugefügt. Eine Angabe zum pH-Wert wird nicht gemacht (Huang et al. 2009, S. 3686).

Die Badtemperaturen bei der Ni-Cr Abscheidung werden meist mit 20 – 30 °C angegeben und haben Einfluss auf die Rauheit der Schicht. Bei höheren Temperaturen nimmt die Rauheit ab, was auf die Verbesserung der Diffusionsprozesse an der Kathodenoberfläche zurückgeführt wird (Lin et al. 1992, S. 359).

Aus dem Jahr 1984 liegt ein Patent zur Pulsabscheidung hochkorrosions- und verschleißbeständiger Ni-Cr-Schichten (US 4,461,680 1983).

## 5.4 Nickel-Kupfer-Schichten

Nickel-Kupfer-Legierungen sind beständig in vielen Arten von Medien. Dazu gehören Brack- und Meerwasser (Alves et al. 2010, S. 1884). Als Nickel-Kupfer-Legierungen werden Legierungen bezeichnet, bei denen mehr als 50 % Nickel enthalten sind. Zusammensetzungen mit mehr als 50 % Kupfer werden, wie bereits beschrieben, aufgrund der zu geringen Verschleißbeständigkeit nicht weiter betrachtet. Durch Erhöhung des Nickelanteils verbessern sich die mechanischen Eigenschaften der Legierungen, so dass die Legierungen beständig gegen Strömungverschleiß, Abrasion und Erosion werden. Im Meerwasserbereich werden diese Legierungen, je nach Zusammensetzung, in der Offshore-Öl- und Gasindustrie, in besonders korrosiven Umgebungen wie Tiden- und Spritzwasserzonen, sowie in Wärmetauschern und Meerwasserentsalzungsanlagen eingesetzt (Powell et al. 2011, S. 7).

### Eigenschaften von Nickel-Kupfer-Schichten

Meerwasser verhält sich nicht nur wegen seines hohen Chloridgehalts sehr korrosiv gegenüber metallischen Materialien, sondern auch wegen der im Meerwasser enthaltenen Bakterien, die die sogenannte mikrobiell induzierte Korrosion auslösen. Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, sind Materialien, die einen toxischen Oberflächenfilm ausbilden können, beständiger in Meerwasser, in dem

Bakterien enthalten sind. Nickel-Kupfer-Legierungen gehören durch das enthaltene Kupfer zu den Legierungen, die sehr gute antimikrobielle Eigenschaften aufweisen. Diese Wirkung entfaltet Kupfer allerdings nur, wenn das Umgebungsmedium gut belüftet ist und sich das für die Bakterien toxische  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus Kupfer und Luftsauerstoff bilden kann (De Ma et al. 2009, S. 2181). Neben den positiven Effekten des Kupfers hinsichtlich mikrobiell induzierter Korrosion (MIC) verbessert Kupfer die Korrosionsbeständigkeit von Nickel gegen nichtoxidierende Säuren (Alves et al. 2010, S. 1883).

Metallurgisch hergestellte Nickel-Kupfer-Legierungen mit einem Kupferanteil von rund 30 % sind besonders korrosionsbeständig in Meerwasser, da das Kupfer die Beständigkeit des Nickels gegenüber Chloriden deutlich verbessert. Beschichtungen sind eine kostengünstige Möglichkeit oberflächenspezifische Materialeigenschaften von Werkstoffen nur dort anzuwenden, wo diese benötigt werden. Im Falle von Nickel-Kupfer-Legierungen gibt es daher seit langem die Bestrebung, die hervorragenden Korrosionseigenschaften in Nickel-Kupfer-Beschichtungen zu überführen (Ashassi-Sorkhabi et al. 2002, S. 155). Hinsichtlich der Korrosionseigenschaften beschreiben verschiedene Veröffentlichungen, dass Kupferanteile von ca. 30 % auch bei den galvanisch abgeschiedenen Nickel-Kupfer-Legierungen die beste Korrosionsbeständigkeit aufweisen (Cherkaoui et al. 1988, S. 250), (Rode et al. 2005, S. C248), (Ghosh et al. 2000, S. 59).

Der Korrosionsstrom beträgt bei Ni-30 % Cu zwischen  $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  für Schichten, die mit Gleichstrom abgeschiedene wurden, was dem Korrosionsstrom von metallurgisch hergestellten Nickel-Kupfer-Legierungen (Monel) entspricht. Die Werte lassen sich verbessern, wenn die Schichten mit Pulsstrom abgeschieden werden. Dies hat eine Halbierung des Korrosionsstroms zur Folge. Das Korrosionspotential ist für Schichten mit -400 mV bis -500 mV negativer als das Korrosionspotential des Vollmaterials mit ca. -200 mV (gemessen jeweils gegen SCE) (Cherkaoui et al. 1988, S. 250). Untersuchungen von Ghosh zeigen bei einer potentiodynamischen Polarisation in 3 % NaCl-Lösung ein besseres Passivierungsverhalten der Schichten, die mit Pulsstrom abgeschieden wurden, als Monel-Vollmaterial. Mit Gleichstrom abgeschiedene Schichten passivieren in den Untersuchungen jedoch nicht (Ghosh et al. 2005, S. 71). Den guten Schutz vor Korrosion erhalten die Nickel-Kupfer-Legierungen durch die Bildung eines Passivfilms, wobei sich die Beständigkeit nach Pellicer et al. ab einem Kupferanteil von ca. 13 % nicht mehr weiter verbessert und dabei besser ist als die Beständigkeit von reinen Nickel-Schichten (Pellicer et al. 2011, S. 5292).

Galvanisch abgeschiedene Nickel-Kupfer-Schichten sind härter als das entsprechende Vollmaterial. Dabei ist die Härte der Nickel-Kupfer-Schichten stark vom Kupfergehalt abhängig und nimmt mit

steigendem Anteil ab. Zudem sind Schichten, die mit Pulsstrom abgeschieden wurden, deutlich härter als Schichten, die mit Gleichstrom abgeschieden wurden. Ghosh gibt für mit Pulsstrom erzeugte Schichten Werte von bis zu 500 KHN<sub>50</sub>, für mit Gleichstrom abgeschiedene Schichten Werte um 400 KHN<sub>50</sub> und für Monel-400 Werte von 260 KHN<sub>50</sub> an. Die Schichten und das Vollmaterial haben jeweils einen Kupferanteil von ca. 30 % (Ghosh et al. 2000, S. 58). Im Kleinlastbereich entspricht die Härte nach Knoop ungefähr der Härte nach Vickers (Dengel 1973, S. 386–389).

Cherkaoui et al. geben für Nickel-Kupfer-Schichten mit rund 30 % Kupferanteil ebenfalls Härte-  
werte von 450 HV an. Bei höheren Stromdichten, die zur Reduktion des Kupferanteils führen, und der Verwendung von Pulsstrom sind Härten bis zu 600 HV erreichbar (Cherkaoui et al. 1988, S. 249). Es konnten keine Veröffentlichungen zur Beständigkeit bei tribokorrosiver Belastung gefunden werden. Für den Einsatz unter tribologischer Belastung sind neben der Härte Schichteigenschaften wie die inneren Spannungen zu betrachten. Wie die meisten galvanisch abgeschiedenen Schichten weisen auch Nickel-Kupfer-Schichten Zugeigenspannungen auf. Brenner postulierte, dass bei der galvanischen Legierungsabscheidung tendenziell höhere innere Spannungen auftreten, als bei der Abscheidung von Reinschichten (vgl Kapitel 4.1). Bei ihren Untersuchungen zu den Eigenspannungen von Pulsstrom-Schichten und Gleichstrom-Schichten konnten Cherkaoui et al. bei den Gleichstrom-Schichten Zugspannungswerte zwischen 70 N/mm<sup>2</sup> bei 3 A/dm<sup>2</sup> und 130 N/mm<sup>2</sup> bei 1 A/dm<sup>2</sup> messen. Bei den Pulsstrom-Schichten liegen die inneren Zugspannungen in einem breiteren Bereich und betragen zwischen 60 N/mm<sup>2</sup> und 200 N/mm<sup>2</sup> (Cherkaoui et al. 1988, S. 249). Ebenfalls Zugeigenspannungen bestimmten Ghosh et al. mit Hilfe eines Spiralkontraktometers (Ghosh et al. 2000, S. 49).

### **Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Kupfer-Schichten**

Die Bestrebungen, Nickel-Kupfer-Legierungen galvanisch abzuscheiden, reichen bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts zurück. Die ersten Veröffentlichungen zu Nickel-Kupfer-Legierungen und anderen Legierungen von Kupfer mit Metallen der Eisengruppe hat Brenner in seinem Buch zur galvanischen Legierungsabscheidung zusammengetragen (Brenner 1963b, S. 558). Die Motivation war damals wie heute, Monel-Legierungen galvanisch abzuscheiden, die bereits damals für ihre sehr gute Korrosionsbeständigkeit bekannt waren. Eine gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Kupfer ist aufgrund des deutlichen Abstands der Reduktionspotentiale der beiden Metalle nicht ohne weiteres möglich. Kupfer ist mit einem Standardpotential von 0,34 V deutlich edler als Nickel mit – 0,25 V (Green et al. 1998, S. 875); (Brenner 1963b, S. 558). Erst durch die Zugabe von geeig-



neten Komplexbildnern, die das Reduktionspotential von Kupfer hin zu negativeren Werten verschieben, ist eine gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Kupfer möglich. Dies sind unter anderen Citrate, Pyrophosphate, Oxalate, Ammoniak und Thiosulfate (Green et al. 1998, S. 875); (Brenner 1963b, S. 558).

Die Citrate sind bei der Ni-Cu Abscheidung eine der wichtigsten Komplexbildnergruppen, da sie neben der guten Komplexierung und einer geringen Toxizität zusätzlich pH-puffernde und glanzbildende Eigenschaften besitzen (Green et al. 1998, S. 875). Daher finden sich in vielen Veröffentlichungen nach 1980 häufig Elektrolyte, bei denen die Metallionen mit Citraten komplexiert wurden. Bei alkalischen Nickel-Kupfer-Elektrolyten wird der pH-Wert häufig mit Ammoniak eingestellt, das die Nickel-Ionen zusätzlich komplexiert (Chassaing et al. 1987, S. 1268); (Cherkaoui et al. 1988, S. 244); (Green et al. 1998, S. 876); (Ghosh et al. 2000, S. 49); (Ghosh et al. 2005, S. 64); (Pellicer et al. 2011, S. 5286). Doch nicht nur das Citrat als Komplexbildner beeinflusst die gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Kupfer. Untersuchungen von Chassaing zeigten, dass  $\text{NiSO}_4$  eine inhibierende Wirkung auf die Kupferabscheidung besitzt, während das  $\text{Cu(II)}$  eine katalytische Wirkung auf die Reduktion des Nickels hat (Chassaing et al. 1987, S. 1269).

Die Legierungsabscheidung von Nickel-Kupfer zeigt eine starke Abhängigkeit von der im Elektrolyt enthaltenen Kupferkonzentration. Eine zunehmende Kupferkonzentration im Elektrolyt führt zu einem deutlichen Anstieg beim Kupferanteil der Legierung. Die Kupferabscheidung ist im Nickel-Kupfer-System diffusionskontrolliert, während die Nickelabscheidung aktivierungskontrolliert ist (Chassaing et al. 1987, S. 1269). Auch Brenner postulierte, dass die Kupferkonzentration einen großen Einfluss auf die Abscheidung ausübt, da das Kupfer das edlere Metall ist. Die Nickelkonzentration im Elektrolyt ist lediglich durch die Löslichkeit des Nickels im Elektrolyt beschränkt und hat nur einen geringen Einfluss auf die Legierungszusammensetzung (Brenner 1963b, S. 562), (Oriňáková et al. 2006, S. 967). Daher ist die Nickelkonzentration in den verwendeten Nickel-Kupfer-Elektrolyten deutlich höher als die Kupferkonzentration. Cherakaoui und Ghosh geben in ihren Veröffentlichungen einen Elektrolyt mit 133,4 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 31,2 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und 51,6 g/l Na-Citrat an (Cherkaoui et al. 1988, S. 244); (Ghosh et al. 2005, S. 64).

Bei der Abscheidung von Nickel-Kupfer-Schichten können die Elektrolyte sowohl sauer als auch alkalisch eingestellt werden. Cherkaoui und Ghosh verwendeten einen Elektrolyt auf Citrat-Basis mit pH 9, wobei der pH-Wert mit Ammoniak eingestellt wird. Beide Veröffentlichungen vergleichen den Effekt von Puls- und Gleichstrom auf die Schichteigenschaften (Cherkaoui et al. 1988,

S. 244); (Ghosh et al. 2005, S. 64). Eine Abscheidung von Nickel-Kupfer ist auch aus sauren Elektrolyten möglich. Pellicer et al verwendeten wie Ghosh et al. und Cherkaoui et al. einen Elektrolyt auf Citrat-Basis, wobei der pH Wert auf 4,5 eingestellt wird. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung: 184 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 6,24 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 87 g/l  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (tri-Natriumcitrat), 0,2 g/l  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  (Natriumlaurylsulfat) und 0,5 g/l  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$  (Natriumsaccharin), wobei in dieser Versuchsreihe der Einfluss des Saccharins auf die abgeschiedenen Schichten untersucht wurde (Pellicer et al. 2011, S. 5286). Sowohl aus den alkalischen als auch aus den sauren Elektrolyten lassen sich nach Angaben dieser Autoren gute Nickel-Kupfer-Schichten mit unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen abscheiden.

Einen sehr großen Einfluss auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Nickel-Kupfer Schichten hat die Stromdichte. Bei niedrigen Stromdichten wird bevorzugt Kupfer abgeschieden, mit steigenden Stromdichten steigt der Nickelanteil in der Legierung. Bei Pellicer et al. wurden bei 1 A/dm<sup>2</sup> Schichten mit 43 - 45 wt.% Ni und bei 4 A/dm<sup>2</sup> Schichten mit 86 - 87 wt.% Ni abgeschieden. Bei Untersuchungen von Cui et al, die ebenfalls einen sauren Elektrolyt verwendeten, werden die Ergebnisse von Pellicer et al. bestätigt. Hier wurden bei 1 A/dm<sup>2</sup> Schichten mit ca. 48 wt.% Ni und bei 2 A/dm<sup>2</sup> Schichten mit ca. 80 wt.% Ni abgeschieden (Cui et al. 2008, S. 3); (Pellicer et al. 2011, S. 5288). Bei Ghosh et al. werden bei einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> Schichten mit einem Nickelanteil von ca. 70 wt.% abgeschieden (Ghosh et al. 2005, S. 66). Im Gegensatz zu Cui und Pellicer arbeitete Ghosh mit einem alkalischen Elektrolyt. Mit steigendem Nickelanteil steigt die Härte der Schicht. Durch die starke Abhängigkeit des Nickelanteils von der Stromdichte lässt sich die Härte der Schicht sehr gut durch Variation der Stromdichte einstellen. Bei niedrigen Stromdichten von ca. 0,5 A/dm<sup>2</sup> haben die Nickel-Kupfer-Schichten einen kupfernen Farbton. Mit steigender Stromdichte zwischen 2 bis 4 A/dm<sup>2</sup> und damit steigendem Nickelanteil werden die Schichten silbrig. Zu hohe Stromdichten über 4 A/dm<sup>2</sup> führen zu grauen, pulvrigen Schichten. (Ghosh et al. 2005, S. 66).

Zur Abscheidung von Ni-Cu- bzw. Cu-Ni-Schichten konnten zwar Patente, wie bspw. (US 4,167,459 1979); (US 3,247,082 1966) recherchiert werden, jedoch sind dem Autor keine industriell etablierten Verfahren zur Abscheidung solcher Schichten bekannt.

## 5.5 Nickel-Wolfram-Schichten

Nickel-Wolfram (Ni-W) ist keine kommerzielle binäre Nickelbasislegierung, wobei Wolfram in vielen dieser Legierungen in kleinen Mengen enthalten ist. Wolfram an sich ist ein sehr interessantes Metall mit Eigenschaften, die vielen anderen Metallen deutlich überlegen sind. Bemerkenswert ist die sehr gute Korrosionsbeständigkeit. Bei Raumtemperatur wird Wolfram von keiner mineralischen Säure angegriffen. Erst durch eine Mischung aus Flusssäure und Salpetersäure kann der Werkstoff angegriffen werden (Brenner 1963a, S. 347). Da Wolfram sehr teuer ist, wäre eine Abscheidung als Schicht von großem technischem Interesse. Eine galvanische Abscheidung als Reinelement aus wässrigen Lösungen ist jedoch nicht möglich. Erst in Anwesenheit eines Elements der Eisengruppe (bspw. Nickel, Cobalt oder Eisen) kann Wolfram in Form einer *induzierten Koabscheidung* galvanisch als Legierung abgeschieden werden (vgl. Kapitel 4.3); (Lima-Neto et al. 2010, S. 2078).

### Eigenschaften von Nickel-Wolfram-Schichten

Galvanisch abgeschiedene Ni-W-Legierungen werden in der Literatur immer wieder als Ersatz für Hartchromschichten genannt, da ihnen vergleichbare mechanische und chemische Eigenschaften zugeordnet werden (Lima-Neto et al. 2010, S. 2078); (Brooman 2000a, S. 42); (Hansal et al. 2014, S. 498). Die Diskussion um die Suche nach einem Ersatz für Hartchrom ergibt sich durch die Toxizität von Cr(VI)-Verbindungen. Im Vergleich dazu sind Wolframverbindungen weitaus weniger schädlich (Lima-Neto et al. 2010, S. 2078). Ein weiterer Vorteil hinsichtlich der gegebenen Aufgabenstellung ist, dass Ni-W-Schichten gegenüber den Hartchromschichten bei einer vergleichbaren Verschleißbeständigkeit eine höhere Korrosionsbeständigkeit erreichen können (Brooman 2000a, S. 42).

Wie schon eingangs des Kapitels beschrieben, lässt sich Wolfram nur als Legierung zusammen mit Elementen der Eisengruppe abscheiden. Aus Sicht der Korrosionsbeständigkeit bietet sich besonders Nickel als Legierungselement an, da es selbst schon eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit aufweist (Lima-Neto et al. 2010, S. 2078).

Wolfram hat einen großen Einfluss auf die Abscheidung von Nickel. Zum einen wird die Korrosionsbeständigkeit deutlich verbessert, wobei dies vom Wolframanteil in der Legierung abhängig ist. Verschiedene Autoren beschreiben eine steigende Korrosionsbeständigkeit bei zunehmendem Wolframanteil (Arunsunai Kumar et al. 2012, S. 236); (Brooman 2000a, S. 41); (Zemanová et al. 2011,

S. 1084). Zum anderen verbessert die *induzierte Koabscheidung* von Nickel mit Wolfram die mechanischen Eigenschaften des Nickels. Bei höheren Wolframanteilen werden höhere Härten erreicht (Arunsunai Kumar et al. 2012, S. 233). Die Verbesserung der Eigenschaften wird einer durch das Wolfram verursachten Kornverfeinerung zugeschrieben, die eine Mischkristallverfestigung und eine Korngrenzenhärtung bewirkt, wobei die Korngrenzenhärtung einen deutlich größeren Effekt hat (Fritz 2002, S. 138); (Sriraman et al. 2006, S. 309).

In der Literatur sind für Ni-W Härtewerte zwischen 350 bis 850 HV zu finden. Aufgrund des breiten Wertebereichs und der Abhängigkeit der Härte von der Legierungszusammensetzung und den Beschichtungsparametern werden einige Literaturstellen im Einzelnen besprochen. Sriraman (Sriraman et al. 2006, S. 311) konnten bei einem Wolframgehalt von 9,33 at.% (24,4 wt.%) Härtewerte von 638 HV bestimmen. Die Härte nimmt zunächst bei sinkender Korngröße bis hin zu ca. 13 nm zu. Nimmt die Korngröße ab diesem Durchmesser weiter ab, führt dies wieder zu abnehmenden Härtewerten (Sriraman et al. 2006, S. 311); (Giga et al. 2006, S. 146). Diesem Verhalten folgt auch die Verschleißbeständigkeit. Durch die abnehmende Korngröße nimmt der Widerstand gegen plastische Verformung so stark zu, dass die Schicht bei tribologischer Beanspruchung bricht. Sriraman et al. konnten bei einem Wolframgehalt von 6 - 8 at.% (16,7 – 21,4 wt.%) die beste Verschleißbeständigkeit bestimmen. (Sriraman et al. 2006, S. 311)

Yamasaki et al. geben Härtewerte von 770 HV bei einem W-Gehalt von 25 at.% (51 wt.%) an, wobei die Schichten vollständig röntgenamorph waren (Yamasaki et al. 1998, S. 380). Dies deckt sich mit den Untersuchungen von Argañaraz, bei denen Härten zwischen 650 HV und 850 HV bei einem Wolframgehalt von 15 - 30 at.% (35 – 57 wt.%) gemessen wurden (Argañaraz et al. 2011, S. 5903). Die Härte bei Ni-W-Schichten stellt sich als Eigenschaft dar, die vornehmlich durch die Korngröße bestimmt wird, die wiederum abhängig vom Wolframgehalt in der Schicht sind. Die Abscheidungsparameter, die einen Einfluss auf die Legierungszusammensetzung haben, werden im nächsten Kapitel „Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Wolfram-Legierungen“ beschrieben.

Die Korrosionsbeständigkeit von Ni-W in alkalischen NaCl-Lösungen ist höher als in sauren NaCl-Lösungen, wobei Ni-W im sauren Bereich eine bessere Beständigkeit gegen lokalen Korrosionsangriff aufweist als Nickel (Chianpairot et al. 2011, S. 1069). Die Korrosionsraten werden zwei konkurrierenden Mechanismen zugeschrieben: Zum einen trägt das Wolfram zur Bildung von beständigen Passivschichten bei, zum anderen führen zunehmende Wolframanteile zu kleineren Korngrößen und einer größeren Anzahl von Korngrenzen, die wiederum einen Schwachpunkt in der Beständig-

keit darstellen (Chianpairot et al. 2011, S. 1071). Diese These wird durch Untersuchungen von Sriraman gestützt, die eine maximale Korrosionsbeständigkeit bei einem Wolframgehalt von 7,5 at.% (20,3 wt.%) fanden. Bei höheren Anteilen nimmt die Korrosionsbeständigkeit wieder ab. Die Beständigkeit entsteht dabei durch die Auflösung des Nickels. Dadurch bleiben an der Oberfläche große Mengen Wolfram erhalten, die einen beständigen Passivfilm bilden. Ni-W-Schichten können, je nach Korrosionsmedium, über einen weiten Potentialbereich passiv sein (Sriraman et al. 2007, S. 44); (Zemanová et al. 2014, S. 921). Kumar et al. untersuchten das Korrosionsverhalten von Ni-W-Schichten mit Hilfe von potentiodynamischer Polarisation in einer 3,5 % NaCl-Lösung. Dabei betrug das Korrosionspotential bei 4,1 wt.% Wolfram - 498 mV vs. SCE und - 398 mV vs. SCE bei 32,8 wt.% Wolfram, der Korrosionsstrom 6,13  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  respektive 1,86  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Durch die Zugabe des Wolframs wird die Schicht edler (Arunsunai Kumar et al. 2012, S. 233).

Zum Verhalten von Ni-W-Schichten unter tribokorrosiver Belastung ist nur wenig bekannt. Lee untersuchte diese in einer NaCl-Lösung mit einem „block-on-ring“-Test, dessen Aufbau in der am Absatzende genannten Veröffentlichung genauer beschrieben wird. Dabei zeigte sich, dass die Ni-W-Schichten eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitiger Verschleißbeanspruchung aufwiesen. Durch die Bildung von beständigen Passivschichten wurden zum einen die Reibwerte reduziert und zum anderen die Korrosionsbeständigkeit bis in hohe Potentialbereiche aufrechterhalten (Lee 2013, S. 418).

In vielen Veröffentlichungen wird eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit von Ni-W-Schichten genannt. Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Gründe für diese Eigenschaft dargestellt. Gerade im Hinblick auf die gestellten Anforderungen muss angeführt werden, dass Ni-W-Schichten sehr stark zur Rissbildung neigen, die durch die sehr hohen Zugeigenspannungen im Ni-W ausgelöst werden (Mizushima et al. 2006, S. 6128). Solche Spannungsrisse sind potentielle Angriffspunkte für Korrosion und führen dazu, dass auch ein hochkorrosionsbeständiges Schichtmaterial nicht vor Korrosion schützen kann. Ziebell et al. untersuchten die inneren Spannungen von Ni-W-Schichten, die mit Pulsstrom abgeschieden wurden. Die gemessenen Zugspannungswerte lagen zwischen 300 und 1300 MPa (Ziebell et al. 2012, S. 1276), was im Vergleich zu bspw. Nickel sehr hoch ist. Die Eigenspannung ist laut der Untersuchung von der Korngröße abhängig und hat ihr Maximum bei einem Durchmesser von ca. 10 nm. Mizushima et al. geben zur Entstehung der starken inneren Spannungen bei Ni-W eine Erklärung: Die Abscheidung von Ni-W hat meist eine Stromausbeute geringer als 80 %, wodurch Wasserstoff an der Kathode abgeschieden wird. Die Wasserstoffabscheidung steigt bei höheren Stromdichten. Diese führen gleichzeitig zu geringeren Korngrößen,

sodass sich an der Vielzahl an Korngrenzen verstärkt Wasserstoff einlagert. Entweicht der Wasserstoff, führt dies zu einem Schrumpfen der Schicht, was sich in Zugeigenspannungen ausdrückt. Bei hohen Zugeigenspannungen reißt die Schicht und es entstehen Risse (Mizushima et al. 2006, S. 6132).

### **Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Wolfram-Schichten**

Brenner gibt in seiner Veröffentlichung (Brenner et al. 1947, S. 351) und in seinem Lehrbuch (Brenner 1963a, S. 348–350) eine sehr gute Zusammenfassung zur historischen Entwicklung der Ni-W-Abscheidung. Eine der ersten Arbeiten von denen Brenner berichtet, ist der Versuch von Fink und Jones, Wolfram galvanisch abzuscheiden (Fink et al. 1931). Bei dem missglückten Versuch wurde durch Zufall die Möglichkeit entdeckt, Wolfram als Legierung mit Elementen der Eisen- gruppen abzuscheiden. In den folgenden Jahren entstanden eine Vielzahl von Patenten und Veröffentlichungen. Eine der wichtigsten Schritte in der Entwicklung der galvanischen Abscheidung wurde nach Angaben von Brenner Ende der 1940er und Anfang der 1950er Jahre gemacht, als ammoniak- und citrathaltige Elektrolyte formuliert wurden (Brenner 1963a, S. 348–350). Wagramjans Elektrolyt (Wagramjan 1966) auf dieser Basis dient vielen Veröffentlichungen der letzten Jahrzehnte als Grundlage oder wurde häufig direkt übernommen. Noch häufiger wurde Yamasakis Ableitung (Yamasaki et al. 1998, S. 376) des Wagramjan-Elektrolyt verwendet, bei dem die Konzentrationen der Elektrolytzusammensetzung verändert wurden.

Für die galvanische Abscheidung einer Ni-W-Schicht ist ein Elektrolyt bestehend aus den jeweiligen Metallsalzen nicht ausreichend. Nach Brenner müssen diese Elektrolyte Ammoniumsalze, ein Überschuss an Ammoniumhydroxid und einen Komplexbildner enthalten, der eine Verbindung mit den Ionen des Nickels bildet (Brenner 1963a, S. 356–357). Diese Zusammensetzung ist notwendig, um auf die unterschiedliche Löslichkeit von Wolfram- und Nickelionen in saurem und alkalischem Milieu einzugehen. Im sauren Bereich bilden Wolframate die sogenannten Polywolframsäuren, die, einmal ausgefallen, nur schwer löslich sind. Mit Komplexbildnern wie den Polycarboxysäuren - beispielsweise Citrate oder Tartrate - lassen sich die Wolframate stabilisieren. Im Alkalischen wiederum neigt Nickel zur Ausfällung als Nickelhydroxyd. Durch die Anwesenheit von freiem Ammoniak entstehen Nickeldiaminkomplexe, die die Löslichkeit des Nickels stabilisieren (Fritz 2002, S. 150). Weiterhin verbessert Ammoniak die Stromausbeute bei der Abscheidung und die Qualität der Schicht (Brenner 1963a, S. 361–362). Bei der Auswahl der Polycarboxysäuren sind besonders die Zitronensäure, die einen sehr hohen Wolframgehalt in der Schicht ermöglicht, und die Weinsäu-

re geeignet (Brenner 1963a, S. 362–363). Mizushima (Mizushima et al. 2006) schlägt als Ersatz für Ammoniak bzw. Ammoniumsalze einen Elektrolyt mit Aminen wie Glycin oder Triethanolamine (TEA) vor, wobei auch hier wieder die Amine enthalten sind, um die Stabilität des Nickels im alkalischen Milieu zu gewährleisten.

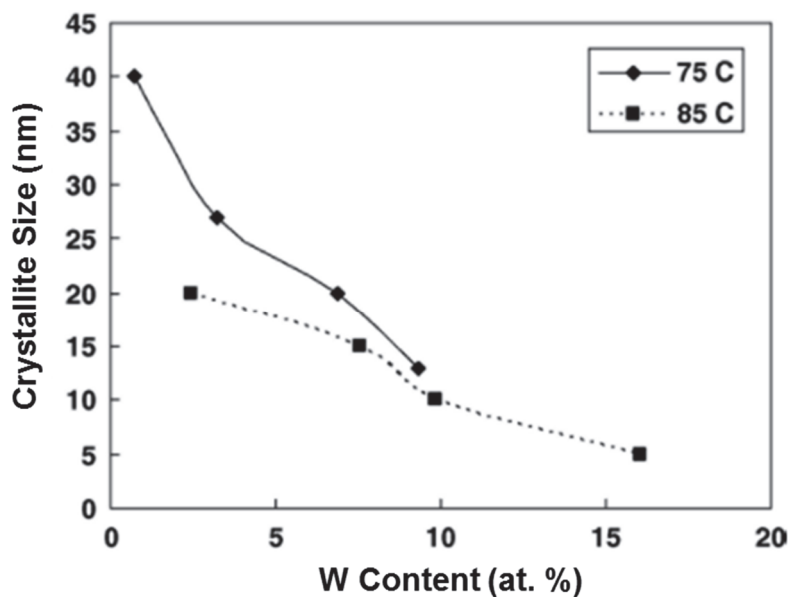
Alkalische Ni-W-Elektrolyte sind häufig vom Wagramjan-Elektrolyt abgeleitet. Der Elektrolyt von Wagramjan hat folgende Zusammensetzung: 13 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; 68 g/l  $\text{NaWO}_4$ ; 200 g/l Natriumcitrat und 50 g/l Ammoniumchlorid. Als Abscheidetemperatur wird 90 °C, bei einem pH-Wert von 8,5 angegeben (Wagramjan 1966, S. 554). Davon abgeleitet ist der Elektrolyt von Yamasaki und Schloßmacher mit folgender Zusammensetzung: 15,8 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; 46,2 g/l  $\text{NaWO}_4$ ; 88,2 – 147,1 g/l Natriumcitrat und 0 – 26,8 g/l Ammoniumchlorid. Zusätzlich enthält der Elektrolyt Natriumbromid zur Verbesserung der Leitfähigkeit. Als Parameter sind Abscheidetemperaturen von 80 – 85 °C bei einem pH-Wert zwischen 8,5 – 9,2 angegeben (Yamasaki et al. 1998, S. 376). Dieser Elektrolyt wurde, wie erwähnt, in einer Vielzahl von Veröffentlichungen übernommen (Argañaraz et al. 2011, S. 5899); (Chianpairot et al. 2011, S. 1067); (Fritz 2002, S. 141); (Giga et al. 2006, S. 144). Ein Elektrolyt ohne Ammoniak wird von Mizushima et al. vorgeschlagen: 26,3 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; 66 g/l  $\text{NaWO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; 0,3 mol/l eines Komplexbildners (Citrat, Glycin und/oder Triethanolamine) und 27,2 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_4$  bei einer Temperatur von 70 °C. Der pH-Wert war in der Untersuchung abhängig von der Konzentration und Mischung der Komplexbildner (Mizushima et al. 2006, S. 6129).

Zum Einfluss der Metallionenkonzentrationen im Elektrolyt bestehen unterschiedliche Ansichten: Brenner postuliert, dass die Konzentrationen von Metallionen und auch die der Komplexbildner keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Schichten haben (Brenner et al. 1947, S. 367). Zemanová et al. fanden hingegen, dass hohe Wolframgehalte im Elektrolyt zum einen zu höheren Wolframgehalten in der Schicht führen, zum anderen aber die Stromausbeute durch die Hinderung der Nickelabscheidung senken (Zemanová et al. 2011, S. 1079).

Die Stromdichte hat einen großen Einfluss auf die Legierungszusammensetzung von Ni-W-Schichten. Mit höheren Stromdichten steigen die Wolframgehalte in der Schicht. Dieser Effekt wird durch höhere Elektrolytttemperaturen unterstützt (Sriraman et al. 2006, S. 311); (Brenner et al. 1947, S. 366). Der Wolframgehalt beeinflusst wiederum die Schichteigenschaften dahingehend, dass durch den Wolframgehalt die Korngrößen bestimmt werden. Mit steigendem Wolframgehalt sinkt

die Korngröße, wobei bei höheren Temperaturen die Korngrößen insgesamt kleiner sind, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist (Sriraman et al. 2006, S. 311); (Arunsunai Kumar et al. 2012, S. 231).

Gegen diesen Zusammenhang sprechen Untersuchungen von Lima-Neto et al., die bei höheren Stromdichten eine Reduktion des W-Gehalts in den Schichten fanden. Die These wird damit begründet, dass die Abscheidung von  $\text{Ni}^{2+}$  aktivierungskontrolliert und die Reduktion von  $\text{WO}_4^{2-}$  wiederum diffusionskontrolliert ist und dadurch bei höheren Stromdichten an der Kathode negativere Potentiale vorliegen, die die Abscheidung des Nickels fördern (Lima-Neto et al. 2010, S. 2079).



**Abbildung 5.1:** Variation der Korngrößen mit dem Wolfram-Gehalt in Ni-W-Legierungen abgeschieden bei zwei verschiedenen Temperaturen (75 und 85 °C) (Sriraman et al. 2006, S. 308)

Eine höhere Stromausbeute bei der Abscheidung von Ni-W Schichten lässt sich bei höheren Elektrolyttemperaturen und niedrigen Stromdichten erzielen (Sriraman et al. 2006, S. 304); (Zemanová et al. 2011, S. 1078). Die geringe Stromausbeute wird der starken Wasserstoffabscheidung zugeschrieben, die, wie bereits dargestellt, auch ein Grund für die hohen Eigenspannungen der Ni-W-Legierungen sind (Sriraman et al. 2006, S. 306). Daher sind Schichten, die bei hoher Stromdichte abgeschieden werden, meist rissig.

Zur Abscheidung von Nickel-Wolfram-Schichten besteht unter anderem ein Patent der Firma Enthone (DE 699 17 620 T2 1999), mit dem Additive geschützt werden, die die Duktilität der Schicht verbessern sollen. Darunter fallen unter anderem Natriumsaccharin, Sulfosalicylsäure und Bisbenzolsulfonamid. Der Elektrolyt, der ebenfalls im Patent beschrieben ist, entspricht in der Zusammensetzung im Wesentlichen den Elektrolyten auf Citrat-Basis nach Wagramjan. In der Disser-



tation von Fritz wird ein auf dem Patent basierender kommerzieller Elektrolyt Enloy 500 aufgeführt (Fritz 2002, S. 140–141) – dieses Produkt findet sich jedoch nicht mehr auf der Webseite des Herstellers.

## 5.6 Nickel-Zinn-Schichten

Galvanisch abgeschiedene Nickel-Zinn-Legierungen (Ni-Sn) verfügen über eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und Härte, gepaart mit einem hochglänzenden optischen Erscheinungsbild. Dabei entsprechen die Eigenschaften nicht dem Durchschnitt der beiden Legierungsbestandteile, sondern übertreffen sowohl die des Nickels als auch die des Zinns (Brenner 1963a, S. 315–316); (Bełtowska-Lehman et al. 1985, S. 192). Bezüglich der Aufgabenstellung ist vor allem die gute Beständigkeit gegen chloridhaltige Medien von großem Interesse (Refaey et al. 2006, S. 2947), die einen Einsatz in der maritimen Technik zulassen.

### Eigenschaften von Nickel-Zinn-Schichten

Bei der galvanischen Abscheidung von Ni-Sn entsteht eine intermetallische Verbindung, die nicht auf metallurgischem Weg hergestellt werden kann. In den meisten Veröffentlichungen wird die Legierung mit einer Zusammensetzung von rund 65 wt.% Zinn und rund 35 wt.% Nickel angegeben, was ungefähr 50 at.% Zinn und 50 at.% Nickel entspricht, die unabhängig vom Beschichtungsverfahren und den Parametern zu sein scheint (Brenner 1963a, S. 315–316); (Lačnjevac et al. 2012, S. D310); (Jiménez et al. 2008, S. 2075). Eine gewisse Unklarheit scheint jedoch hinsichtlich der auftretenden Phasen zu bestehen. In der Literatur finden sich Quellen, die von einer intermetallischen Phase in der Form NiSn ausgehen, andere gehen von einer Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>-Struktur aus, wobei bei beiden Varianten nach starker Erhitzung sowohl Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> als auch Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> als Phasen vorliegen (Mildenberger et al. 1998, S. 151); (Cuthbertson et al. 1953, S. 108). Lačnjevac et al. (Lačnjevac et al. 2012, S. D310) fanden bei Ni-Sn-Legierungen, abgeschieden aus einem Elektrolyt auf Pyrophosphatbasis, ausschließlich die NiSn-Phase.

Die Härte von Ni-Sn-Legierungsschichten liegt zwischen 600 und 700 HV (Jalota 2001, S. 320); (Hansal et al. 2014, S. 498), weshalb Ni-Sn auch immer wieder als Hartchromersatz diskutiert wird. Typisch für die intermetallischen Verbindungen, wie sie hier bei Ni-Sn vorliegen, sind zum einen hohe Härten, die deutlich über den der eher weichen Ausgangselementen liegen und zum anderen eine gewisse Sprödigkeit vorweisen. Bei spröden Schichten besteht immer die Gefahr, dass diese

bei Belastung abplatzen, was jedoch bei Ni-Sn im Allgemeinen nicht der Fall ist (Cuthbertson et al. 1953, S. 114).

Obwohl in der Legierungszusammensetzung keine Unterschiede bestehen, zeigen Ni-Sn-Schichten bei der Abscheidung eine Abhängigkeit von der Elektrolytbasis. Jiménez et al. verglichen Ni-Sn-Schichten, die aus fluoridhaltigen Elektrolyten abgeschieden wurden mit Schichten, die aus pyrophosphathaltigen Elektrolyten abgeschieden wurden. Dabei beobachteten sie bei letzteren Schichten höhere Härtewerte, die bei höherer Stromdichte noch einmal deutlich zunahmten, was einer Kornverfeinerung zugeschrieben werden kann. Die Schichten aus dem Fluoridelektrolyt sind jedoch verschleißbeständiger, besitzen einen niedrigeren Reibwert und auch die Haftfestigkeit ist den Schichten aus dem Pyrophosphatelektrolyt überlegen (Jiménez et al. 2008, S. 2077).

Ni-Sn-Schichten erhalten ihre sehr gute Korrosionsbeständigkeit durch die Bildung eines stabilen Passivfilms, bestehend aus Nickelpolystannat in der Form von  $\text{HO-Ni-O-Sn(OH)O}$ . Sie sind beständig gegen starke Säuren, wie einer Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure oder Salpetersäure mit Salzsäure (Refaey et al. 2006, S. 2942); (Clarke et al. 1971, S. 1952), und, wie zu Beginn des Kapitels bereits beschrieben auch beständig in chloridhaltigen Medien (Refaey et al. 2006, S. 2947). Die Korrosionsbeständigkeit ist jedoch abhängig von der Qualität der Schicht. Bei den Vergleichen, die Jiménez et al. 2008 zwischen fluorid- und pyrophosphatbasierten Elektrolyten durchführten, zeigte sich, dass Schichten aus den Fluoridelektrolyten im Gegensatz zu den Pyrophosphatelektrolyten keine Risse aufwiesen. Dadurch sind bei Schichten aus letzterem Elektrolyt höhere Korrosionsraten zu beobachten (Jiménez et al. 2008, S. 2079).

Cuthbertson et al. fanden, dass die inneren Spannungen bei der Ni-Sn-Abscheidung abhängig von den anwesenden Ionen sind. Die Untersuchung basierte auf fluoridhaltigen Elektrolyten, in denen zusätzlich unter anderem  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  enthalten waren. Es wurden drei verschiedene Elektrolyte untersucht, von denen nur aus einem Elektrolyt spannungsfreie Schichten abgeschieden werden konnten. Cuthbertson et al. führten dies auf die ausgleichende Wirkung der Natrium- und Ammoniumionen zurück. Bei spröden Schichten, die mit Eigenspannungen behaftet sind, besteht bei tribologischer Belastung ein hohes Risiko des Schichtversagens (Cuthbertson et al. 1953, S. 114).

### **Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Zinn-Schichten**

Die Entwicklung der ersten Ni-Sn-Beschichtungsverfahren gehen zurück auf die Mitte des 20. Jahrhunderts. Nach einigen weniger erfolgreichen Versuchen, die Eigenschaften von galvanisch abge-

schiedenem Zinn durch Zugabe von Nickel zu verbessern, waren es Parkinson und kurz darauf Cuthbertson et al. (Cuthbertson et al. 1953), die die Entwicklung eines Ni-Sn-Beschichtungsprozesses maßgeblich prägten (Brenner 1963a, S. 316–317). Die Elektrolyte, die damals formuliert wurden, enthielten als Komplexbildner Fluoride, wie sie auch heute noch in vielen kommerziellen Ni-Sn-Prozessen verwendet werden.

Nickel und Zinn liegen mit Standardpotentialen von - 0,25 und - 0,14 (Nohse et al. 1981, S. 1) sehr nah beieinander. Trotzdem ist eine Abscheidung aus einer reinen Metallsalzlösung nicht möglich, was mit der hohen Überspannung des Nickels zusammenhängt. Daher ist für die gemeinsame Abscheidung ein Komplexbildner erforderlich, der die Abscheidungspotentiale der beiden Metallionen näher zusammenbringt. Für die Komplexierung hat sich seit den frühen Arbeiten besonders Fluorid etabliert (Beltowska-Lehman et al. 1985, S. 192). Die Fluoridionen komplexieren dabei die Zinnionen wesentlich stärker als die Ionen des Nickels (Cuthbertson et al. 1953, S. 111).

Nach Brenner ist die Ni-Sn-Abscheidung aus fluoridhaltigen Elektrolyten vom *anormalen Typ* (vgl. Kapitel 4.3), da das komplexierte Zinn im System unedler ist und präferiert abgeschieden wird (Brenner 1963a, S. 315). Bei der Abscheidung verhält sich Zinn diffusionskontrolliert, die Reduktion des Nickels hingegen ist aktivierungskontrolliert (Beltowska-Lehman et al. 1985, S. 195).

In der Literatur finden sich vor allem saure Elektrolyte auf Fluoridbasis. Dabei unterscheiden sich die frühen Elektrolyte kaum von den in aktuellen Veröffentlichungen verwendeten. Cuthbertson et al. (Cuthbertson et al. 1953, S. 108) setzten einen Elektrolyt bestehend aus 50 g/l  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 300 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 28 g/l NaF und 35 g/l  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (Ammoniumbifluorid) ein. In ihrer Veröffentlichung nutzten Jiménez et al. (Jiménez et al. 2008, S. 2073) neben einem Elektrolyt auf Pyrophosphatbasis eine Formulierung auf Fluoridbasis mit einer Zusammensetzung von 50 g/l  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 300 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 82,6 g/l  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  und einem pH-Wert zwischen 2,0 und 2,5. In der Veröffentlichung wurden Schichten aus diesem Elektrolyt mit denen aus einem nicht fluoridhaltigen Elektrolyt verglichen, da wegen der hohen Toxizität der enthaltenen Flusssäure ein großes Interesse an Alternativen besteht. Der pyrophosphathaltige Elektrolyt von Jiménez et al. basiert auf einer Entwicklung von Jalota (Jalota 2001, S. 320) und ist aus 28,2 g/l  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 31,3 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 192,2 g/l  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Kaliumpyrophosphat) und 20 g/l Glycin zusammengesetzt. Die Abscheidung erfolgt bei einem pH-Wert zwischen 7,5 und 8,5.

In den meisten Elektrolyten ist Nickel als unedleres Metall im Überschuss enthalten, trotz des Hinweises auf den *anormalen Typ*. Allerdings reagieren Elektrolyte auf Pyrophosphatbasis wesentlich

empfindlicher auf Veränderungen. Durch Variation der Metallionen und der Pyrophosphatkonzentration sowie des pH-Wertes kann die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten stärker beeinflusst werden, als dies bei fluoridbasierten Formulierungen möglich ist (Jalota 2001, S. 322).

Die Temperatur der Elektrolyte liegt meist zwischen 50 und 70 °C. Nach Cuthbertson et al. wird unter 45 °C nur noch bei geringer Stromausbeute abgeschieden (Cuthbertson et al. 1953, S. 109).

Die Firma MTV Metallveredlung stellt eine hochbeständiges Ni-Sn-Schichtsystem mit der Bezeichnung MProtect her, das nach Angaben des Herstellers eine Härte von rund 800 HV<sub>0,1</sub> und eine Korrosionsbeständigkeit in neutraler Salzsprühnebelprüfung von mindestens 300 h aufweist (MTV 2015a).

## 5.7 Fazit aus dem Stand der Wissenschaft und Technik

Es gibt keine bekannten galvanisch abgeschiedenen Schichtsysteme, die den korrosionsanfälligen Lagerstahl 100Cr6 bei einer Anwendung in ungekapselten, meerwassergeschmierten Lagern vor Verschleiß und Korrosion schützen (vgl. Kapitel 1). Zur Vorauswahl potentiell geeigneter Systeme, wurden in Kapitel 3 Anforderungen definiert, die ein Schichtsystem erfüllen sollte. Auf Basis dieser Anforderungen und mit den Suchbegriffen aus den Themengebieten „Verschleiß, Korrosion und Tribokorrosion im Meerwasser“ (dt. und engl.) wurden fünf galvanisch abscheidbare Nickellegierungen identifiziert. Die Auswahl dieser Schichtwerkstoffe ergibt sich unter anderem aus den Eigenschaften der entsprechenden metallurgisch hergestellten Legierungen, die in der Literatur als hoch korrosionsbeständig beschrieben werden. Zudem sind galvanisch abgeschiedene Legierungen meist härter und fester (vgl. Kapitel 4.1).

In diversen Arbeiten wird die galvanische Abscheidung der Legierungen und deren Eignung hinsichtlich Korrosions- und Verschleißbeständigkeit besprochen (vgl. Kapitel 5). Es gibt jedoch nur wenige Untersuchungen zur Tribokorrosionsbeständigkeit der Legierungen (Jellesen et al. 2005); (Lee et al. 2011); (Lee 2013). In den meisten Veröffentlichungen werden die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit getrennt voneinander untersucht, was, wie in Kapitel 2 aufgezeigt, nicht ausreichend ist, um deren Eignung für eine tribokorrosive Belastungen festzustellen. Darüber hinaus sind eigene Untersuchungen notwendig, da das Tribokorrosionsverhalten immer eine Systemeigenschaft ist und von den Untersuchungsparametern abhängt. Es ist daher von

großem Interesse, diese Schichten unter identischem Beanspruchungskollektiv direkt miteinander zu vergleichen.

### **5.7.1 Analyse der Beschichtungsverfahren**

Von den beschriebenen Verfahren sind Ni, Ni-P und Ni-Sn industriell umgesetzt, wobei Ni-P- und Ni-Sn-Schichten auch im Meerwasser eingesetzt, werden - Ni-P aufgrund seiner sehr guten Korrosionsbeständigkeit (vgl. Kapitel 5.2) und Ni-Sn im Bereich von Tribokorrosionsbeanspruchungen (vgl. Kapitel 5.6). Verfahren zur Abscheidung von Ni-Cr, Ni-Cu und Ni-W sind nicht oder nur in Spezialanwendungen industriell umgesetzt. Dieser Umstand wird mit Ausnahme der Ni-Sn-Schichten auch von Brooman bestätigt, der eine sehr ausführlichen Recherche zu verschleiß- und korrosionsbeständigen Legierungsschichten durchführte (Brooman 2004, S. 76–77).

Die Entwicklung von Verfahren zur galvanischen Legierungsabscheidung, wie bspw. Ni-W oder Ni-Cr, ist sehr aufwändig. Selbst wenn eine Schicht mit den gewünschten Eigenschaft in guter Qualität abgeschieden werden kann, ist meist das Hindernis, dass die Verfahren nicht robust genug sind, um Eigenschaft und Qualität gleichbleibend herstellen zu können (Brooman 2004, S. 76–77). Es gibt zwar, wie in den Unterkapiteln der Schichtsystembeschreibung dargestellt, sehr wohl Patente, doch die Anzahl der tatsächlich am Markt verfügbaren Schichten sind gering. Das ist eine wichtige Einschätzung, die die Herausforderung für die Zielerreichung verdeutlicht. Im experimentellen Teil dieser Arbeit muss daher zunächst der Nachweis der Abscheidbarkeit erbracht werden, da sich nicht alle Ergebnisse aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen nachstellen lassen.

An dieser Stelle werden, bezogen auf die in diesem Kapitel diskutierten Schichtsysteme, einige Gründe genannt, warum die Übertragung von wissenschaftlichen Ergebnissen in den industriellen Maßstab nicht ohne Weiteres möglich ist. Dies soll auch das Vorgehen hinsichtlich der in dieser Arbeit verfolgten experimentellen Herangehensweise begründen.

Bei vielen Veröffentlichungen werden sehr kleine Proben beschichtet - meist nur einfache Bleche oder Proben der rotierenden Scheibenelektrode. Viele Herausforderungen und Eigenheiten von galvanischen Beschichtungsverfahren zeigen sich erst, wenn komplexe und größere Bauteile beschichtet werden. Ebenso kritisch hinsichtlich der Skalierbarkeit ist die Vorgehensweise, für jeden Versuch einen neuen Elektrolyt anzusetzen. Aus wissenschaftlicher Sicht ist diese Vorgehensweise sinnvoll, da die Ergebnisse nicht durch alterungsbedingte Veränderungen beeinflusst werden. Jedoch kann in diesem Fall keine Aussage getroffen werden, ob ein Prozess robust genug ist, um über

einen längeren Zeitraum gleichbleibende Schichteigenschaften zur gewährleisten. Dazu gehören auch die Fragestellungen hinsichtlich der Nachdosierung verbrauchter Metallionen und anderer Elektrolytbestandteile sowie der Verbrauch bzw. der Verschleiß von löslichen respektive unlöslichen Anoden.

### 5.7.2 Analyse der Schichteigenschaften

Neben der Analyse der Beschichtungsverfahren sollen im Folgenden die Schichteigenschaften diskutiert und Herausforderungen abgeleitet werden. Zunächst werden einige allgemeine Beobachtungen dargelegt. Anschließend werden die einzelnen Schichtsysteme besprochen. Abschließend werden wichtige Eigenschaften in einer Tabelle zusammengefasst.

Bei fast allen Schichten hat sich die von Brenner aufgestellte Hypothese, dass galvanisch abgeschiedene Legierungsschichten hohe Eigenspannungen haben und zu Rissen neigen, durch Untersuchungen der verschiedenen Autoren bestätigt (vgl. Kapitel 4.1). Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird zu überprüfen sein, ob die inneren Zugspannungen in den Schichten reduziert werden können bzw. Schichten abzuschneiden sind, bei denen die inneren Zugspannungen, auch unter tribokorrosiver Belastung, nicht zu Rissbildung führen.

Eine ebenfalls bedeutende Fragestellung ist, welche Auswirkung die Abscheidungsparameter und die sich daraus ergebenden Legierungszusammensetzungen auf die Tribokorrosionsbeständigkeit der Schichten haben. Für die sehr speziellen Anforderungen ist es notwendig, die Schichtsysteme gezielt zu entwickeln. Ein Beispiel hierfür sind die Ni-Cu-Schichten (vgl. Kapitel 5.4), bei denen die Anteile von Nickel und Kupfer einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben. Ein hoher Kupferanteil bedeutet eine bessere Korrosionsbeständigkeit, gleichzeitig nimmt aber auch die mechanische Beständigkeit ab. Erst durch Tribokorrosionsuntersuchungen kann ermittelt werden, welche Zusammensetzung für die Anforderung geeignet ist.

**Nickel-Schichten** (vgl. Kapitel 5.1): Nickel dient als Referenzschicht für die Ergebnisse der anderen Schichtsysteme. Die Schichteigenschaften sind sehr gut bekannt und das Beschichtungsverfahren wird beherrscht. Nickel hat gute Korrosionseigenschaften, die Schichten sind jedoch im Grunde zu weich für die Anwendung. Um den positiven Einfluss der Legierungselemente in den Schichten nachzuweisen, ist der Vergleich mit Reinnickel-Schichten jedoch für die Bewertung der Entwicklungsergebnisse wichtig.

**Nickel-Phosphor-Schichten** (vgl. Kapitel 5.2): Ni-P hat das Eigenschaftsprofil, das die Anforderungen aus rein theoretischer Betrachtung am ehesten erfüllt. Aus industriellen Anwendungen ist die Eignung für den tribologischen und korrosiven Einsatz nachgewiesen. Allerdings werden für Korrosionsanwendungen Schichten mit hohem P-Anteil abgeschieden. Schichten mit guten Verschleißeigenschaften weisen meist niedrigere P-Gehalte auf. Bei diesem Schichtsystem wird überprüft, ob sich aus einer sehr guten Korrosions- und Verschleißbeständigkeit auch eine gute, den Anforderungen entsprechende Tribokorrosionsbeständigkeit ergibt.

**Nickel-Chrom-Schichten** (vgl. Kapitel 5.2): In der Literatur werden metallurgisch hergestellte Ni-Cr-Legierungen durch die Ausbildung von beständigen Passivschichten als äußerst korrosionsbeständig beschrieben. Die galvanisch abgeschiedenen Ni-Cr-Schichten erreichen darüber hinaus gute Härtewerte. Eine Herausforderung sind die sehr hohen Eigenspannungen, die fast immer zur Bildung von Rissen führen, die wiederum einen Mangel hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit darstellen. Nur wenn es möglich ist, Ni-Cr-Schichten ohne Risse abzuscheiden und nur wenn sich während der tribokorrosiven Belastung keine Risse bilden, kann das Schichtsystem für die Anwendung in Betracht gezogen werden.

**Nickel-Kupfer-Schichten** (vgl. Kapitel 5.4): Metallurgisch hergestellte Ni-Cu-Legierungen besitzen eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit, die in verschiedenen Quellen auch für galvanisch abgeschiedene Ni-Cu-Schichten nachgewiesen wurde. Obwohl die galvanisch abgeschiedenen Schichten deutlich härter sind als die metallurgisch hergestellten Legierungen, werden in der Literatur nur Werte von maximal 600 HV angegeben. Bei der Abscheidung der Legierungsschichten wird zunächst untersucht, in welchem Bereich die Härte der Schichten tatsächlich liegt, bzw. ob eine Härte unter 600 HV auch bei vorliegender Belastung ausreichend ist, da eine hohe Härte nicht immer mit einer hohen Verschleißbeständigkeit einhergeht (vgl. Kapitel 2). Bei Ni-Cu treten auch Zugspannungen auf, die aber im Vergleich zu den anderen Schichten geringer sind. Die Verwendung von Ni-Cu-Legierungen wäre unter dem Aspekt der antimikrobiellen Wirkung äußerst erstrebenswert, da, wie in Kapitel 1.2 beschrieben, die mikrobiell induzierte Korrosion im Meerwasser eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt.

**Nickel-Wolfram-Schichten** (vgl. Kapitel 5.5): Ni-W wird in vielen Quellen mit einer sehr guten Korrosionsbeständigkeit und einer guten Verschleißbeständigkeit beschrieben. Die Härtewerte liegen im Zielbereich. Das größte Problem der Ni-W-Schichten sind die Zugeigenspannungen und die damit auftretenden Risse. Es wird zu ermitteln sein, ob Schichten auch ohne Risse abgeschieden

werden können, und ob während der Belastung Risse auftreten, wie es häufig bei wiederkehrender Belastung bspw. Wälzverschleiß auftreten kann. Des Weiteren ist bei Ni-W-Schichten, die ihre Beständigkeit durch die Ausbildung von Passivschichten erhalten, zu untersuchen, ob während des Verschleißvorgangs die Passivschichten stabil bleiben oder eine Repassivierung stattfinden kann. Die Abhängigkeit der Tribokorrosionsbeständigkeit von der Legierungszusammensetzung sowie der Beschichtungsparameter wird zu ermitteln sein.

**Nickel-Zinn-Schichten** (vgl. Kapitel 5.6): Ni-Sn-Schichten besitzen eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit, auch gegen den Angriff von Säuren. Des Weiteren besitzt Ni-Sn eine hohe Härte, die deutlich über den Anforderungen liegt. Allerdings bildet Ni-Sn bei der Abscheidung eine intermetallische Phase, die sehr spröde ist und eine plastische Verformung verhindert. Hier ist zu überprüfen, wie sich die spröden Schichten bei tribokorrosiver Belastung verhalten. Wie bereits beschrieben, wird Ni-Sn im Meerwasser unter tribokorrosiver Belastung bereits eingesetzt.

In Tabelle 5.1 sind einige wichtige Schichteigenschaften der diskutierten Schichtsysteme aufgeführt. Bei allen quantitativ genannten inneren Spannungen handelt es sich um Zugeigenspannungen. Insgesamt zeigt sich die sehr geringe Datenlage hinsichtlich der Korrosionseigenschaften der ausgewählten Legierungen.

**Tabelle 5.1:** Übersicht einiger wichtiger Schichteigenschaften der analysierten Schichtsysteme

Eigenschaft	Ni	Ni-P	Ni-Cr	Ni-Cu	Ni-W	Ni-Sn
Härte [HV]	200-600	450-700	385-714	400-600	350-850	600-700
Eigenspannung [N/mm <sup>2</sup> ]	0-280	Druck/ Zug	Zug	60-200	300-1300	0/Zug
Korrosionsstrom [μA/cm <sup>2</sup> ]	k.A.	k.A.	4,6-18,3	8-10	1,86-6,13	k.A.
Korrosionspotential [mV]	k.A.	k.A.	-(383– 421)	-(400- 500)	-(398- 498)	k.A.
passiviert	k.A.	k.A.	Ja	Ja	Ja	Ja

In Tabelle 5.2 sind, basierend auf der Diskussion der Schichteigenschaften, die Vor- und Nachteile der einzelnen Schichtsysteme hinsichtlich der definierten Anforderungen dargestellt. Des Weiteren wird in der Tabelle angeführt, ob die analysierten Systeme kommerziell oder lediglich wissen-



schaftlich zur Verfügung stehen. Abschließend wird aufgezeigt, dass nur sehr wenig Wissen zum Verhalten der Schichtsysteme unter tribokorrosiver Belastung vorliegt.

**Tabelle 5.2:** Vor- und Nachteile der im Stand der Wissenschaft und Technik diskutierten Schichtsysteme in Bezug auf die definierten Anforderungen, Verfügbarkeit und Kenntnisstand zum Tribokorrosionsverhalten

	Schichteigenschaft vs. Anforderung		Verfügbarkeit	Kenntnisstand Tribokorrosion
Ni Ref.	+	bekannte Schicht	kommerziell	unbekannt
	-	weich, nicht ausreichend beständig		
Ni-P Ref.	+	korrosionsbeständig	kommerziell	sehr gering
	-	Härte evtl. zu niedrig		
Ni-Cr	+	Schichtmaterial gut beständig	wissenschaftlich	unbekannt
	-	hohe Eigenspannungen, Risse		
Ni-Cu	+	gute Beständigkeit in Meerwasser, Antifouling-Eigenschaften	wissenschaftlich	unbekannt
	-	weich		
Ni-W	+	hohe Korrosionsbeständigkeit, gute Verschleißbeständigkeit,	wissenschaftlich	sehr gering
	-	Risse und Eigenspannungen		
Ni-Sn	+	hohe Korrosionsbeständigkeit, hohe Härte,	kommerziell/ wissenschaftlich	sehr gering
	-	spröde		

---

# 6 Lösungsansatz und Versuchsplanung

Zunächst wird in Kapitel 6.1 der experimentelle Lösungsansatz der Arbeit vorgestellt. In Kapitel 6.2 wird auf die Versuchsplanung sowie den experimentellen Ansatz zur Umsetzung der vorgeschlagenen Herangehensweise eingegangen. In Kapitel 6.3 werden die verwendeten Methoden zur Schichtcharakterisierung vorgestellt. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Tribokorrosionsteststand. Abschließend werden in Kapitel 6.4 Kriterien definiert, nach denen ein Schichtsystem von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen wird.

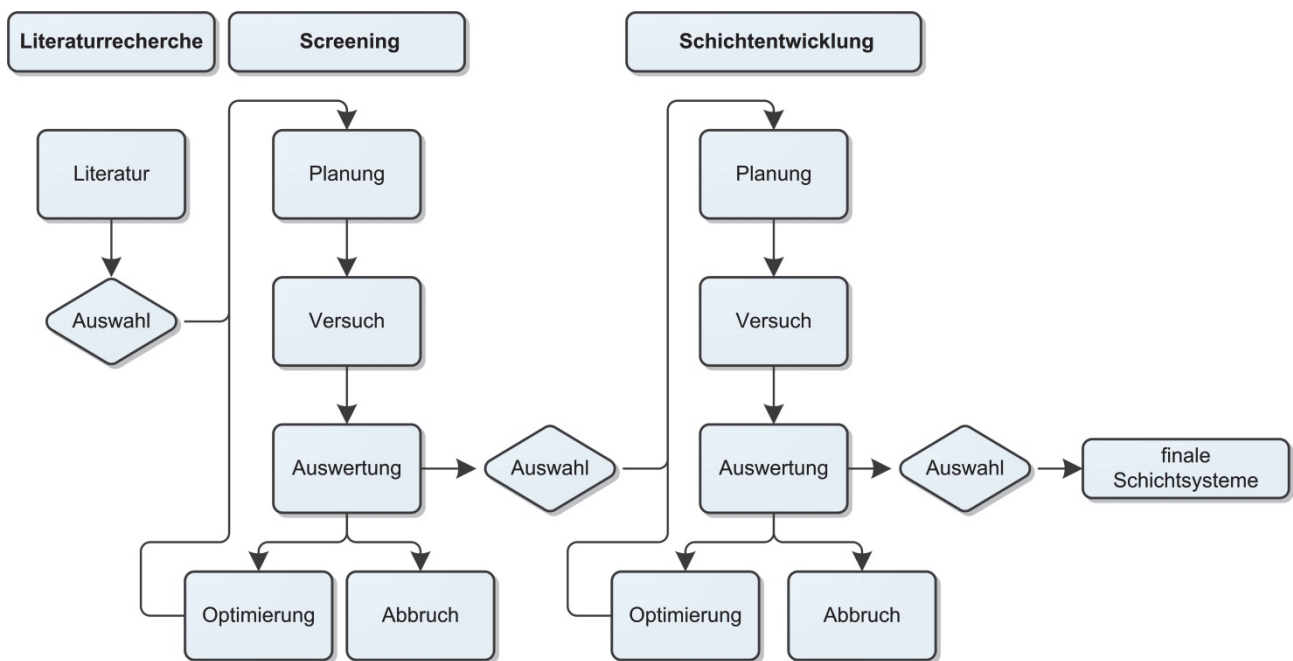
## 6.1 Lösungsansatz

Nach dem Stand der Wissenschaft und Technik gibt es kein galvanisches Schichtsystem, das zum Schutz vor gleichzeitigem Verschleiß und Korrosion in meerwassergeschmierten Lagerungen eingesetzt wird oder werden kann. Viele der bekannten Schichtsysteme wie Chrom, Nickel oder verschiedene Bronzen erfüllen das komplexe Anforderungsprofil für ein derartiges Beanspruchungskollektiv nicht. In einem ersten Schritt wurden, auf Basis des erstellten Anforderungsprofils, fünf Nickellegierungsschichten als für die Anwendung potentiell geeignet ausgewählt. In der Literatur werden sie sowohl als korrosions- als auch als verschleißbeständig beschrieben. Allerdings wurden in den wenigsten Fällen gleichzeitige Korrosions- und Verschleißbelastungen untersucht. Es besteht daher eine Lücke in der Datenbasis zur Entwicklung tribokorrosionsbeständiger galvanischer Schichten, die geschlossen werden muss, um ein oder mehrere Schichtsysteme auszuwählen.

Aus der Analyse des wissenschaftlichen und technischen Entwicklungsstands dieser Schichtsysteme haben sich Lücken im Vergleich zu den in Kapitel 3.1 formulierten Anforderungen ergeben, die die Entwicklung der Schichtsysteme notwendig machen.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass mit Ausnahme von Ni-P und in geringer Ausprägung Ni-Sn keine Verfahren in industrieller Reife zur Verfügung stehen, obwohl es eine Vielzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Abscheidung und Charakterisierung der ausgewählten Schichtsysteme gibt. Dies lässt sich auf die komplexe und schwierige galvanische Abscheidung von Legierungen zurückführen.

Der experimentelle Lösungsansatz dieser Arbeit beruht darauf, anknüpfend an den Stand der wissenschaftlichen und technischen Erkenntnisse zu den fünf ausgewählten Nickellegierungen, die Schichtsysteme gezielt für die vorliegende tribokorrosive Anwendung zu entwickeln. Dabei orientiert sich die Entwicklung der Schichtsysteme und der entsprechenden Beschichtungsverfahren an den definierten Anforderungen und wird mit Hilfe von Tribokorrosionsuntersuchungen untersucht, sodass zum Abschluss der Arbeit möglichst ein oder mehrere Schichtsysteme inklusive Beschichtungsverfahren zur Verfügung stehen, die den Anforderungen entsprechen und dem vorgegebenen tribokorrosiven Beanspruchungskollektiv im Labormaßstab widerstehen können.



**Abbildung 6.1:** Iterative Vorgehensweise bei der Schichtentwicklung

In Abbildung 6.1 ist die Vorgehensweise bei der Schichtentwicklung dargestellt: Im ersten Schritt werden mit Hilfe von Screeningversuchen aus der Vielzahl der recherchierten Elektrolyte, diejenigen ausgewählt, mit denen sich die Schichten tatsächlich abscheiden lassen. Es zeigt sich immer wieder, dass nicht alle in der Literatur oder in Patenten angegebene Verfahren nachzustellen sind. Anschließend werden aus den ausgewählten Elektrolyten Schichten auf komplexen Bauteilen zur Grundcharakterisierung abgeschieden, um einen ersten Abgleich mit den Angaben aus der Literatur durchführen zu können. Nach dieser Grundcharakterisierung und der Überprüfung des Standes der Wissenschaft und Technik beginnt die eigentliche Schicht- und Verfahrensentwicklung, bei der in mehreren Iterationsschleifen die Optimierungsmaßnahmen durchgeführt werden. In Kapitel 6.4 werden Abbruchkriterien definiert, die dazu dienen sollen, ungeeignete Schichten von der weiteren

Entwicklung auszuschließen, um den Fokus auf die besser geeigneten Systeme zu legen. Untersuchungen im Tribokorrosionstest zeigen, ob die Schichtsysteme für die Anwendung geeignet sind.

## **6.2 Versuchsplanung und experimentelle Vorgehensweise**

In Kapitel 6.2.1 werden zunächst die verwendeten Versuchsaufbauten vorgestellt. Ein Überblick zu den variablen Versuchsparametern und den Rahmenbedingungen werden in Kapitel 6.2.2 gegeben. Anschließend werden in den Kapiteln 6.2.3 und 6.2.4 die Versuchsplanung und der Ablauf bei der Versuchsdurchführung vorgestellt.

### **6.2.1 Versuchsaufbauten**

In dieser Arbeit müssen durch die Anzahl der verschiedenen Schichtsysteme sehr viele Versuche durchgeführt werden, um das Ziel zu erreichen, sodass ein effizientes Experimentieren nach Design of Experiment (DoE) zwingend erforderlich ist. Neben einer geeigneten Versuchsplanung, charakterisiert durch Parameterwahl, Anzahl der Wiederholungen und der Reihenfolge der Versuche, nehmen daher die Versuchsaufbauten und ihre Skalierung eine wichtige Rolle ein.

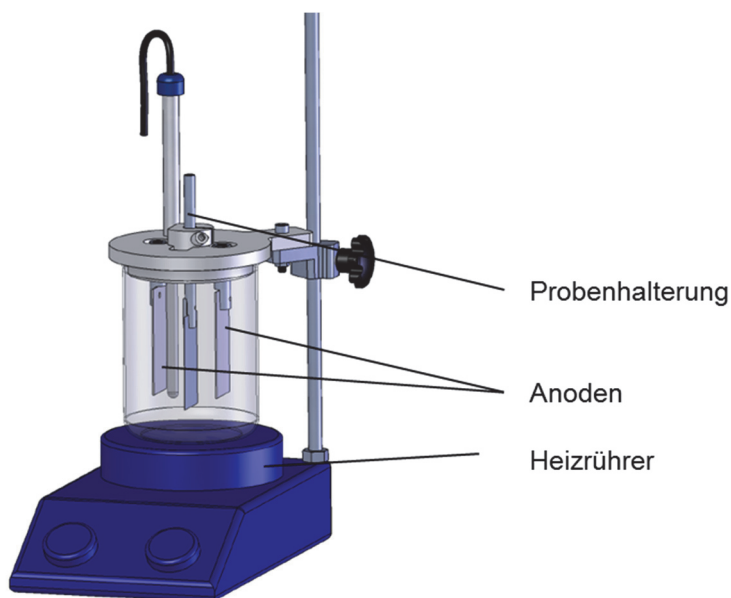
Wesentlich ist die Reproduzierbarkeit der Versuche, für die möglichst viele Störfaktoren eliminiert werden sollten. Dazu gehört unter anderem die geometrische Positionierung von Anode und Kathode im Elektrolyt. Die verwendeten Versuchsaufbauten sind so gestaltet, dass geometrische Veränderungen zwischen den Versuchen ausgeschlossen sind.

Da die Skalierung der Versuchsvolumina ebenfalls ein wichtiges Instrument ist, um ein optimales Verhältnis zwischen Versuchsaufwand und den erzielten Ergebnissen zu erreichen, werden für die durchzuführenden Versuche zwei verschiedene Versuchsaufbauten verwendet: (1) Ein Versuchsaufbau mit einem kleinen Elektrolytvolumen, um Screenings durchführen zu können, mit denen ein grundsätzliches Verständnis für die Elektrolyte aufgebaut werden kann, ohne dabei große Elektrolytmengen zu verbrauchen. (2) Ein Versuchsaufbau mit einem größeren Elektrolytvolumen von 4 l bei dem eine größere Anzahl von Parametern unter kontrollierbaren Bedingungen variiert werden kann, um die im Screening erzielten Ergebnisse gezielt weiterentwickeln zu können. Die Erfahrung zeigt, dass die Entwicklungsergebnisse aus dem 4 l-Maßstab bereits sehr gut auf den Technikumsmaßstab bzw. den industriellen Maßstab übertragbar sind. Für die im Rahmen dieser Arbeit vorangetriebenen Untersuchungen im Labormaßstab ist daher keine weitere Skalierung notwendig.

Abschließend werden in geringer Stückzahl Lagerringe mit dem besten Schichtsystem beschichtet und in der Salzprühnebelprüfung getestet. Die Beschichtung der Lagerringe erfolgt in der im Projekt POSEIDON entwickelten Prototypanlage, die als Technikumsmaßstab betrachtet werden kann.

### Versuchsaufbau 800 ml Elektrolytvolumen

Für die Screeningversuche und für die Überprüfung von grundlagenorientierten Optimierungen wird ein Versuchsaufbau im 800-ml-Elektrolyt-Maßstab verwendet. Durch den speziellen Becherdeckel wird bei jedem Versuch gewährleistet, dass der Anoden-Kathoden-Abstand konstant ist und sich die Positionierung im Becherglas nicht verändert (vgl. Abbildung 6.2).



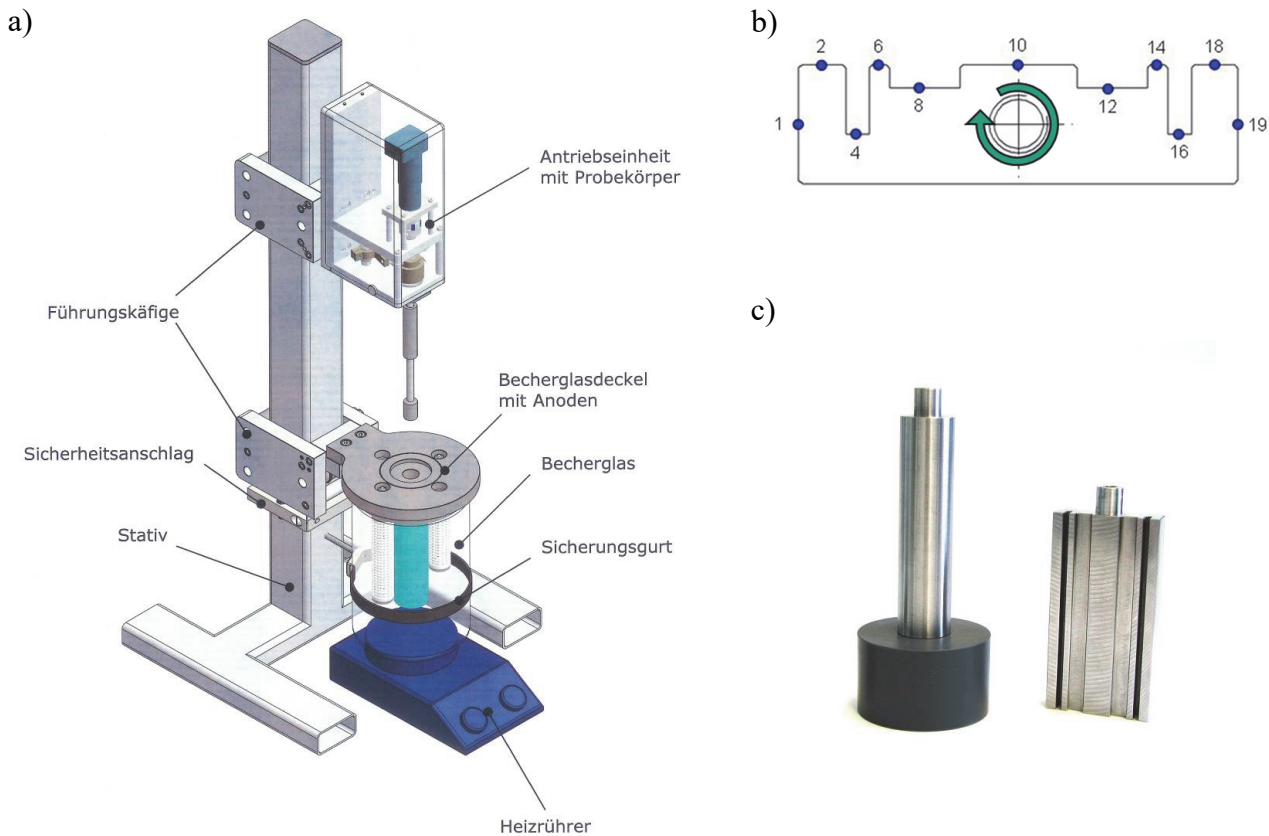
**Abbildung 6.2:** Versuchsaufbau 800 ml (©Fraunhofer IPA)

Als Probekörper werden einfache Bleche aus Messing oder Stahl mit den Abmaßen 60 x 30 mm verwendet. Die Abscheidung wird je nach Verfahren mit löslichen oder unlöslichen Anoden durchgeführt. Die Auswahl des Anodenmaterials wird im jeweiligen Kapitel der Schichtentwicklung beschrieben. Vorteile des Versuchsaufbaus sind die einfache Probengeometrie und die kleinen Elektrolytvolumina, die den Test einer Vielzahl von Elektrolyten erlaubt.

### Versuchsaufbau 4 l Elektrolytvolumen Elektrolytprüfstand

Das Elektrolytvolumen von 4 l wurde gewählt, um bei den Beschichtungen auf der einen Seite bereits Problemstellungen bearbeiten zu können, die eine Übertragung in den industriellen Maßstab

leichter machen. Auf der anderen Seite ist das Volumen noch gering genug, um flexibel zu sein und Elektrolyte auch nach wenigen Versuchen mit vertretbarem Aufwand zu tauschen.



**Abbildung 6.3:** a) Patentierter Elektrolytprüfstand des Fraunhofer IPA, b) Querschnitt des Profilkörpers, c) D20-Rundstab und Profilkörper (Schmid et al. 2009, S. 2493); (Schmid 2011, S. 504)

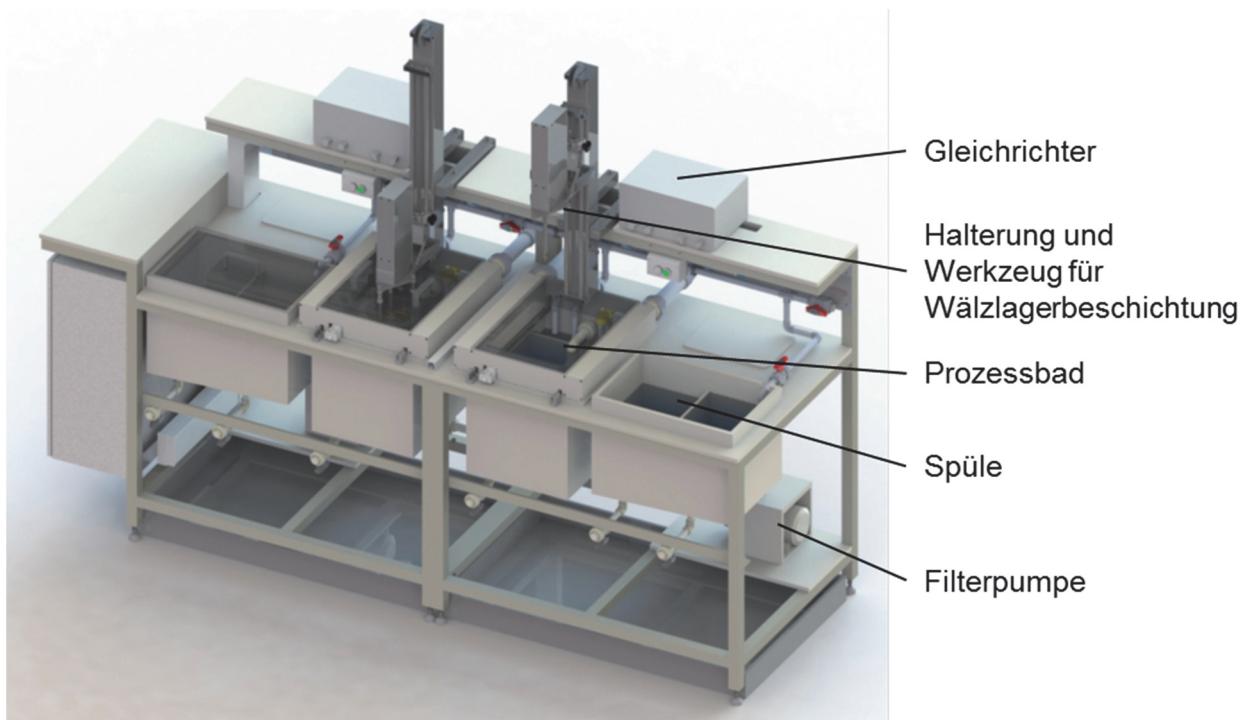
Der hier beschriebene Elektrolytprüfstand (vgl. Abbildung 6.3) wurde als Beschichtungsmimik am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung entwickelt und patentiert (Schmid et al. 2009); (DE 10 2008 061 877 B3 2010), um Versuche im 4 l-Maßstab mit einer hohen Reproduzierbarkeit durchführen zu können. Über einen Drehantrieb, der an einem Stativaufbau befestigt ist, können verschiedene Probekörper zentrisch in einen speziellen Becherglasdeckel eingefahren werden. An diesem Deckel sind vier Anoden befestigt, sodass ein immer gleiches geometrisches Verhältnis zwischen den Anoden und der Kathode vorhanden ist. Der Aufbau ist über eine Software gesteuert, mit der Beschichtungsparameter wie Strom, Spannung und Drehung der Proben eingestellt und weitere Messwerte wie Temperatur, Strom und Spannung aufgezeichnet werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Probekörper im Elektrolytprüfstand eingesetzt. Der sogenannte Profilkörper (kurz PK) mit den Maßen 80 x 37,5 x 10,25 mm und ein Rundstab mit

einem Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 80 mm (kurz D20). Der PK besitzt eine definierte Oberfläche von 1 dm<sup>2</sup> und der D20 von 0,5 dm<sup>2</sup>, deren primäre Stromdichteverteilung mit Hilfe der Simulationssoftware Elsy2D<sup>®</sup> der Firma Elsyca berechnet wurde, sodass bei der Auswertung des Schichtsystems die primäre Stromdichteverteilung mit der tatsächlichen Streuung des Elektrolyten verglichen werden kann. Der Profilkörper besitzt eine komplexe Geometrie (vgl. Abbildung 6.3 b) und c) und bildet die Probleme realer, galvanisch zu beschichtender Bauteile ab. Dadurch kann eine Vielzahl von Daten generiert werden, die eine fundierte Aussage zum Einfluss der Stromdichte, der Temperatur oder der Hydrodynamik erlauben. Dies ist mit Versuchen auf Blechproben nur schwer möglich. Aufgrund der Drehung der Profilkörper während der Abscheidung kann der Einfluss der Hydrodynamik besonders gut analysiert werden, indem bei der Auswertung zwischen eindrehender Seite (Messstellen 1 – 8) und ausdrehender Seite (Messstellen 12 – 19) unterschieden wird (vgl. Abbildung 6.3) (Schmid 2011). Die Messpositionen, die standardmäßig ausgewertet werden, sind in Abbildung 6.3 b im Querschnitt dargestellt.

### **Prototypanlage zur Beschichtung von Lagerringen**

Im Rahmen des vom BMWi geförderten Forschungsprojektes POSEIDON wurde eine Prototypanlage von Schwanzer et al. entwickelt (vgl. Abbildung 6.4), mit der die hier entwickelten Schichten auf Lagerringen abgeschieden werden können (Schwanzer et al. 2016). Wie in Kapitel 1.3 dargestellt, ist der Untersuchungsgegenstand die grundlegende Entwicklung eines oder mehrerer Schichtsysteme im Labormaßstab, die die Anforderungen einer tribokorrosiven Belastung in künstlichem Meerwasser erfüllen. Um einen ersten Schritt zur Übertragung auf die Realbauteile zu vollziehen, wird das beste Schichtsystem auf Lagerringe appliziert und die Korrosionsbeständigkeit im neutralen Salzsprühnebeltest überprüft.



**Abbildung 6.4:** Gerendertes Modell der Prototypanlage zur vollflächigen Beschichtung von Lagerringen (Schwanzer et al. 2016, S. 20)

### 6.2.2 Parameter und weitere Rahmenbedingungen

Bei der Auswahl der zu variierenden Versuchsparameter wird zwischen physikalischen und chemischen Parametern unterschieden. Zu den *physikalischen Parametern* gehören: (1) Stromdichte, (2) Hydrodynamik und (3) Temperatur.

Zu den *chemischen Parametern* gehören: (1) pH-Wert, (2) Metallionenkonzentration, (3) Komplexbildner und deren Konzentrationen und (4) organische Zusätze wie Netzmittel und Spannungsminderer.

Die physikalischen Parameter können bei der Abscheidung wesentlich leichter als die chemischen Parameter variiert werden. Bei der Versuchsplanung wird dies insofern berücksichtigt, als dass während einer Versuchsreihe oder einem Block innerhalb einer Versuchsreihe nur die physikalischen Parameter verändert werden. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung bedingt meist die Verwendung von Elektrolytneuansätzen, da durch die Veränderung von Konzentrationen oder der Zugabe von neuen Stoffen unerwünschte Wechselwirkungen im Elektrolyt auftreten können. Da nicht für jeden Versuch ein Elektrolytneuansatz verwendet werden soll, um die Alterungsprozesse im Elektrolyt beobachten zu können, wird die Veränderung des Elektrolyten innerhalb des Blocks oder der Versuchsreihe vernachlässigt. Die messbaren Veränderungen, wie bspw. der Metal-



tionenverbrauch, werden in regelmäßigen Abständen analysiert und soweit notwendig erfolgt eine Nachdosierung.

Die Versuchspläne werden mit Hilfe von DoE erstellt, um möglichst viel über den Einfluss der verschiedenen Parameter sowie deren Wechselwirkung zu lernen. Dabei muss beachtet werden, dass es bei galvanischen Abscheidungen neben den veränderlichen Parametern noch weitere gibt, die nicht oder nur schwer quantitativ bestimmt werden können. Dazu gehören unter anderem die Bildung von Abbauprodukten und Vorgänge an der Kathoden- bzw. Anodenoberfläche, die sich auf atomarer Ebene abspielen. Der Einfluss solcher Parameter kann teilweise erst an der abgeschiedenen Schicht beobachtet werden, ohne dass direkt zu erkennen ist, wodurch möglicherweise fehlerhafte oder inkohärente Schichten hervorgerufen werden. Bei der Versuchsplanung sollten nur so viele Parameter wie nötig gleichzeitig variiert werden, um die Gesamtzahl aus steuerbaren und nichtsteuerbaren Parametern beherrschbar zu halten. Bei den Versuchen werden aus diesem Grund maximal drei Parameter gegeneinander variiert - auch um die Versuchsreihen möglichst klein und damit die Durchlaufzeiten kurz zu halten. Darüber hinaus sind die Wechselwirkungen zwischen den Parametern klarer ersichtlich.

### 6.2.3 Versuchsplanung

Der eigentlichen Schichtentwicklung ist ein Screening vorgeschaltet, das das Ziel verfolgt, aus der Vielzahl recherchierter Elektrolyte diejenigen zu ermitteln, aus denen sich die ausgewählten Nickellegierungsschichten tatsächlich abscheiden lassen. Das Screening, bei dem die Schichten vor allem optisch bewertet werden, gibt einen ersten Aufschluss über die Qualität der Abscheidungen. Ist die optische Qualität gut (keine pulvrigen oder rissigen Schichten) werden an den Proben Härte, Schichtdicke sowie Legierungszusammensetzung bestimmt.

Die Screeningversuche werden entsprechend der Literaturangaben durchgeführt. Es werden sowohl die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten als auch die physikalischen Parameter zunächst nachgestellt. In Abhängigkeit der ersten Ergebnisse werden die Parameter nach den ersten Versuchen variiert, um eine grundsätzliche Abscheidung zu ermöglichen. Die Versuche werden im 800-ml-Versuchsaufbau durchgeführt (Kapitel 6.2.1).

Ziel des Screenings ist es, für jedes Schichtsystem einen Elektrolyt zu ermitteln, aus dem eine Abscheidung hafter, kompakter Legierungsschichten erfolgen kann. Vom Screening ausgeschlossen sind die Schichtsysteme Nickel und Nickel-Phosphor, da für diese die Funktion der Elektrolyte

nicht mehr nachgewiesen werden muss. Nachdem durch das Screening eine Vorauswahl geeigneter Verfahren für die Abscheidung der Nickellegierungsschichten getroffen wurde, beginnt die Entwicklung tribokorrosionsbeständiger Schichten nach den definierten Anforderungen. Die ersten Versuchsreihen orientieren sich dabei noch stark an den Angaben aus der Literatur und werden im Elektrolytprüfstand durchgeführt. Die erste Basischarakterisierung von beschichteten Profilkörpern gibt Aufschluss über Schichtdicke, Streufähigkeit, Härte und Legierungszusammensetzung der abgeschiedenen Schichten. Des Weiteren wird ersichtlich, ob die Schichten Poren oder Risse aufweisen. Anhand der Ergebnisse erfolgt individuell die Versuchsplanung für die Entwicklung der einzelnen Schichtsysteme, die sich an der Abweichung der Schichteigenschaften zu den Anforderungen orientieren.

Diese Vorgehensweise ist stark iterativ und orientiert sich am klassischen PDCA-Zyklus (Plan – Do – Check – Act). Nach jeder Versuchsreihe wird bewertet, welche Entwicklungsschritte für das Verfahren und das Schichtsystem notwendig sind. Die detaillierte Beschreibung der Versuchsplanung erfolgt jeweils in den Unterkapiteln der Schichtentwicklung. Es werden jedoch drei grundsätzliche Vorgaben für die Schicht- und Verfahrensentwicklung getroffen: (1) Alle Schichten werden mit Dicken von rund 25 µm abgeschieden. Von Ni-P-Schichten ist bekannt, dass sie die geforderte Beständigkeit von 1000 h gegen Rotrost in der Salzsprühnebelprüfung erst ab Schichtdicken von 20 µm erreichen. Dies wird auf die anderen Schichtsysteme übertragen. (2) Die Abscheidung der Schichten erfolgt auf Profilkörpern und Rundstäben aus den Stählen St52 (1.0553) und 100Cr6 (1.3505). Beides sind niedriglegierte Stähle, die sehr anfällig für Korrosion sind. St52 ist ein einfacher Baustahl und 100Cr6 ist ein typischer Wälzlagerstahl. St52 wurde zusätzlich zu 100Cr6 gewählt, da letzterer nur als Rundmaterial verfügbar ist und die Kosten für die Herstellung der Profilkörper sehr hoch sind. Für die grundsätzliche Schichtentwicklung wurde daher St52 verwendet, der ähnlich unbeständig gegen Korrosion ist. Die Korrosions- und Tribokorrosionsuntersuchungen erfolgen an Proben aus 100Cr6.

**Tabelle 6.1:** Chemische Zusammensetzung St52 aus (DIN EN 10025-2:2004) und 100Cr6 aus (Wegst et al. 2010, S. 40) in wt.%

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
St52	≤0,22	≤0,55	≤1,6	≤0,03	≤0,03	-	-
100Cr6	0,93–1,05	0,15-0,35	0,25-0,45	≤0,025	≤0,015	1,35-1,6	≤0,1

In Tabelle 6.1 sind die Zusammensetzungen der beiden Werkstoffe angegeben. (3) Die einzelnen Schichtsysteme können auch miteinander kombiniert werden, um ein Schichtsystem zu schaffen, das dem Beanspruchungskollektiv standhalten kann.

### 6.2.4 Versuchsdurchführung

Für die Versuche im 800-ml-Maßstab werden verzinkte Eisenbleche und Messingbleche verwendet. Zur Vorbehandlung werden die verzinkten Eisenbleche in 20 %-HCl Lösung getaucht, um die Zinkschicht zu entfernen. Vor der Beschichtung wird in einer Minute bei  $1 \text{ A/dm}^2$  eine Nickel-Strike-Schicht aufgebracht. Nickel-Strike wird auch als Anschlag-Nickel bezeichnet und dient als Haftvermittler, um die Verbindung zwischen Substrat und der eigentlichen Schicht zu verbessern. Die Messingbleche werden 5 min in einer Heißentfettungslösung entfettet, 30 s in einer 5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung dekapiert und ebenfalls mit einer Ni-Strike-Schicht überzogen. Nach den Versuchen werden die Proben in VE-Wasser gespült und in sanftem Luftstrom getrocknet.

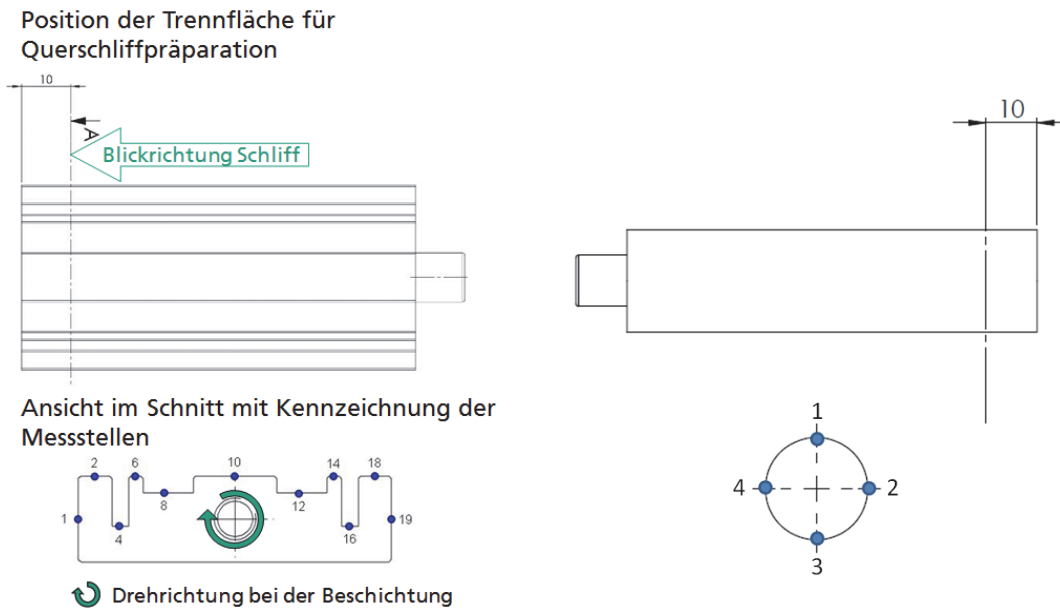
Die Probekörper für die Versuche im Elektrolytprüfstand werden ebenfalls 5 min in einer Heißentfettungslösung gereinigt, 1 min in einer HCl-haltigen Lösung gebeizt, 30 s elektrolytisch entfettet und 30 s in 5 %-HCl-Lösung dekapiert. Wie bei den Blechen wird ebenfalls mit  $1 \text{ A/dm}^2$  in einer Minute eine Ni-Strike-Schicht aufgebracht. Nach den Versuchen werden die Probekörper in VE-Wasser gespült und in sanftem Luftstrom getrocknet.

## 6.3 Schichtcharakterisierung

Für die Charakterisierung der Schichten werden folgende Messverfahren angewendet:

### Schichtdicke

Die Schichtdicke wird im Querschliff bestimmt. Für die Herstellung der Querschliffe werden Profilkörper und Rundstäbe jeweils 10 mm von der Unterkante getrennt und eingebettet (vgl. Abbildung 6.5). Die Messung der Schichtdicke erfolgt in einem Lichtmikroskop der Firma Zeiss mit der Software analySIS der Firma Olympus. Beim Profilkörper werden die Messstellen 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 und 19 ausgewertet, beim Rundstab die Messstellen 1, 2, 3 und 4 (vgl. Abbildung 6.5). Mit der Bestimmung der Schichtdicke an diesen Messpositionen lässt sich eine Schichtdickenverteilung erstellen, die einen Aufschluss über die Streufähigkeit des Elektrolyts liefert. Die Gesamtschichtdicke wird als Mittelwert aus den Einzelwerten errechnet. Dies ist möglich, da die Stromdichte, gemittelt über die Messpositionen, der angelegten Gesamtstromdichte entspricht.



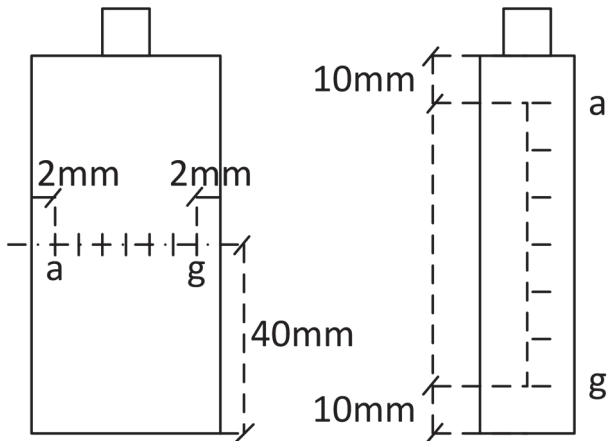
**Abbildung 6.5:** Messstellen des Profilkörpers (links) und des D20-Rundstabs (rechts)

### Mikrohärteprüfung nach Vickers

Die Messung der Härte nach Vickers erfolgt am Querschliff von Profilkörper und Rundstab und wird nach (EN ISO 4516:2002) durchgeführt. Beim Profilkörper wird die Härte an den Messstellen 1, 2, 10, 18 und 19 und bei den Rundstäben an den Stellen 1, 2, 3 und 4 aufgenommen (vgl. Abbildung 6.5). Für jede Messstelle werden mindestens drei Härteeindrücke erstellt und für den Messwert gemittelt. Die verwendeten Prüfkkräfte betragen je nach Schicht zwischen 5 – 25 p.

### Legierungszusammensetzung

Die Legierungszusammensetzung wird bei den beschichteten Proben mittels einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Für die Messungen wurde ein Gerät der Firma Helmut Fischer GmbH vom Typ Fischerscope® X-RAY XDV®-SD verwendet. Um den Einfluss der Stromdichteverteilung sowie der Hydrodynamik sichtbar zu machen, wird die Legierungszusammensetzung nicht nur an einer Stelle, sondern immer als Verlauf aufgenommen. Die Messpositionen die beim Profilkörper und beim Rundstab ausgewertet werden, sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Es wurden jeweils sieben Messpunkte in einer Linie aufgezeichnet. Die durchschnittliche Legierungszusammensetzung einer Probe ergibt sich aus dem Mittelwert dieser sieben Messpunkte.



**Abbildung 6.6:** Messstellen auf dem Profilkörper (links) und auf dem D20-Rundstab (rechts) für die Ermittlung der Legierungszusammensetzung mittels RFA

### Neutrale Salzsprühnebelprüfung

Eine der definierten Anforderungen an die Schichten ist die Beständigkeit gegen Rotrost von 1000 h bei neutraler Salzsprühnebelprüfung (DIN EN ISO 9227:2006). Für die Untersuchungen werden beschichtete Rundstäbe und Lagerringe verwendet. Um das erste Auftreten und die Entwicklung der Korrosion beurteilen zu können, werden die Proben in regelmäßigen Abständen begutachtet. Des Weiteren werden die Proben nach dem ersten Auftreten von Korrosion in der Prüfung belassen, um die Ausbreitung der Korrosion beobachten zu können. Die Auswertung erfolgt rein optisch und ist somit lediglich qualitativ. Die Messungen werden in einer Salzsprühnebelkammer der Firma Erichsen durchgeführt.

### Tribokorrosionsteststand

Der in dieser Arbeit eingesetzte Tribokorrosionsteststand besteht aus einem Tribometer vom Typ UMT-2 der Firma CETR, der mit einer am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung entwickelten Tribokorrosionsmesszelle ausgestattet ist (Santos et al. 2007) und einem Potentiostat Model 263A der Firma Princeton Applied Research mit der Software POWERCorr. Zur Untersuchung des Verhaltens eines Materials oder einer Schicht unter tribokorrosiver Belastung wird ein Stift-Scheibe-Tribometertest mit einer potentiodynamischen Polarisation überlagert. Die potentiodynamische Polarisation erlaubt es, das Verhalten eines Metalls in Abhängigkeit des korrosiven Mediums zu simulieren, sodass damit Rückschlüsse auf das Verhalten unter realen Bedingungen zu ziehen sind (Princeton Applied Research 2016, S. 1–4).

Für die Polarisationsuntersuchungen wurde ein „Drei-Elektroden-Aufbau“ mit folgender Konfiguration ausgewählt: (1) Arbeitselektrode aus dem zu untersuchenden Material, (2) Gegenelektrode aus Platin und (3) Ag/AgCl-Referenzelektrode. Wie in Kapitel 2.2 dargelegt, stellt sich beim Eintauchen eines Metalls in einen Elektrolyt ein von deren Kombination abhängiges spezifisches Potential ein – das Korrosionspotential. Nach außen ist dabei kein Strom zu messen, da die anodischen und kathodischen Teilströme gleich groß sind. Wird das Potential in anodische bzw. kathodische Richtung verschoben, ist nach außen ein anodischer respektive kathodischer Strom zu beobachten, der sich in Abhängigkeit des Potentials einstellt. Bei der potentiodynamischen Polarisation wird ein breiter Potentialbereich (in dieser Arbeit zwischen - 0,6 bis 0,6 V) mit einem Potentialvorschub (in dieser Arbeit 0,166 mV/s), beginnend im kathodischen Bereich, abgefahren. Bei jedem Potential wird der sich einstellende Strom aufgezeichnet, woraus sich die sogenannte Stromdichte-Potential-Kurve ergibt. Meist wird der Strom aufgrund der sehr großen Differenzen logarithmisch aufgetragen (Princeton Applied Research 2016, S. 1–4). Mit dieser Untersuchung können mit der Tafelgleichung (vgl. Kapitel 2.2) das Korrosionspotential und der Korrosionsstrom ermittelt werden. Des Weiteren ergeben sich aus der Tribokorrosionsuntersuchung das Passivierungsverhalten unter Reibung und Verschleiß sowie eine Aussage über den Verschleiß an sich. (Santos et al. 2007). In Tabelle 6.2 sind die Parameter dargestellt, mit denen die Tribokorrosionsversuche durchgeführt werden:

**Tabelle 6.2:** Übersicht über die Parameter der Tribokorrosionsuntersuchung

<b>Tribologische Parameter:</b>	
Reibgeschwindigkeit $v$ :	1 mm/s
Belastung $F$ :	10 N
Verschleißstrecke $s$ :	7,2 m
Umgebungsmedium:	Künstliches Meerwasser (DIN 50905-4) pH 8
Gegenkörper:	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Kugel mit $d = 4$ mm
<b>Parameter potentiodynamische Polarisation:</b>	
Startpotential:	- 0,6 V
Endpotential:	0,6 V
Scanrate:	0,166 mV/s
Arbeitselektrode:	Probekörper
Gegenelektrode:	Platin
Referenzelektrode:	Ag/AgCl

Für die Tribokorrosionsuntersuchungen werden ausschließlich Profilkörper verwendet. Vor jeder Messung wird deren Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop REM charakterisiert. Dabei wird ein besonderer Fokus auf Fehlstellen wie Poren, Risse und Einschlüsse gelegt, die bei den Tribokorrosionsuntersuchungen zum Versagen führen können. Für die Untersuchung wird ein REM der Firma Zeiss mit EDX der Firma EDAX verwendet. Nach den Tribokorrosionsmessungen werden die Proben nochmals im REM auf Veränderungen wie Korrosionsprodukte und Oberflächenzerrütung untersucht. Zur Auswertung gehört des Weiteren die Aufzeichnung der Reibwerte durch den Tribotester und die Auswertung der Verschleißspuren, die mit einem Laserscanningmikroskop vom Typ VK-8710 der Firma Keyence durchgeführt wird. Die Verschleißspuren werden quantitativ hinsichtlich der Verschleißtiefe und -breite ausgewertet. Qualitativ erfolgt eine Bewertung hinsichtlich des Verschleißmechanismus.

### **6.4 Definition von Abbruchkriterien**

Bei der Definition der Abbruchkriterien muss berücksichtigt werden, dass die Eignung der Schichten für das reale Anwendungsgebiet in dieser Arbeit mit Hilfe von Tribokorrosionsmessungen simuliert wird. Da Tribokorrosionsuntersuchungen an Realbauteilen nicht mehr Teil dieser Arbeit sind, ist die hier getroffene Auswahl eines oder mehrerer Schichtsysteme eine Vorstufe zur Entwicklung der Lagerbeschichtungen.

Die Abbruchkriterien werden von den theoretisch aufgestellten Anforderungen (vgl. Kapitel 3.1) abgeleitet. Wichtigstes Abbruchkriterium ist die Beständigkeit eines Schichtsystems bei der Tribokorrosionsmessung. Wenn das Schichtsystem bei unterschiedlichen Abscheidungsparametern, unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen und abgestimmter Zugabe von Netzmitteln im Tribokorrosionstest versagt, kann davon ausgegangen werden, dass es auch für die reale Anwendung ungeeignet ist. Aus diesem Grund wird als direktes Abbruchkriterium das Versagen eines Schichtsystems im Tribokorrosionstest definiert, auch wenn die anderen Anforderungen erfüllt werden.

Im Tribokorrosionsteststand werden allerdings nur Schichten untersucht, die haftfest, kompakt und möglichst frei von makroskopischen Rissen abgeschieden werden. Bei Schichtsystemen, die nach dem Screening und einer Versuchsreihe mit Parametervariation im Elektrolytprüfstand diese Eigenschaften nicht erfüllen, wird die weitere Entwicklung abgebrochen.

Sollten andere theoretisch aufgestellte Anforderungen (vgl. Kapitel 3.1) nicht erfüllt werden, ist im Einzelfall zu prüfen, welchen Einfluss diese Eigenschaft auf die Tribokorrosionsbeständigkeit hat

und ob eine Entwicklung weiterverfolgt wird. Dies ist bspw. dann der Fall, wenn die Schichteigenschaften, wie etwa die Härte, unter den Vorgaben liegen, aber nicht bekannt ist, ob die Schicht trotz der niedrigeren Härte tribokorrosionsbeständig ist. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt jeweils in den Unterkapiteln. Im Zweifelsfall zählt bei der Auswahl die Beständigkeit in der Tribokorrosionsuntersuchung mehr als das Erfüllen einer der theoretisch aufgestellten Anforderungen.

Die Abbruchkriterien gelten nicht für Nickel und Nickel-Phosphor, da diese Schichten als Referenzschichten betrachtet werden.



---

# 7 Schichtentwicklung

In Kapitel 7 werden die Entwicklungen der Schichtsysteme Nickel-Chrom, Nickel-Kupfer, Nickel-Wolfram und Nickel-Zinn vorgestellt und diskutiert. Nickel und Nickel-Phosphor werden als Referenzschichten besprochen: Nickel, als elektrolytisches Verfahren und Basiselement der Legierungen sowie Nickel-Phosphor, weil es am ehesten den Anforderungen des Anwendungsgebiets entspricht. Für diese beiden Schichtsysteme werden keine Entwicklungsarbeiten durchgeführt. Die Abscheidungen von Nickel und Nickel-Phosphor erfolgen aus Standardelektrolyten unter Verwendung gebräuchlicher Parameter. Die Auswertung aller Schichtsysteme erfolgt wie in Kapitel 6.3 festgelegt, sodass die Eigenschaften vergleichbar sind.

## 7.1 Nickel-Schichten

Nickel wird als Referenzschicht verwendet, um einen Vergleich zu den in der Technik wenig bekannten Legierungsschichten zu schaffen. Durch die Koabscheidung von Nickel mit einem Legierungselement sollen die Eigenschaften des Nickels verbessert werden. Die entwickelten Nickellegerungsschichten müssen daher neben den in Kapitel 3.1 formulierten Anforderungen auch die Eigenschaften von Nickel übertreffen.

Die Abscheidung sowie die Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenen Nickel-Schichten wurden bereits umfangreich untersucht und werden als bekannt vorausgesetzt. Daher werden nur wenige Versuche durchgeführt, um die Basischarakterisierung und die Tribokorrosionsuntersuchungen durchzuführen. Des Weiteren wurden Proben beschichtet, um die Beständigkeit im neutralen Salzsprühnebeltest zu untersuchen.

### 7.1.1 Elektrolyte und Parameter

Zur Abscheidung wurde ein Standardelektrolyt in Anlehnung an Watts verwendet, bestehend aus 273 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 117 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 40 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_4$  (vgl. Tabelle 7.1). Die gewählten Konzentrationen des Netzmittels und des Saccharins zur Steigerung der Härte beruhen auf Erfahrungswerten der Abteilung Galvanotechnik des Fraunhofer-Instituts für Produktionstechnik und

Automatisierung. Die Versuchsreihe und der Elektrolyt erhalten die Bezeichnung Ni-Tr, wobei das Tr für „traditional“ als Hinweis auf das etablierte und bekannte Verfahren zu sehen ist.

**Tabelle 7.1:** Elektrolytzusammensetzung Nickel

Stoff	Konzentration	Einheit
Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	117	g/l
Nickel(II)-sulfat Hexahydrat	273	g/l
Borsäure	40	g/l
Netzmittel WA: 48,5 g/l	10	ml/l
Saccharin Natriumsalz-Dihydrat: 51,8 g/l	10	ml/l

Hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit sind chloridhaltige Elektrolyte von Vorteil, da diese mit P-Nickel-Anoden verwendet werden können, die eine größere Reinheit aufweisen als S-Nickel-Anoden. Bei galvanischen Prozessen besteht die Gefahr, dass Verunreinigungen aus dem Elektrolyt in die Schicht eingebaut werden und lokal die Korrosionsbeständigkeit der abgeschiedenen Schicht beeinflussen.

**Tabelle 7.2:** Versuchsparameter Abscheidung Ni-Schichten

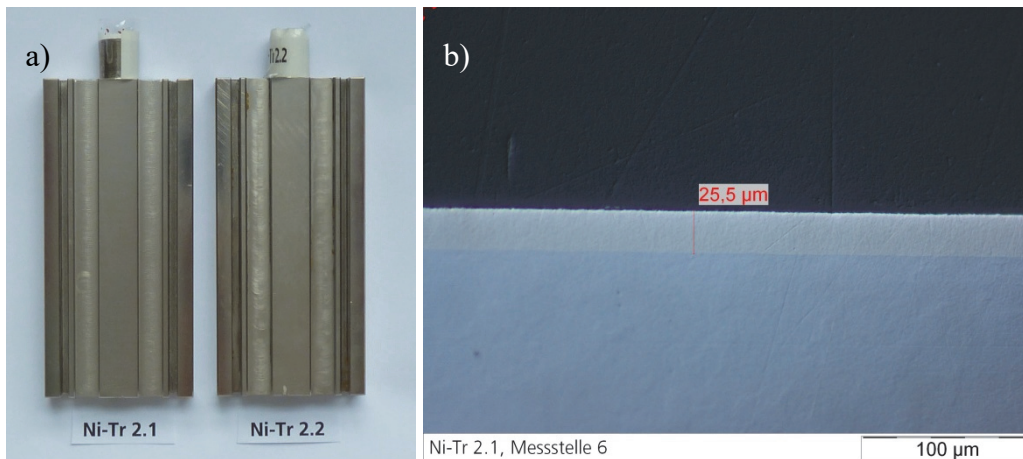
Versuchsreihe	Ni-Tr1/2.xx
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	2
Hydrodynamik (Drehzahl) [Upm]	50
Temperatur [°C]	55 °C
pH-Wert bei 55 °C	4,2
Anodenmaterial	P-Nickel
Beschichtungszeit [min]	60
Zielschichtdicke [µm]	25

Im Gegensatz zu den anderen Schichtsystemen (mit Ausnahme von Ni-P) handelt es sich bei den Versuchen zur Abscheidung von Nickel um keine Entwicklung. Daher werden keine Parameter variiert und nur wenige Proben beschichtet. Mit den gewählten, in Tabelle 7.2 aufgelisteten Parametern lassen sich Schichten mit guten Eigenschaften abscheiden. Zur Vergleichbarkeit aller Schichtsysteme wurde eine Zielschichtdicke von 25 µm festgelegt.

## 7.1.2 Schichteigenschaften

### Optisches Erscheinungsbild

In Abbildung 7.1 sind zwei der Wiederholungsversuche der Nickelabscheidungen auf Profilkörpern dargestellt. Wie zu erwarten, sind die Schichten aus dem bekannten System sehr gleichmäßig und ohne makroskopisch zu erkennende Fehlstellen.



**Abbildung 7.1:** Versuchsserie Ni-Tr2.xx: Profilkörper a), Querschliff Ni-Tr2.1 b)

Abbildung 7.1 b) zeigt den Querschliff der Nickel-Schicht mit einem gleichmäßigen und störungsfreien Schichtaufbau.

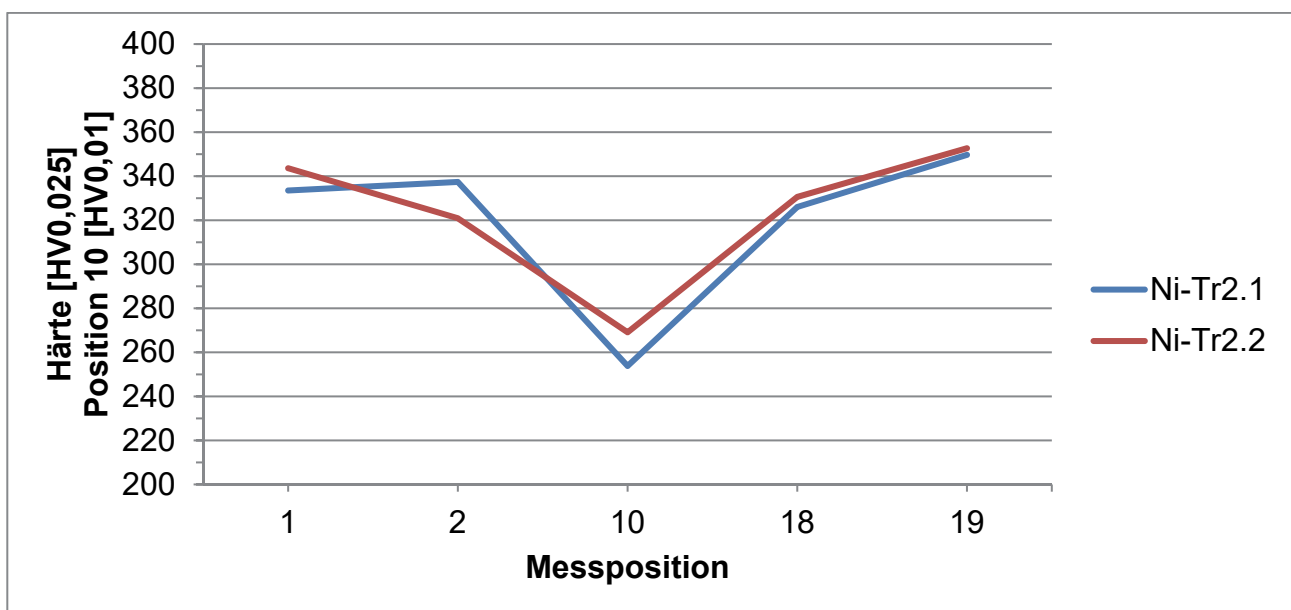
### Schichtdicke

Die Auswertung der Schichtdickenverteilung über den Profilkörperquerschnitt bestätigt die gute Streufähigkeit des Elektrolyten unter den definierten Parametern, sodass im Mittel 25 µm über den Profilkörperquerschnitt erreicht wurden. Dabei wurden an den Kanten (Messstellen 1 und 19) eine Schichtdicke von maximal 40 µm und in den Nuten (Messstellen 4 und 16) von minimal 3 µm bei einer Streuung über den Querschnitt von rund 50 % erzielt, die im Vergleich zur simulierten Stromdichteverteilung von ca. 66 % deutlich niedriger ist. Die Ergebnisse verdeutlichen den immensen Einfluss des elektrischen Feldes auf die primäre Stromdichteverteilung und die Bedeutung von praxisnahen Bauteilen auf die Entwicklung von Beschichtungsverfahren. Diese Informationen können bei einer Verwendung von einfachen Blechgeometrien nicht ermittelt werden.

## Härte

Die Härten der Nickel-Schichten aus den dargestellten Elektrolyten liegen deutlich unter den gestellten Anforderungen. Trotzdem wurde die Tribokorrosionsbeständigkeit untersucht, um den Einfluss der Schichthärte auf das tribologische Verhalten analysieren zu können. Nickel ist wesentlich duktiler als die meisten galvanisch abgeschiedenen Legierungsschichten, die nach Angaben in der Literatur tendenziell spröder und mit Eigenspannungen behaftet sind (vgl. Kapitel 4.1).

Obwohl nur ein Parametersatz verwendet wurde, gibt der Profilkörper die Möglichkeit, eine Auswertung hinsichtlich des Einflusses von Stromdichte und Hydrodynamik durchzuführen. Abbildung 7.2 zeigt den Einfluss der Messposition auf die Härte. Die maximale Härte liegt bei ca. 350 HV<sub>0,025</sub>, die minimale Härte an Messposition 10 beträgt ca. 250 HV<sub>0,01</sub>. Über den Profilkörperquerschnitt gemittelt ergibt sich eine durchschnittliche Härte von ca. 320 HV. Die Stromdichte an Messposition 10 liegt bei ca. 88 % des angelegten Stromes und damit bei etwas weniger als 2 A/dm<sup>2</sup>. An den Kanten ist sie mit 166 % deutlich höher.

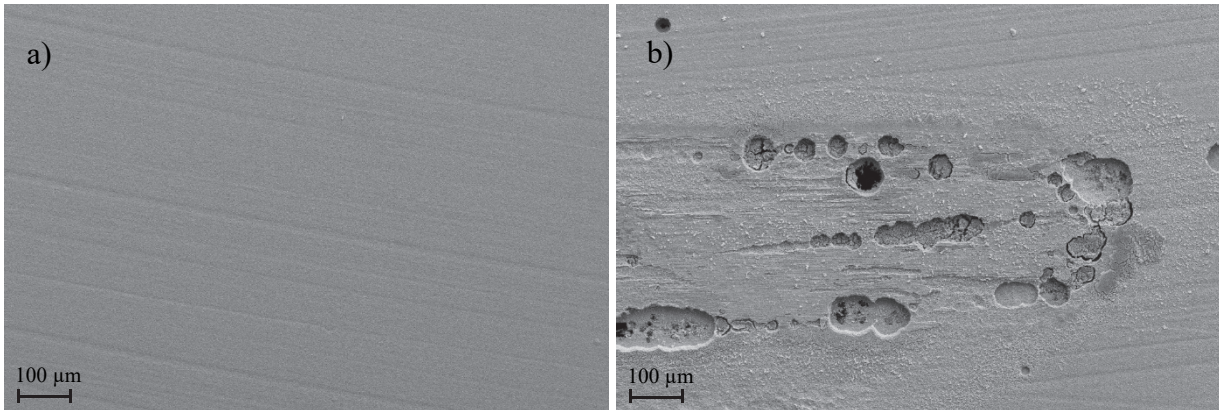


**Abbildung 7.2:** Einfluss der Messposition auf die Härte der Nickel-Schichten

Dies zeigt die in der Literatur beschriebene Abhängigkeit der Härte von der Stromdichte. An den Kanten ergeben sich durch die höheren Stromdichten höhere Härtewerte. Bereiche mit niedriger Stromdichte, wie hier durch Messposition 10 charakterisiert, weisen geringere Härtewerte auf. Die Auswertung der Profilkörper zeigt die Vielseitigkeit des Instruments „Elektrolytprüfstand“, bei dem mit wenigen Versuchen sehr viele Informationen erzeugt werden können.

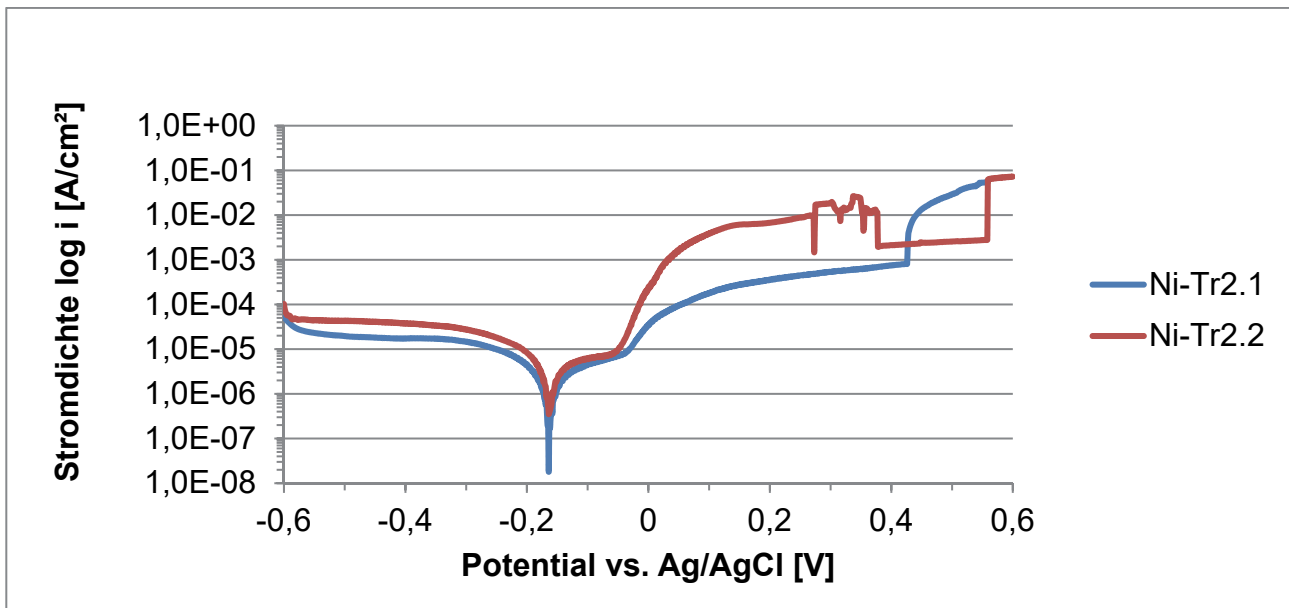
## Tribokorrosionsbeständigkeit

Zur Tribokorrosionsbeständigkeit von Nickel ist wenig bekannt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass Nickel nicht die passenden Eigenschaften aufweist, um in Anwendungsgebieten mit gleichzeitiger Korrosions- und Verschleißbelastung eingesetzt zu werden.



**Abbildung 7.3:** REM-Aufnahmen der Ni-Tr2.1 Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung: 100x)

In Abbildung 7.3 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche von Probe Ni-Tr2.1 vor und nach der tribokorrosiven Belastung zu sehen. Vor der Untersuchung waren keine Fehlstellen wie Poren oder Risse zu erkennen. Nach der Untersuchung zeigten sich massive Schädigungen im Bereich der Verschleißspur. Die Untersuchung stellt deutlich die Wechselwirkung zwischen Verschleiß und Korrosion dar. Im Bereich der Verschleißspur ist das Ausmaß der Lochfraßkorrosion wesentlich ausgeprägter als außerhalb der Verschleißspur. Es kann daher geschlossen werden, dass die tribologische Belastung eine wiederkehrende Zerstörung des Passivfilms bewirkt. Dies führt zu einem ausgeprägteren Korrosionsverhalten, als dies bei einer reinen Korrosionsbelastung der Fall wäre. Die auftretende Korrosionsform des Lochfraßes ist typisch für ein passivierendes Metall wie Nickel in chloridhaltigem Medium. Die EDX-Analysen der Verschleißspur zeigen eisenhaltige Korrosionsprodukte, die auf einen Substratangriff als Folge des Lochfraßes hinweisen.



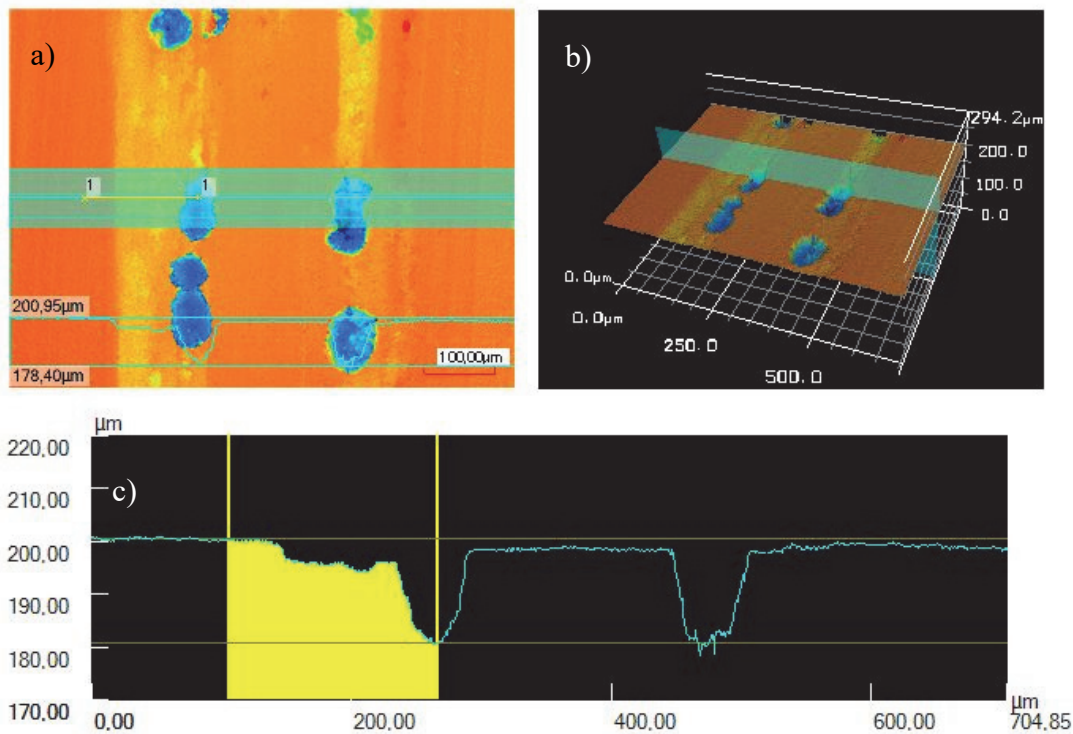
**Abbildung 7.4:** Stromdichte-Potential-Kurven von zwei Wiederholungsversuchen aus der Reihe Ni-Tr2.xx

In Abbildung 7.4 sind die Stromdichte-Potential-Kurven von zwei der untersuchten Nickelproben dargestellt. Der Kurvenverlauf ist bis  $-0,05$  V für beide Proben nahezu identisch. Ab diesem Potential stellt sich eine aktive Oxidation ein. Die starke Lochfraßkorrosion führt möglicherweise zu den Schwankungen der Kurven oberhalb von  $0,25$  V. Das Korrosionspotential beträgt bei beiden Proben  $-0,164$  V. Bei diesen Potentialen wurden Korrosionsströme zwischen  $1,25$  und  $1,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ermittelt.

In Abbildung 7.5 ist ein Ausschnitt der Verschleißspur der Probe Ni-Tr2.1 dargestellt. Besonders auffällig in der farblichen Darstellung des Höhenprofils sind die blauen Bereiche, die die Lochfraßkorrosion abbilden. Die Pittings konzentrieren sich auf den Randbereich der Verschleißspur, wobei die Betrachtung des Profilverlaufs den Schluss zulässt, dass einige der Pittings das Substrat erreichten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen EDX-Analysen, bei denen, wie bereits erwähnt, eisenhaltige Korrosionsprodukte gemessen wurden. Der rein tribologische Abtrag in der Mitte der Verschleißspur beträgt lediglich ca.  $1 \mu\text{m}$ . Das Schichtversagen kann damit eindeutig der korrosiven Belastung zugeordnet werden.

Bei Probe Ni-Tr2.1 stellte sich ein über den gesamten Messzeitraum nahezu konstanter Reibwert von  $0,54$  ein. Ein identischer Reibwert lag bei Probe Ni-Tr2.2 bis ca.  $0,25$  V (ca.  $5.000$  s) vor, danach nahm der Reibwert deutlich ab und betrug am Ende der Messung  $0,2$ . Es kann nicht eindeutig

geklärt werden, ob diese Reduktion auf den verringerten Widerstand der stark angegriffenen Schicht zurückzuführen ist oder ob Korrosionsprodukte eine Reduktion des Reibwertes bewirkten.



**Abbildung 7.5:** Auswertung der Verschleißspur von Versuch Ni-Tr2.1: a) Oberfläche, b) 3D-Darstellung des Höhenprofils mit Schnittebene, c) Linienprofil

### Neutrale Salzsprühnebelprüfung

Die Beständigkeit von Nickel-Schichten in der neutralen Salzsprühnebelprüfung wurde in sehr kleinem Umfang untersucht. Zwei D20-Rundstäbe wurden 1.000 h in der Prüfung ausgelagert. Rotrost trat bei einer der Proben an einer einzelnen Stelle nach 72 h auf. Die zweite Probe blieb die gesamte Prüfdauer ohne Rotrost.

### 7.1.3 Diskussion

Nickel wurde in der Arbeit als Referenzschicht eingesetzt, um die Ergebnisse der Legierungsabscheidung besser einordnen zu können und den Einfluss der Legierungselemente auf die Eigenschaftsänderungen bewerten zu können. Für die Abscheidung wurde ein einfacher Elektrolyt auf Basis von Nickelsulfat, Nickelchlorid und Borsäure mit einem Netzmittel und Saccharin verwendet.

Bei optisch hochwertigen Schichten ohne Fehlstellen wie Risse oder Poren wurden durchschnittliche Härten um 320 HV erreicht. Durch die Auswertung des Profilkörpers, mit berechneten relativen

Stromdichten an den untersuchten Messpositionen zwischen 88 % (Position 10) und 166 % (Position 2 und 18), konnte der Einfluss der Stromdichte auf die Härte dargestellt werden. Für den betrachteten Stromdichtebereich besagt dieser, dass bei höherer Stromdichte höhere Härtewerte erreicht werden. Die Härtewerte decken sich im Allgemeinen mit den Angaben aus der Literatur (vgl. Kapitel 5.1).

Der Fokus der Untersuchung von Nickel-Schichten lag auf der Ermittlung der Tribokorrosionsbeständigkeit. In der Literatur wurden keine vergleichbaren Messungen gefunden, da Nickel-Schichten bei tribologischer Belastung in den seltensten Fällen als Reinschicht, sondern meist als Kompositschichten mit eingelagerten Partikeln (Dispersionsabscheidung) abgeschieden werden, um die Verschleißbeständigkeit zu verbessern. Da eingelagerte Partikel häufig die Korrosionsbeständigkeit reduzieren, wurde in dieser Arbeit auf die Abscheidung von Dispersionsschichten verzichtet.

Keine der untersuchten Nickel-Schichten konnte dem tribokorrosiven Belastungskollektiv standhalten und alle wiesen starke Schädigungen auf. Vor allem im Bereich der Verschleißspuren fand ein massiver Angriff durch Lochfraßkorrosion statt, die in geringerem Maß auch im Bereich außerhalb der Verschleißspur vorzufinden war. Die niedrigen Korrosionsströme von 1,25 bis 1,7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  am Korrosionspotential weisen an sich auf eine gute Beständigkeit der Schichten hin. Der Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven zeigt, dass die Korrosion erst ab ca. -0,05 V begann, dann aber ein steiler Anstieg der Stromdichte erfolgte. Da in der Literatur keine vergleichbaren Untersuchungen gefunden werden konnten, lässt sich das Ergebnis nicht eindeutig einordnen. Wie unter anderem von Brooman und Alves et al. beschrieben, erlangt Nickel seine Beständigkeit durch die Ausbildung von Passivfilmen (Alves et al. 2010, S. 1883); (Brooman 2000b, S. 46); (vgl. Kapitel 5.1). Das vorliegende Schadensbild bekräftigt diese Annahme, da Lochfraßkorrosion vor allem bei passivierenden Schichten auftritt. Die gleichzeitige tribologische Belastung führt zu einer Verletzung oder Zerstörung der Passivschicht, wodurch der verstärkte Angriff auf die Schicht im Bereich der Verschleißspur zu erklären ist. Die reine Schädigung durch die tribologische Belastung ist relativ gering. Dies verdeutlicht den Einfluss der gleichzeitigen tribologischen und korrosiven Belastung und die speziellen Anforderungen, die eine Schicht erfüllen muss. Nach der Kategorisierung von Wood lässt sich die hier vorliegende Schädigung als verschleißunterstützte Korrosion einteilen, bei der die Schädigung über die Summe von Korrosion und Verschleiß um den synergetischen Betrag erhöht wird (Wood 2007, S. 5507), (vgl. Kapitel 2.3).



Reine Nickel-Schichten eignen sich demzufolge nicht für die Anwendung in (künstlichem) Meerwasser bei dem hier vorliegenden Beanspruchungskollektiv, da vor allem die Korrosionsbeständigkeit nicht ausreichend ist und vor einem tribologisch bedingten Schichtversagen durch massiven Lochfraß zur Schädigung des Substrats führt. Dies zeigt die Bedeutung der Entwicklung von Nickellegierungsschichten, die durch die entsprechenden Legierungselemente in ihrer Beständigkeit deutlich verbessert werden können, um unter extremen Bedingungen im Meerwasser eingesetzt werden zu können.

## 7.2 Nickel-Phosphor-Schichten

Außenstromlos abgeschiedene Ni-P-Schichten werden verstärkt im Bereich des Korrosionsschutzes eingesetzt. Dazu gehören unter anderem Anwendungen der Öl- und Gas-Industrie, bei denen Ni-P erfolgreich im Meerwasser verwendet wird. Zur Tribokorrosionsbeständigkeit von Ni-P ist jedoch wesentlich weniger bekannt als zur reinen Korrosionsbeständigkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wird keine Entwicklung der Ni-P-Schichten vorgenommen, da der Fokus auf die Entwicklung der elektrolytisch abzuschcheidenden Schichten gelegt wurde. Wie bei galvanisch abgeschiedenem Nickel wurden nur wenige Profilkörper beschichtet, um eine Basischarakterisierung durchzuführen und die Tribokorrosionsbeständigkeit bei vorliegendem Beanspruchungskollektiv charakterisieren zu können. Das Schichtsystem Ni-P dient dazu, eine Einordnung der zu entwickelnden Legierungsschichten zu ermöglichen, da Ni-P-Schichten auf Basis der theoretischen Analysen von allen industriell etablierten elektrochemischen abzuschcheidenden Schichten die hier gestellten Anforderungen am ehesten erfüllen könnten.

Des Weiteren wurden D20-Rundstäbe für Salzsprühnebeltests beschichtet. Es ist zwar bekannt, dass Ni-P-Schichten die geforderte Beständigkeit erreichen, es sollten aber trotzdem eigene Tests durchgeführt werden. Die selbst durchgeführten Tests dienen auch zur Qualifizierung des Versuchsaufbaus „Elektrolyt-Prüfstand“. Mit den Abscheidungen eines bekannten Schichtsystems lässt sich überprüfen, ob mit dem Versuchsaufbau Schichten fehlerfrei ohne Einschlüsse und Poren abgeschieden werden können.

### 7.2.1 Elektrolyte und Parameter

Der verwendete Elektrolyt zur Abscheidung der Ni-P-Schichten ist ein Produkt der Firma Enthone mit der Bezeichnung ENfinity® ENERGY für Anwendungen in der Öl- und Gas-Industrie.

Da der Fokus bei diesem Elektrolyt auf der Korrosionsbeständigkeit liegt, handelt es sich um ein System, aus dem hochphosphorhaltige Schichten mit einem P-Gehalt zwischen 10,5 – 13 wt.% abgeschieden werden können. Nach Angaben des Herstellers sind die Schichten röntgenamorph und damit besonders korrosionsbeständig, was laut Literatur typisch für diesen Phosphorgehalt ist (vgl. Kapitel 5.2).

**Tabelle 7.3:** Elektrolytzusammensetzung Ni-P ENfinity® ENERGY Fa. Enthone

Stoff	Konzentration	Einheit
Nickelgehalt	5,2 – 6,0	g/l
Reduktionsmittelgehalt (Hypophosphit)	35 - 42	g/l

Der bleistabilisierte Elektrolyt enthält zwischen 5,2 und 6,0 g/l Nickel und 35 - 42 g/l des Reduktionsmittels Hypophosphit (vgl. Tabelle 7.3). Weitere Angaben zum Elektrolyt sind nicht möglich, da es sich um ein kommerzielles Produkt handelt und üblicherweise keine detaillierten Angaben zur Elektrolytzusammensetzung gemacht werden. Die Elektrolytpflege erfolgt nach Analyse mit den vorgegebenen Ergänzungslösungen. Vor den ersten Beschichtungen wurde der Elektrolyt entsprechend der Herstellervorgabe eingearbeitet.

**Tabelle 7.4:** Versuchsparameter Abscheidung Ni-P-Schichten nach Herstellerangaben

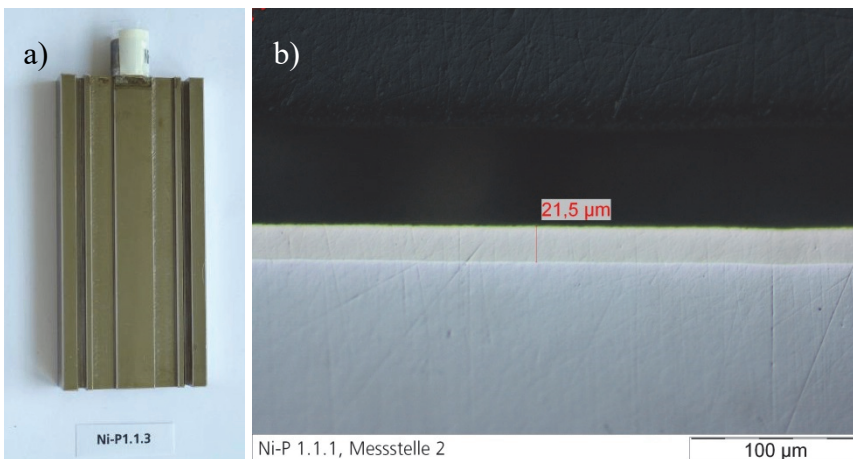
Versuchsreihe	Ni-P1.xx
Hydrodynamik (Drehzahl) [Upm] (frei gewählt)	100
Temperatur [°C]	87
pH-Wert bei Raumtemperatur	4,4
Beschichtungszeit [min]	150 / 75
Zielschichtdicke [µm]	25

Als Parameter wurden die in der Verfahrensanleitung als optimal bezeichneten Parameter angewendet (vgl. Tabelle 7.4). Lediglich die Hydrodynamik in Form der Umdrehungszahl der Probe wurde mit 100 Upm festgelegt, da hinsichtlich der Hydrodynamik in der Anweisung keine spezifischen Angaben gemacht wurden, mit der Ausnahme, dass der Elektrolyt pro Stunde 10-mal umgewälzt werden sollte. Der Elektrolyt wurde jeweils zwischen den Versuchen gefiltert. Wie bei allen Schichtsystemen wurde eine Zielschichtdicke von 25 µm festgelegt, die bei diesen Ni-P-Schichten zu einer Beständigkeit im Salzsprühnebeltest von mehr als 1.000 h führen.

## 7.2.2 Schichteigenschaften

### Optisches Erscheinungsbild

Der Elektrolyt aus dem die Schichten abgeschieden wurden ist ein kommerziell verfügbares Produkt. Daher war zu erwarten, dass optisch sehr hochwertige, glänzende Schichten abgeschieden werden können (vgl. Abbildung 7.6). Makroskopisch waren an den beschichteten Proben keine Auffälligkeiten wie Poren oder Einschlüsse zu erkennen.

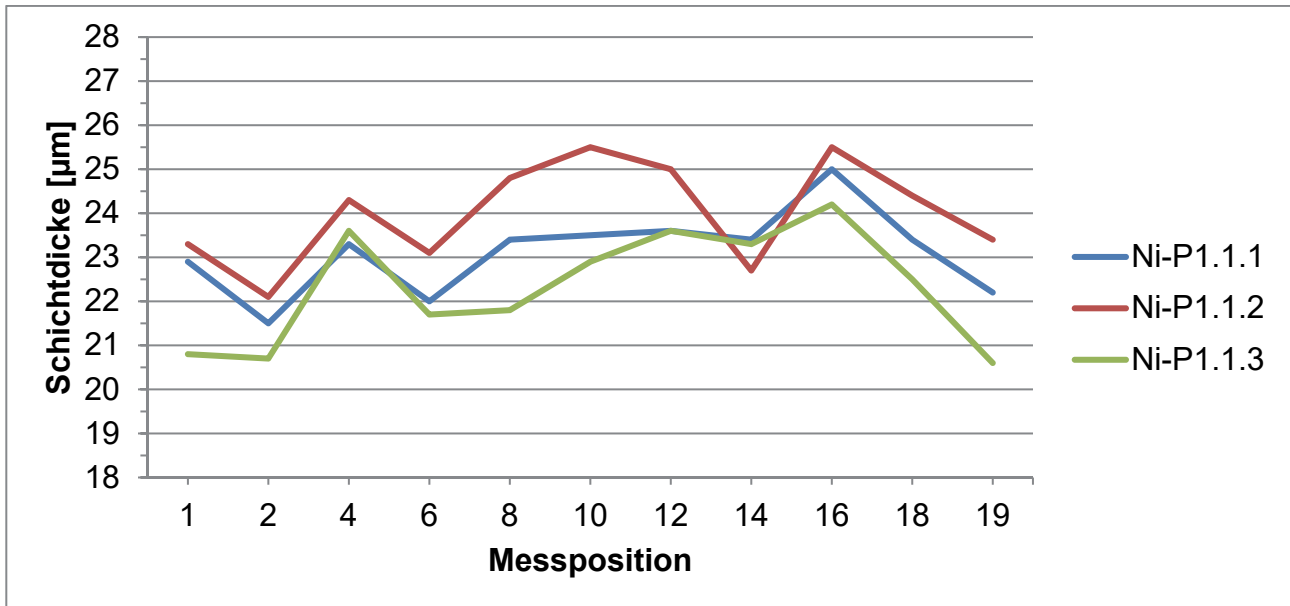


**Abbildung 7.6:** Probe Ni-P1.1.3 (a) und Querschliff von Probe Ni-P1.1.1 (b)

In Abbildung 7.6 b) ist rechts der Querschliff der Probe Ni-P1.1.1 an Messposition 2 dargestellt. Die Schicht ist sehr gleichmäßig und ohne Auffälligkeiten.

### Schichtdicke

Galvanisch abgeschiedene Schichten haben den Nachteil, dass die Schichtdickenverteilung sehr stark von den elektrischen Feldlinien abhängig ist und damit je nach Geometrie eine starke Streuung der Schichtdickenverteilung vorliegen kann. Dies ist bei außenstromlos abgeschiedenen Ni-P-Schichten nicht der Fall.



**Abbildung 7.7:** Ni-P-Schichtdickenverteilung über den abgewickelten Profilkörperquerschnitt

In Abbildung 7.7 ist dieser Vorteil von stromlosen Beschichtungsverfahren dargestellt, da hier nur eine sehr geringe Variation der Schichtdicke im Bereich von 4 - 6 % im Vergleich zu rund 50 % bei elektrolytisch abgeschiedenem Nickel vorliegt. Der geringfügig asymmetrische Schichtdickenverlauf über den Profilkörperquerschnitt weist auf den Einfluss der Hydrodynamik bei der Schichtbildung hin.

### Legierungszusammensetzung

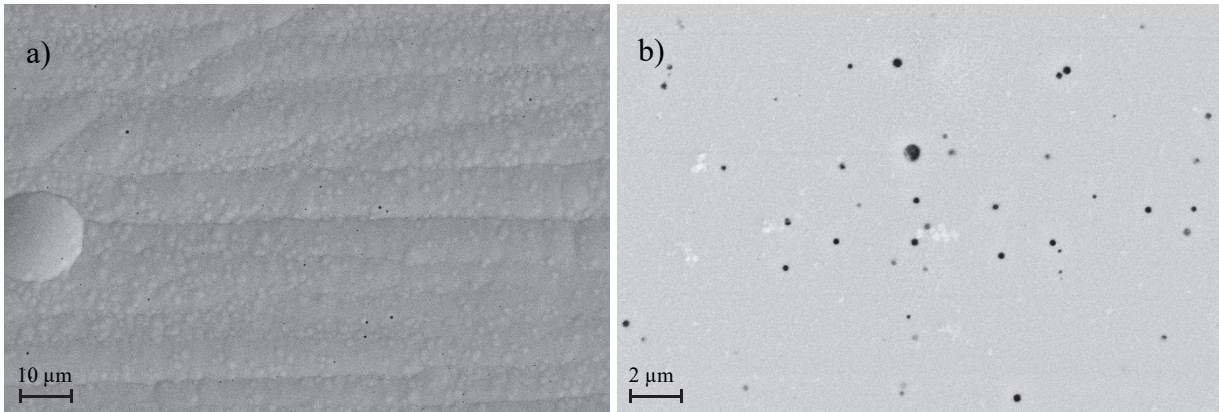
Die Legierungszusammensetzung der Ni-P-Schichten konnten nicht mit dem zur Verfügung stehenden RFA-Gerät durchgeführt werden, da dieses Phosphor zwar detektieren, aber nicht exakt quantifizieren kann. Daher wurden bei der REM-Charakterisierung der Proben vor den Tribokorrosionsuntersuchungen EDX-Messungen der Legierungszusammensetzung durchgeführt. Diese ergaben Phosphorkonzentrationen in den Schichten, die zwischen 9,9 und 11,1 wt.% lagen.

### Härte

Bei Nickel-Phosphor-Schichten hat der Phosphorgehalt einen großen Einfluss auf die Schichthärte, wobei bei hohen Phosphoranteilen die Schichten weicher und bei niedrigen Anteilen härter sind (vgl. Kapitel 5.2). Die Härte der untersuchten Nickel-Schichten mit einem Phosphoranteil zwischen 9,9 und 11,1 wt.% beträgt durchschnittlich 530 HV<sub>0,025</sub> bei einer Streuung über den Profilkörperquerschnitt von rund 1 %. Damit wird die Anforderung von 600 HV unterschritten.

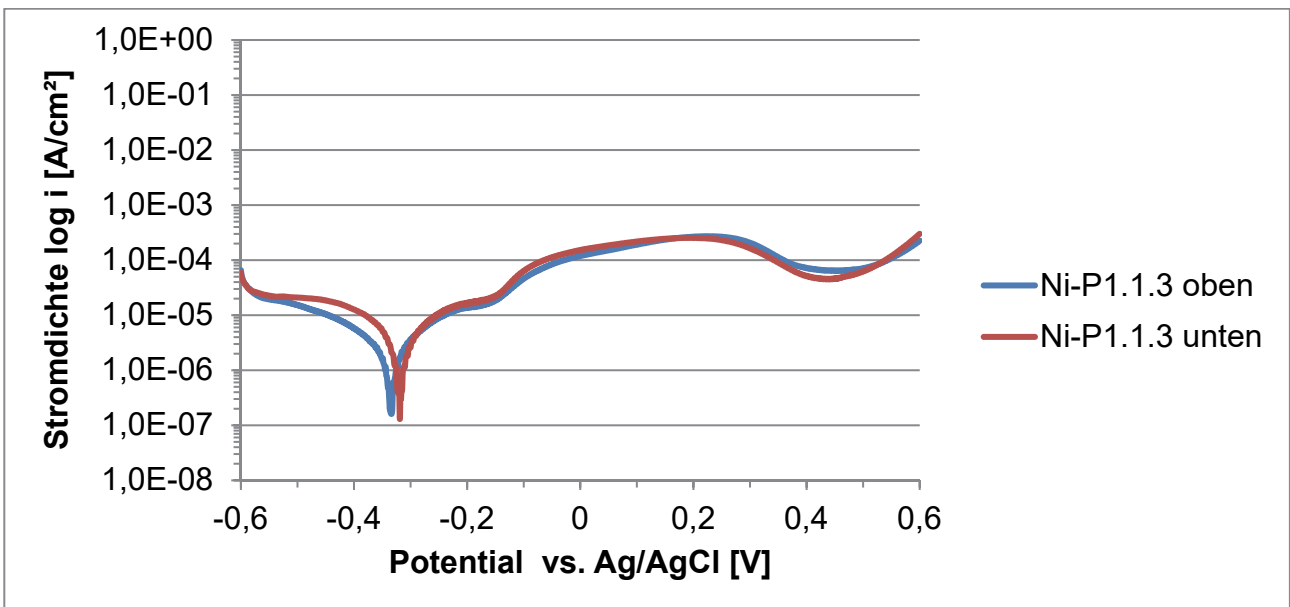
## Tribokorrosionsbeständigkeit

In Abbildung 7.8 sind REM-Aufnahmen der Ni-P-Oberflächen vor und nach der Tribokorrosion dargestellt. Links im Bild (a) sind bereits bei der unbelasteten Oberfläche kleine Poren zu erkennen, die möglicherweise auf die Gasentwicklung während der Abscheidung zurückgehen.



**Abbildung 7.8:** REM-Aufnahmen der Ni-P1.1.3-Schicht vor (a) und nach (b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerungen: a) 1.000x, b) 5.000x)

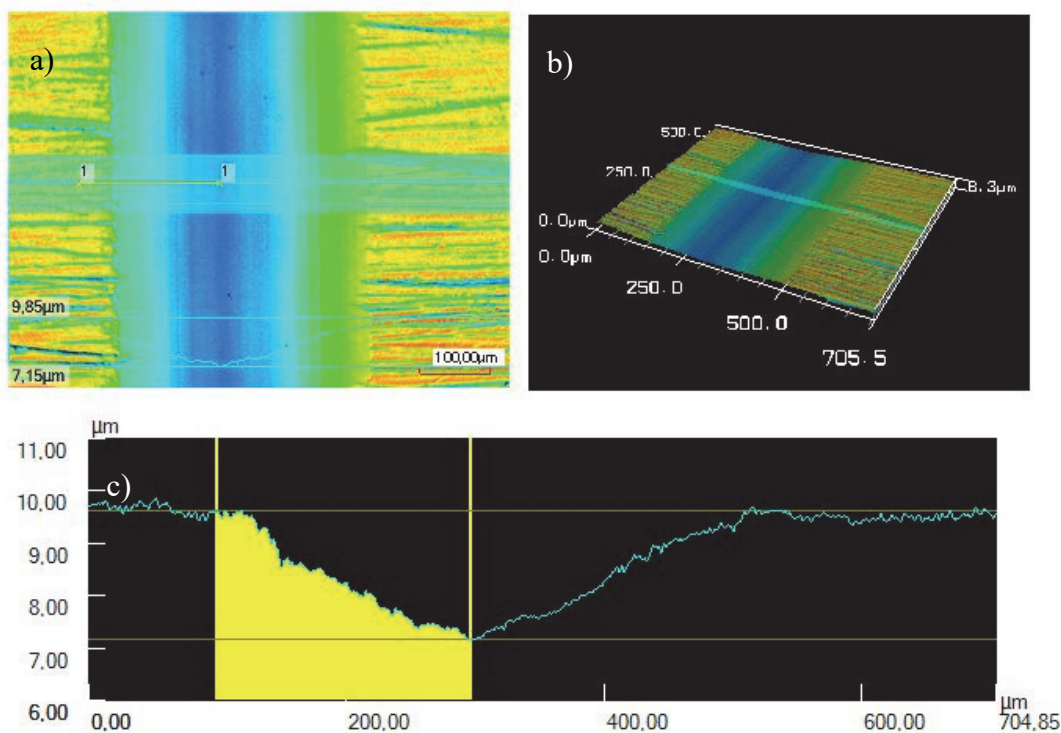
Nach der Tribokorrosionsuntersuchung zeigt sich, dass diese Poren vergrößert sind. Analysen ergeben, dass die Poren teilweise bis zum Grund vorgedrungen sind und das Substrat angegriffen wurde, während an der Oberfläche neben den Poren keine weitere Schädigung der Schicht festzustellen ist.



**Abbildung 7.9:** Stromdichte-Potential-Kurve der Probe Ni-P1.1.3 an zwei Messstellen

Abbildung 7.9 zeigt die Polarisationskurven an zwei Messstellen der Probe Ni-P1.1.3 bei gleichzeitiger tribologischer Belastung, die einem vergleichbaren Verlauf folgen. Im anodischen Teil findet eine Oxidation statt, die von einem Passivbereich zwischen ca. 0,3 – 0,5 V unterbrochen wird. Der Transpassivbereich ab ca. 0,5 V ist mit dem Durchbrechen der Poren bis zum Substratmaterial zu erklären.

Trotz des Anstiegs ist die Stromdichte am Ende der Untersuchung im Vergleich mit einigen der anderen Schichtsysteme recht niedrig, was zum einen auf die geringe Anodenfläche in den Poren und zum anderen auf die Beständigkeit der Schicht an sich zurückgeführt werden kann. Am Korrosionspotential von - 0,334 V wurde ein sehr niedriger Korrosionsstrom von  $0,86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ermittelt.



**Abbildung 7.10:** Auswertung der Verschleißspur von Versuch Ni-P1.1.3: a) Oberfläche, b) 3D-Darstellung des Höhenprofils mit Schnittebene, c) Linienprofil

Die beispielhafte Auswertung der Verschleißspur von Probe Ni-P1.1.3 zeigt das sehr gleichmäßige Verhalten unter tribokorrosiver Belastung der Ni-P-Schichten ohne besondere Auffälligkeit wie Risse oder Furchungen. Durch die Belastung wurden eine Verschleißtiefe von ca.  $2,5 \mu\text{m}$  und eine Verschleißbreite von ca.  $350 \mu\text{m}$  erreicht. Der Reibwert stieg während der ersten 2.500 s der Messung zunächst von ca. 0,2 auf 0,5 an und nahm nach einem raschen Abfall nach rund 3.000 s bis

zum Ende der Untersuchung einen konstanten Wert von 0,3 - 0,4 an. Es ist davon auszugehen, dass die Reduktion des Reibwertes mit den Oxidationsvorgängen während der Polarisierung einhergeht.

### Neutrale Salzsprühnebelprüfung

Bei den neutralen Salzsprühnebelprüfungen wurden mit Ni-P beschichtete D20-Rundstäbe und Lagerringe untersucht. Die Rundstäbe bestanden die Prüfung von 1.000 h ohne Auftreten von Rotrost. Bei den Lagerringen traten an den Stirnseiten der Lager vereinzelte Korrosionsstellen auf, die auch bei den mit Ni-W beschichteten Lagerringen zu beobachten waren. Da das Ni-P-Verfahren nachweislich eine Beständigkeit von 1.000 h gegen Rotrost aufweist, ist davon auszugehen, dass die aufgetretenen Schichtfehler auf das Grundmaterial, die Geometrie oder die Vorbehandlung zurückgeführt werden können.

### 7.2.3 Diskussion

Für die Abscheidung von Ni-P-Schichten, als weitere Referenzschicht neben den galvanisch abgeschiedenen Nickel-Schichten, wurde der kommerziell erhältliche Elektrolyt ENfinity® ENERGY verwendet. Die Beschichtungen wurden mit den vom Hersteller empfohlenen Parametern und Badkonzentrationen durchgeführt. Eine Parametervariation wurde nicht durchgeführt, da keine Entwicklung von Ni-P-Schichten erfolgen sollte.

Bei der Basischarakterisierung wurden Härtewerte von durchschnittlich 530 HV ermittelt und Legierungszusammensetzungen von 9,9 – 11,1 wt.% bestimmt, die sowohl den Angaben des Herstellers als auch den in der Literatur angegebenen Werte für hochphosphorhaltige Schichten entsprechen. In den NSS-Prüfungen erfüllten die Schichten die Anforderungen von 1.000 h gegen Rotrost.

Das Verhalten der Schichten im Tribokorrosionstest muss differenzierter betrachtet werden. Die untersuchten Ni-P-Schichten weisen sehr niedrige Stromdichten am Korrosionspotential auf. Im anodischen Ast erfolgt zunächst ein sehr niedriger aktiver Kurvenverlauf, bis die Kurve bei 0,3 V in einen Passivbereich übergeht, der bei 0,5 V in einen transpassiven Bereich übergeht. Als Ursache für die Korrosion konnten im REM innerhalb und außerhalb der Verschleißspur Poren ermittelt werden. Die an der Oberfläche analysierten eisenhaltigen Korrosionsprodukte und der Kurvenverlauf weisen darauf hin, dass der korrosive Angriff das Substrat erreichte. Die mechanische Belastung hingegen führte zu keiner ausgeprägten Schädigung der Schichten. Des Weiteren ist im Fall von Ni-P nicht zu erkennen, dass die gleichzeitige Belastung von Korrosion und Verschleiß sich im

Rahmen der Untersuchung gegenseitig beeinflussen. Es ist jedoch möglich, dass bei längerer Exposition die Schädigung am Substrat unter der Schicht fortgesetzt würde und sich mit der Zeit Blasen bilden. Dieser Schädigungsmechanismus vom Typ II (vgl. Kapitel 2.3) wird von Wood ausführlich beschrieben (Wood 2007, S. 5508). Durch die von den Blasen aufgeworfene Schicht wird der Verschleiß verstärkt und kann gegebenenfalls zum Versagen der Schicht führen. Dies bestätigt die Sinnhaftigkeit der Anforderung, Schichten möglichst frei von Poren abzuschneiden, die in Kapitel 3.1.1 aufgestellt wurde.

Ob sich dieser starke Angriff in den Poren auch in der Praxis darstellt, ist anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht zu beantworten. Eine potentiodynamische Polarisation ist immer eine beschleunigte Korrosionsuntersuchung, die extreme Bedingungen abbildet, die in der Realität nicht zwangsläufig im entsprechenden Ausmaß auftreten müssen aber durchaus auftreten können. Die vorhandenen Poren führen beim Salzsprühnebeltest über den Zeitraum von 1.000 h noch nicht zu der in der Polarisation beobachteten Korrosion.

Die Härten der vorliegenden Ni-P-Schichten liegen unter den Anforderungen. Da ein Tempern bei dem verwendeten Substratwerkstoff 100Cr6 nicht möglich ist, ist die Härte bei gleichbleibender Korrosionsbeständigkeit nicht weiter zu steigern. Bei der Tribokorrosionsuntersuchung hatte die zu geringe Härte keinen Einfluss auf den Testverlauf. Hier ist im zukünftigen Entwicklungsverlauf unter realen Bedingungen in Lagerprüfständen zu untersuchen, ob die Härte den dort auftretenden Flächenpressungen widerstehen kann. Die sehr gute Korrosionsbeständigkeit im NSS und der Verlauf der Polarisation lassen anhand der in Kapitel 6.4 getroffenen Abbruchkriterien keinen Abschluss des Verfahrens zu.

Da Ni-P aufgrund seiner sehr guten Korrosionsbeständigkeit häufig unter Chrom- oder PVD-Schichten eingesetzt wird, wird Ni-P im weiteren Verlauf in Kombination mit den entwickelten Ni-W-Schichten untersucht. Im besten Fall lassen sich so synergetische Effekte der guten Schichteigenschaften beider Systeme erzielen.

## 7.3 Nickel-Chrom-Schichten

Metallurgisch hergestellte Ni-Cr-Legierungen werden meist unter extremen Umgebungsbedingungen eingesetzt. Vor allem die hervorragende Korrosionsbeständigkeit sticht bei der Betrachtung des Eigenschaftsprofils heraus. Die hohe Beständigkeit lässt sich auf die Ausbildung eines beständigen



Passivfilms zurückführen. Der Versuch, elektrolytisch abgeschiedene Schichten dieser Legierung zu erzeugen, wird daher seit langer Zeit verfolgt (vgl. Kapitel 5.3).

Nachdem in Screeningversuchen im 800-ml-Maßstab erfolgreich Ni-Cr-Schichten auf Messingblechen abgeschieden werden konnten, wurde die weitere Entwicklung des Schichtsystems in den Elektrolytprüfstand übertragen. In der Versuchsreihe Ni-Cr1.xx sollten, wie bei den anderen Schichtsystemen, Profilkörper zur Basischarakterisierung beschichtet werden. In mehreren Vorversuchen zeigte sich jedoch, dass auf Profilkörpern keine auswertbaren, haftfesten Schichten abgeschieden werden konnten. Bei der geplanten Versuchsreihe wurden daher D20-Rundstäbe verwendet. Neben der Ermittlung von Schichtdicke, Legierungszusammensetzung und Härte wurde das Korrosionsverhalten elektrochemisch untersucht.

### 7.3.1 Elektrolyte und Parameter

In den Screeningversuchen wurden Elektrolytansätze von Lin et al. und Huang et al. verwendet (vgl. Kapitel 5.2), mit denen Schichten mit einem Chromanteil von 5 bis 10 % abgeschieden wurden. Bereits in den Screeningversuchen bestätigte sich die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Stromdichte (vgl. Kapitel 5.3). Aufgrund der besseren Ergebnisse wurde in Versuchsreihe Ni-Cr1.xx der in Tabelle 7.5 aufgeführte Elektrolyt von Lin et al. ohne Borsäure verwendet, bei dem zunächst auf die Zugabe von Netzmitteln verzichtet wurde.

**Tabelle 7.5:** Elektrolytzusammensetzung Ni-Cr nach Lin et al. (vgl. Kapitel 5.2)

Stoff	Konzentration	Einheit
Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	20	g/l
Chrom(III)-chlorid Hexahydrat	100	g/l
tri-Natriumcitrat Dihydrat	80	g/l
Ammoniumchlorid	50	g/l
Ameisensäure, 95 %	35	ml/l

Zunächst wurden in den Vorversuchen, wie in der Literatur beschrieben, unlösliche Graphit-Anoden verwendet. Durch deren Verwendung konnte verhindert werden, dass die Konzentration eines der Metallionen aufgrund schlechter Stromausbeute, stark zunimmt, wie dies bei Verwendung von löslichen Anoden aus einem der Legierungsmetalle üblich ist. Die Zunahme ist bei Ni-Cr durch die hohen Stromdichten zwischen 10 und 40 A/dm<sup>2</sup> und die großen Verluste durch die Mitabscheidung von Wasserstoff besonders ausgeprägt. Während an der Kathode nur ein Teil des Stroms in die Abscheidung des Nickels fließt, wird an der Anode hauptsächlich Nickel aufgelöst, wodurch die

Konzentration des Nickels sehr schnell zunimmt und sich das Verhältnis im Elektrolyt verändert. Die Verwendung von löslichen Chrom-Anoden ist unüblich.

Bei den Vorversuchen konnte mit den verwendeten unlöslichen Anoden allerdings der pH-Wert nicht im Prozessfenster gehalten werden. Ein Abfall während der Versuche von pH 2 – 3 auf unter pH 1 führte dazu, dass die Stromausbeute massiv reduziert und fast ausschließlich Wasserstoff abgeschieden wurde. Ein Absinken des pH-Werts wurde auch bei löslichen Nickel-Anoden beobachtet, jedoch stabilisierte sich dieser nach ein bis zwei Versuchen, weshalb im Folgenden ausschließlich Nickel als Anodenmaterial verwendet wurde. Das Absinken des pH-Wertes bei den unlöslichen Anoden kann auf die Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen an den Anoden zurückgeführt werden. Für die Einstellung des pH-Wertes mussten daher große Mengen KOH und Ammoniak als Komplexbildner zugeben werden, die über einen Zeitraum von mehreren Versuchen zu einer starken Aufsalzung des Elektrolyts führten.

**Tabelle 7.6:** Versuchsparameter Abscheidung Ni-Cr-Schichten

Versuchsreihe	Ni-Cr1.xx
Stromdichte [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	10 / 20 / 40
Hydrodynamik (Drehzahl) [ $\text{Upm}$ ]	50 / 150
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	40 $^{\circ}\text{C}$
pH-Wert bei Raumtemperatur	2 – 3
Anodenmaterial	Graphit / P-Nickel
Beschichtungszeit [min]	20 - 60
Zielschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	-

Bei den Vorversuchen und der Versuchsreihe Ni-Cr1.xx wurden die Parameter Stromdichte und Hydrodynamik variiert. Die Stromdichte hat nach den Literaturangaben den größten Einfluss auf die Abscheidung von Ni-Cr-Schichten, daher wurden diese in einem sehr weiten Bereich zwischen 10 und 40  $\text{A}/\text{dm}^2$  untersucht. Im Vergleich zu den anderen hier untersuchten Schichtsystemen ist die Stromdichte bei der Ni-Cr-Abscheidung sehr hoch. Dies liegt an den sehr hohen kathodischen Abscheidungspotentialen des Chroms im vorliegenden Elektrolyt. Wie aus der Literatur bekannt ist, kann der Anteil des Chroms in der Schicht durch eine Steigerung der kathodischen Abscheidungspotentiale erhöht werden (vgl. Kapitel 5.3). Bei niedrigen kathodischen Potentialen wird aus dem Elektrolyt zunächst nur Nickel abgeschieden, erst bei einer Erhöhung der Potentiale im negativen, kathodischen Bereich findet eine gleichzeitige Abscheidung der beiden Metalle statt.

Es wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan mit zwei Durchläufen mit den Parametern Stromdichte und Hydrodynamik erstellt. Die Parameterstufen sind in Tabelle 7.6 aufgeführt. Wie im Folgenden dargestellt wird, konnte nur ein Teil der Versuche ausgewertet werden, da während der Abscheidungen hohe Schichteigenspannungen zum Reißen und Abplatzen der Schichten führten.

### 7.3.2 Schichteigenschaften

#### Optisches Erscheinungsbild

In Abbildung 7.11 sind mit Ni-Cr beschichtete Proben dargestellt. Das linke Bild (a) zeigt Ergebnisse der Vorversuche. Die Schichten sind direkt nach der Abscheidung ungleichmäßig angelauten, was am goldenen Farbton zu erkennen ist. Die Schichten sind kompakt und makroskopisch sind keine Risse zu erkennen sind.

In Versuchsreihen Ni-Cr1.xx konnten größtenteils nur unbrauchbare Schichten abgeschieden werden. In der ersten Wiederholung der Reihe (vgl. Abbildung 7.11) war nur der Versuch 1.3.1 auszuwerten. Zusätzlich wurde noch eine Probe mit  $10 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden, die ebenfalls ausgewertet werden konnte. Bei allen anderen Versuchen der Reihe bildeten sich nach dem Herausnehmen aus dem Bad Risse und die Schicht löste sich vom Substrat. Es ist anzumerken, dass die Schichten in der Reihe Ni-Cr1.xx deutlich dicker abgeschieden wurden, was bei hohen Schichteigenspannungen einen großen Einfluss hat.



**Abbildung 7.11:** Versuchsreihe Ni-Cr1.xx: Vorversuche (a), DoE Block 1 (b)

Die wenigen guten Schichten waren sehr inhomogen und wiesen teilweise Knospen und Wachstumsstrukturen entlang der Elektrolytströmung auf. Auch Wasserstoffporen waren zu erkennen. Da

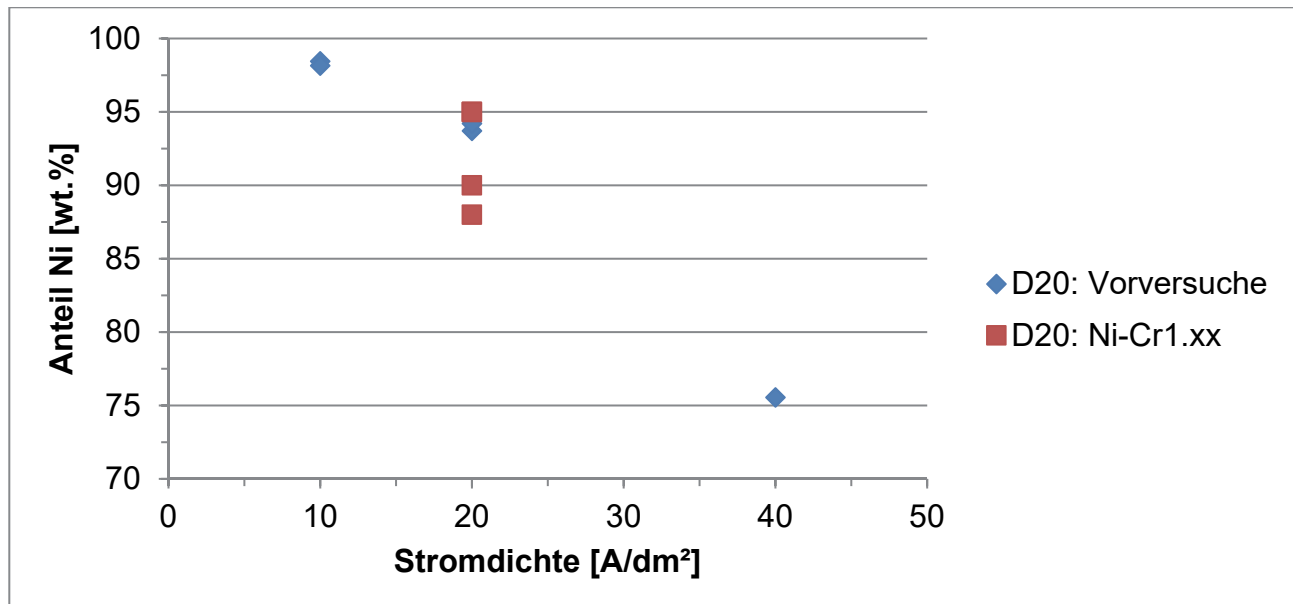
in Reihe Ni-Cr1.xx insgesamt nur drei Proben ausgewertet werden konnten, wurden die Vorversuche zur Charakterisierung der Schichteigenschaften hinzugenommen.

## Schichtdicke

Weil bei den Versuchen zur Abscheidung von Ni-Cr-Schichten, wie zu Beginn des Kapitels erläutert, nur D20-Rundstäbe beschichtet werden konnten, sind nur wenige Aussagen zur Streufähigkeit möglich. Die sehr hohen Stromdichten zwischen 10 und 40 A/dm<sup>2</sup> führen trotz der niedrigen Stromausbeuten zu hohen Abscheidungsgeschwindigkeiten, die wiederum zu sehr kurzen Beschichtungszeiten führten. Da die Stromausbeute sehr stark vom pH-Wert abhängig ist, war es schwer, eine definierte Schichtdicke zu erreichen.

## Legierungszusammensetzung

Die Legierungszusammensetzung von Ni-Cr-Schichten wird hauptsächlich von der Stromdichte bzw. dem einhergehenden Abscheidungspotential beeinflusst (vgl. Abbildung 7.12). Mit den Versuchen konnten die Beobachtungen aus der Literatur bestätigt werden, dass mit steigender Stromdichte der Chromanteil der Legierung zunimmt.



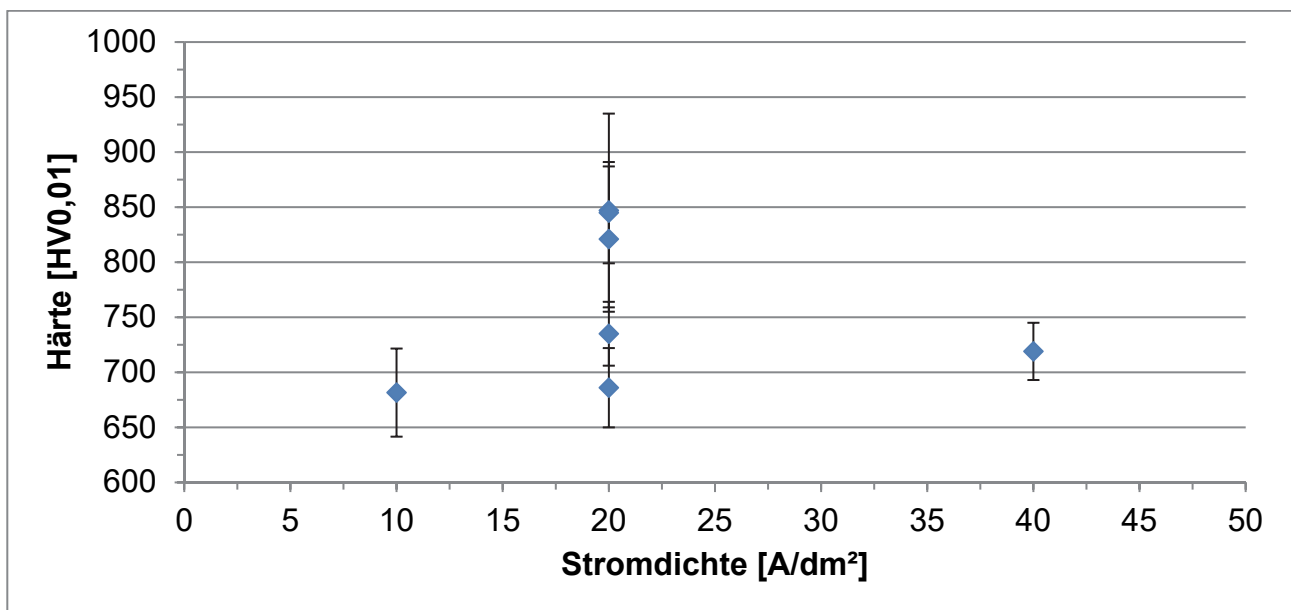
**Abbildung 7.12:** Einfluss der Stromdichte auf die Legierungszusammensetzung von Ni-Cr-Schichten

Bei 10 A/dm<sup>2</sup> beträgt der Chromanteil in der Schicht rund 2 wt.% und steigt bei 40 A/dm<sup>2</sup> auf ein Maximum von rund 25 wt.%. Damit können die üblichen Anteile der metallurgisch hergestellten

Ni-Cr-Legierungen erreicht werden, jedoch nicht die in der Literatur angegebenen Werte von Huang et al. von bis zu 90 wt.% Cr bei 30 A/dm<sup>2</sup>.

## Härte

Die Härtewerte der Ni-Cr-Schichten liegen zwischen 650 und 900 HV<sub>0,01</sub> und damit deutlich über den Angaben aus der Literatur (vgl. Kapitel 5.3). Allerdings sind die Schichten extrem spröde und brüchig und mussten daher auch mit sehr niedriger Kraft gemessen werden. Aus den Versuchen ist es schwer, eine Abhängigkeit der Härte von den Beschichtungsparametern abzulesen, da die Variation bei 20 A/dm<sup>2</sup> größer ist als zwischen den Stromdichtestufen.



**Abbildung 7.13:** Einfluss der Stromdichte auf die Härte von Ni-Cr-Schichten

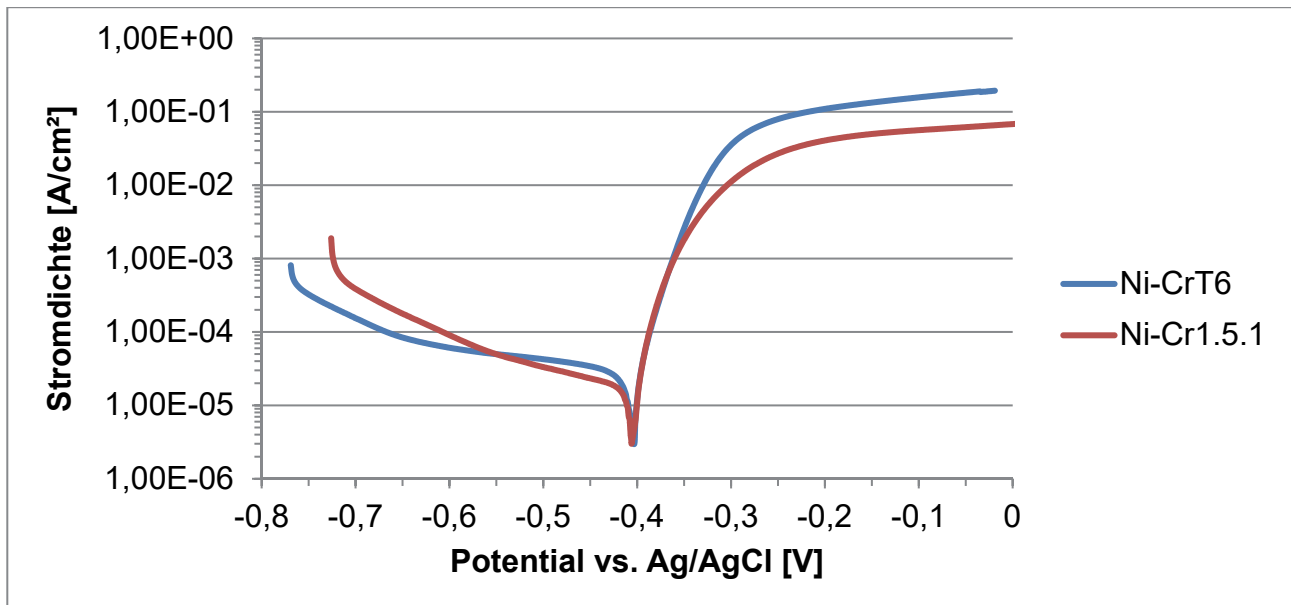
Bei der Abscheidung von Ni-Cr-Schichten entsteht an der Kathode sehr viel Wasserstoff, der zur Bildung von Chromhydriden führt (vgl. Kapitel 5.3). Beim Entweichen des Wasserstoffs entstehen aufgrund der Volumenreduktion Gitterverspannungen, die zum einen zu den hohen Härtewerten führen, zum anderen für die spröden Schichten, die Rissbildung und die Schichtabplatzungen verantwortlich sind.

## Ergänzende Untersuchungen

In der Versuchsreihe Ni-Cr<sub>1.xx</sub> konnten keine Profilkörper beschichtet werden, daher sollte die Korrosionsbeständigkeit mittels potentiodynamischer Polarisation ohne gleichzeitige mechanische Belastung bestimmt werden. Bei diesen Untersuchungen traten die stärksten Korrosionserscheinun-

gen aller getesteter Systeme auf. Im anodischen Teil der Polarisationskurve fand ein sehr steiler Anstieg des Stromes ohne jegliches Anzeichen einer Passivierung statt (vgl. Abbildung 7.14), wie es von den metallurgisch hergestellten Ni-Cr-Legierungen bekannt ist.

Das Korrosionspotential der untersuchten Ni-Cr-Schichten beträgt  $-0,4$  V und die Korrosionsströme liegen zwischen  $3,5$  und  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Messungen liegen damit in der Größenordnung wie sie in der Literatur zu finden sind (vgl. Kapitel 5.3).



**Abbildung 7.14:** Stromdichte-Potential-Kurve der Ni-Cr-Schichten

Der Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve ist sicherlich auf die Rissigkeit der Schicht zurückzuführen. Wegen der in den Rissen stattfindenden Korrosion findet keine Passivierung statt und das Substratmaterial wird am Grund der Risse direkt angegriffen. Die hier abgeschiedenen Ni-Cr-Schichten bieten daher keinen Schutz vor Korrosion.

### 7.3.3 Diskussion

In der Versuchsreihe Ni-Cr1.xx und in mehreren Vorversuchen konnten nur wenige auswertbare Ni-Cr-Schichten abgeschieden werden. Bei den meisten Versuchen platzten die Schichten kurze Zeit nach Ende der Beschichtung nahezu vollständig ab. Zurückzuführen ist dies auf die große Menge Wasserstoff, die an der Kathode abgeschieden und zunächst in die Schichten eingebaut wird. Der entweichende Wasserstoff führt zu hohen Schichteigenspannungen, die sich durch die Bildung von Rissen abbauen. Dadurch ist ein direkter korrosiver Angriff auf das Substratmaterial möglich. In der Literatur werden von Lin et al. (vgl. Kapitel 5.3) Pulsstromregime vorgeschlagen,

die die Bildung von Rissen verhindern sollen, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht getestet wurden. Die hohen Spannungen führen zwar zu hohen Härtewerten, jedoch ist anzunehmen, dass die spröden Schichten bei tribologischer Belastung keine gute Beständigkeit zeigen, auch wenn dies nicht untersucht werden konnte.

Die Entwicklung der Ni-Cr-Schichten wurde nach der Versuchsreihe Ni-Cr1.xx eingestellt, da die wenigen brauchbaren Schichten nicht den gestellten Anforderungen entsprachen. Zudem ist die Elektrolytführung hinsichtlich stark sinkender pH-Werte während der Abscheidung sehr aufwändig. Insgesamt besteht eine große Lücke zur technischen Umsetzbarkeit des Verfahrens.

### **7.4 Nickel-Kupfer-Schichten**

Im Screening wurden die Nickel-Kupfer-Elektrolyte von Chassaing et al.; Cherkaoui et al. und Pellicer et al. untersucht (vgl. Kapitel 5.4) und (Chassaing et al. 1987); (Cherkaoui et al. 1988) und (Pellicer et al. 2011)). Für die Abscheidung wurden zunächst die in den Veröffentlichungen als optimal beschriebenen Parameter getestet. Bei Chassaing et al. und Cherkaoui et al. waren dies Pulsparameter mit Puls- und Basisstromdichten von 20 A/dm<sup>2</sup> und 0 A/dm<sup>2</sup>. Mit den angegebenen Parametern konnten aus den alkalischen Elektrolyten keine verwertbaren Schichten auf Messingblechen abgeschieden werden. Erst der saure Elektrolyt von Pellicer et al. und eine Halbierung der Pulsstromdichte machte die Abscheidung von kompakten, teilweise glänzenden Schichten möglich. Bei den hohen Stromdichten hingegen wurden hauptsächlich dendritische, pulvrige Schichten abgeschieden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Elektrolyt von Pellicer et al. für die weiteren Untersuchungen im Elektrolytprüfstand ausgewählt.

In einer ersten Versuchsreihe (Ni-Cu1.xx) wurde eine Basischarakterisierung der Schichteigenschaften durchgeführt. Die Schichten wurden auf Profilkörper abgeschieden, die durch ihre komplexe Geometrie deutlich mehr Informationen zum Schichtsystem liefern, als dies durch eine einfache Abscheidung auf Blechen möglich ist. Proben für den Salzsprühnebeltest wurden in Reihe Ni-Cu2.xx hergestellt.

Da in der ersten Versuchsreihe ausschließlich Schichten mit über 75 wt.% Ni abgeschieden wurden, sollte in einer dritten Versuchsreihe (Ni-Cu3.xx) gezielt der Kupferanteil erhöht werden. An den Proben aus Ni-Cu3.xx wurde die Tribokorrosionsbeständigkeit ermittelt.

### 7.4.1 Elektrolyte und Parameter

Für die Abscheidung von Ni-Cu-Schichten wurde der Elektrolyt von Pellicer et al. (Pellicer et al. 2011) (vgl. Kapitel 5.4) mit einem reduzierten Nickelgehalt von 150 g/l statt 184 g/l Nickelsulfat verwendet. Im Gegensatz zu den anderen Schichtsystemen enthielt der Elektrolyt von Pellicer et al. bereits bei der ersten Versuchsreihe organische Zusätze: Natriumlaurylsulfat als Netzmittel und Saccharin. Die Elektrolytzusammensetzung wurde im Verlauf der Versuchsreihen nicht verändert.

**Tabelle 7.7:** Elektrolytzusammensetzung Nickel-Kupfer nach Pellicer et al. (vgl. Kapitel 5.4)

Stoff	Konzentration	Einheit
Nickel(II)-sulfat Hexahydrat	150	g/l
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat	6,25	g/l
tri-Natriumcitrat Dihydrat	87	g/l
Natriumlaurylsulfat	0,2	g/l
Saccharin Natriumsalz-Dihydrat	0,5	g/l

Da Kupfer aufgrund seines edleren Potentials bevorzugt abgeschieden wird, ist seine Konzentration wesentlich geringer als die des Nickels. Bei der ersten Versuchsreihe wurde das Kupfersalz zunächst nach längeren Zeiträumen nachdosiert, um den Einfluss der Kupferkonzentration auf die Legierungszusammensetzung zu ermitteln. Da sich der Einfluss als sehr groß erwies, wurden in der Versuchsreihe 3 (Ni-Cu<sub>3.xx</sub>) nach jedem Versuch dessen Verbrauch analysiert und nachdosiert.

**Tabelle 7.8:** Versuchparameter Abscheidung Ni-Cu-Schichten

Versuchsreihe	Ni-Cu1.xx	Ni-Cu3.xx
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	1 / 2 / 3	1 / 2
Hydrodynamik (Drehzahl) [Upm]	50 / 100 / 150	100 / 200
Temperatur [°C]	40	40
pH-Wert bei Raumtemperatur	4,5	4,5
Anodenmaterial	S-Nickel	S-Nickel
Beschichtungszeit [min]	120	150 / 75
Zielschichtdicke [µm]	keine	25

Die Abscheidung des Kupfers erfolgt im Legierungssystem diffusionskontrolliert (vgl. Kapitel 5.4). Daher spielen die Parameter, wie zum Beispiel die Hydrodynamik oder die Stromdichte, eine große Rolle. In Tabelle 7.8 sind die Versuchparameter aufgelistet. Bei den Versuchsreihen 1 und 3 wurden die Hydrodynamik und die Stromdichte in einem statistischen Versuchsplan variiert. Die Hydrodynamik beeinflusst die Diffusion, ohne dabei die elektrochemischen Eigenschaften des Elektro-

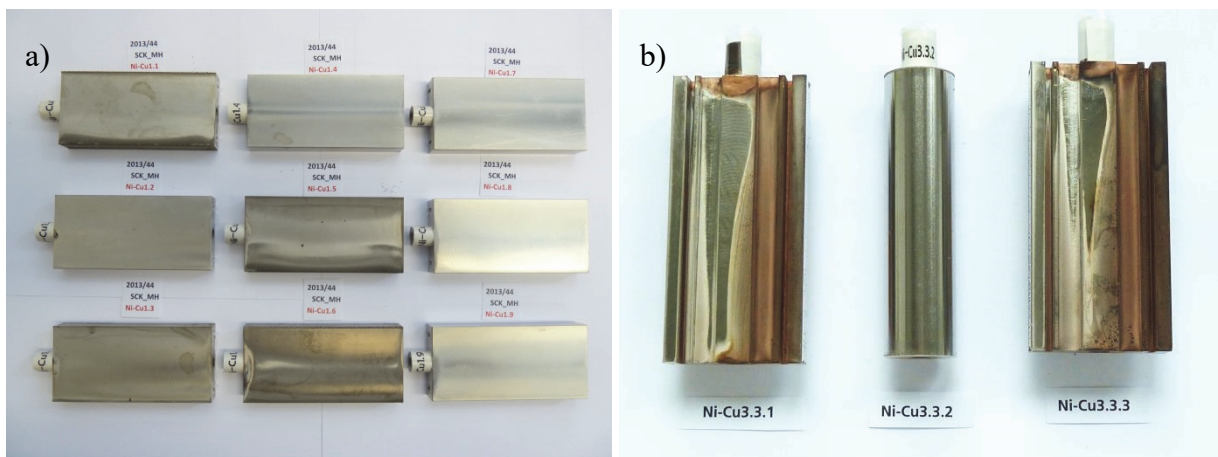


lyts zu verändern, wodurch die Legierungszusammensetzung ohne Nebeneffekte verändert werden kann. Die Temperatur wurde konstant auf 40 °C gehalten und der pH-Wert auf 4,5 eingestellt. Da der Elektrolyt kein Chlorid enthält, wurden als Anodenmaterial S-Nickel-Pellets verwendet. Während in Versuchsreihe Ni-Cu1.xx konstante Beschichtungszeiten festgelegt wurden, sollten in Versuchsreihe Ni-Cu3.xx 25 µm dicke Schichten abgeschieden werden, um diese vergleichbar auf ihre Tribokorrosionsbeständigkeit zu untersuchen.

## 7.4.2 Schichteigenschaften

### Optisches Erscheinungsbild

Unterschiede bei der Abscheidung sind sowohl innerhalb einer Probe als auch zwischen den Versuchen bzw. Versuchsgruppen zu erkennen. Bei der ersten Versuchsreihe konnten durchgängig graue bis silberne Schichten abgeschieden werden (vgl. Abbildung 7.15(a)). Die teilweise leicht dendritischen Aufwachsungen an den Kanten der eindrehenden Seite des Profilkörpers zeigen deutlich den Einfluss der Hydrodynamik. Dies wird durch die Versuche in Reihe 3 mit stärkerer Hydrodynamik bestätigt, bei denen je nach Parametersatz Bereiche mit hohem und niedrigem Kupferanteil gleichzeitig vorliegen. Die gleichmäßig silberne Schicht auf dem D20-Stab in Abbildung 7.15 (b) verdeutlicht die Bedeutung von komplexen Bauteilen bei der Schichtentwicklung, da erst ungleichmäßige Geometrien zeigen, ob Legierungsschichten gleichmäßig abgeschieden werden können oder bspw. von der Stromdichte und Hydrodynamik abhängig sind.



**Abbildung 7.15:** a) Versuchsreihe Ni-Cu1.xx und b) Gruppe 3 aus Versuchsreihe Ni-Cu3.xx (identische Abscheidungsparameter)

Bei den Profilkörpern sind die Bereiche höherer Strömungsgeschwindigkeit am hohen Kupferanteil zu erkennen, der durch die rötliche Farbe deutlich charakterisiert ist. Bei den D20-Rundstäben ist die Strömung wesentlich gleichmäßiger, weshalb bei gleichen Parametersätzen die Schichten homogen aussehen. Ein hoher Kupferanteil findet sich auch in den Nuten der Profilkörper. Durch die dort vorherrschenden niedrigen Stromdichten wird die Abscheidung des Kupfers begünstigt, bzw. das Potential ist für eine Abscheidung des Nickels zu gering, weshalb bevorzugt Kupfer abgeschieden wird.

### **Schichtdicke**

Die Auswertung der Schichtdicke in Reihe 1 ergab, dass aus dem Elektrolyt dicke Ni-Cu-Schichten abgeschieden werden können. Die in 120 min erreichte maximale Schichtdicke betrug gemittelt über den Profilkörperquerschnitt 70  $\mu\text{m}$ . In Versuchsreihe 3 konnte aufgrund der festgelegten Zielschichtdicke von 25  $\mu\text{m}$  vergleichend die Streufähigkeit des Elektrolyten bei verschiedenen Stromdichten ermittelt werden. Grundsätzlich ist die relative Streuung bei niedriger Stromdichte geringer als bei hoher Stromdichte. Sie beträgt bei 1  $\text{A}/\text{dm}^2$  und 200 Upm zwischen 30 und 40 % und erreicht bei 3  $\text{A}/\text{dm}^2$  und 100 Upm Werte bis ca. 60 %. Bezogen auf die berechnete relative Stromdichteverteilung des Profilkörpers ist dies jedoch keine große Abweichung.

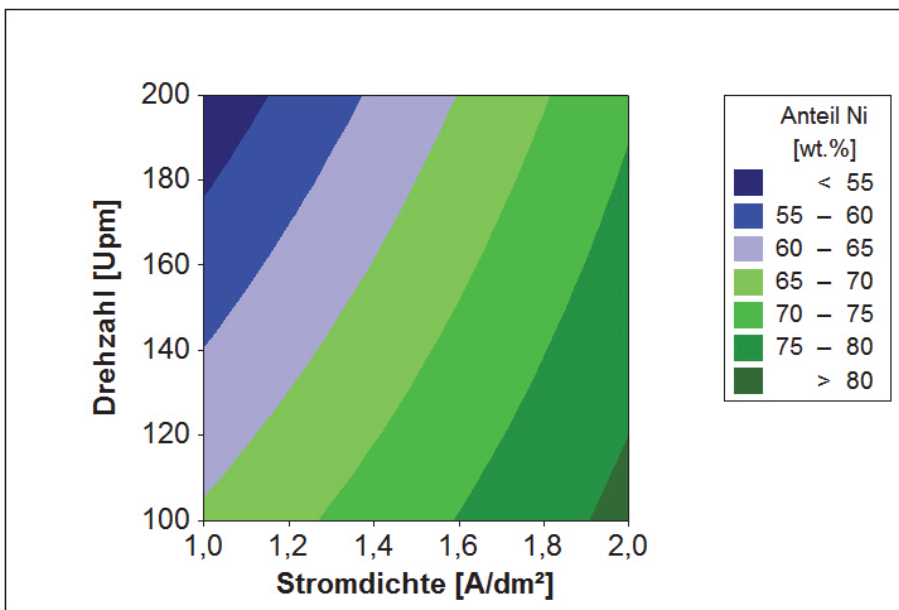
Der Einfluss der Stromdichte auf die Schichtdicke wurde in Versuchsreihe 3 durch angepasste Beschichtungszeiten kompensiert. Darüber hinaus hat die Hydrodynamik keinen erkennbaren Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit, da bei allen Versuchen mit geringer Abweichung die gleichen Schichtdicken erzielt wurden.

Die Schichtdickenverteilung über den Profilkörperquerschnitt zeigt jedoch eine geringe Abhängigkeit von der Hydrodynamik. Im Idealfall liegt eine symmetrische Verteilung auf ein- und ausdrehender Seite vor, bei den Ni-Cu-Schichten der Reihe 3 konnten auf der ausdrehenden Seite tendenziell geringere Schichtdicken beobachtet werden.

### **Legierungszusammensetzung**

Ziel der Versuchsreihen war es, die Grenzen und die Zusammenhänge der Legierungszusammensetzung von Ni-Cu abzubilden und nach der ersten Versuchsreihe Schichten mit höherer Cu-Konzentration herzustellen. Aus der Literatur (vgl. Kapitel 5.4) ist bekannt, dass Schichten mit einem Cu-Gehalt von 30 % eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Die Legierungsverteilung folgt den von Brenner aufgestellten Regeln des regulären Abscheidungs-typs (vgl. Kapitel 4.3). Parametereinstellungen, die die Abscheidung des edleren Metalls fördern, führten zu einer höheren Kupferkonzentration in der Schicht (vgl. Abbildung 7.16). Die Legierungszusammensetzung wurde an den D20-Stäben ausgewertet, da diese eine wesentlich gleichmäßi-gere Legierungsverteilung aufwiesen als die Profilkörper und somit die Ergebnisse besser ver-gleichbar sind. Bei 1 A/dm<sup>2</sup> und 200 Upm wurde ein Maximum von ca. 40 wt.% Cu erreicht. Bei 2 A/dm<sup>2</sup> und 100 Upm ergab sich ein Minimum von ca. 15 wt.% Cu. Der Kupferanteil bei den Pro-filkörpern war teilweise noch höher, womit der gewünschte Zielbereich von 30 wt.% Cu im Bereich der abgeschiedenen Schichten lag. Über den Querschnitt der Profilkörper wurden Standardabweichungen der Legierungszusammensetzung zwischen 7 und 20 wt.% ermittelt, wobei die Stan-dardabweichung stärker von der Stromdichte als von der Hydrodynamik beeinflusst wurde. Bei den Stäben betrug sie aufgrund der Geometrie zwischen 0,2 und 1,6 wt.%.



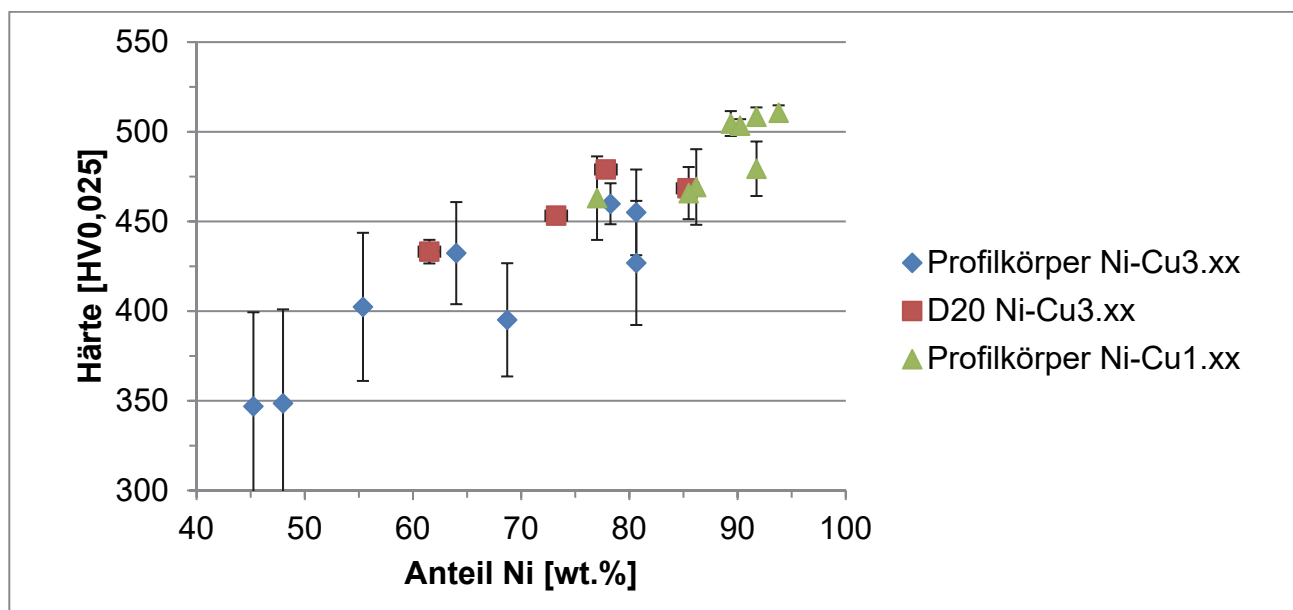
**Abbildung 7.16:** Einfluss von Stromdichte und Drehzahl auf die Legierungszusammensetzung von Ni-Cu-Schichten

## Härte

Nach Angaben der Literatur erfüllen Ni-Cu-Schichten nur knapp die Anforderung von 600 HV und sind im Vergleich zu Ni-W und Ni-Sn deutlich weicher. Mit den Versuchsreihen 1 und 3 sollte er-mittelt werden, in welchen Härtebereichen die Schichten durch Variation der Legierungszusam-mensetzung abgeschieden werden können.

In Abbildung 7.17 ist die Abhängigkeit der Schichthärte von der Legierungszusammensetzung dargestellt, die einem nahezu linearen Zusammenhang folgt. Die maximale Härte von ca. 500 HV<sub>0,025</sub> wird bei einem Nickelanteil zwischen 90 – 95 wt.% erreicht. Das hier bestimmte Härteminimum beträgt bei 45 wt.% Ni ca. 350 HV<sub>0,025</sub>.

Trotz der eindeutigen Abhängigkeit der Härte von der Legierungszusammensetzung muss ergänzend dargestellt werden, dass die Stromdichte im Vergleich zur Hydrodynamik einen deutlich größeren Effekt auf die Härte, als auf die Legierungszusammensetzung hat. Die Stromdichte beeinflusst die Härte daher durch weitere Effekte, die an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden können. Eine mögliche Ursache können Gitterverspannungen bei hohen Stromdichten sein.



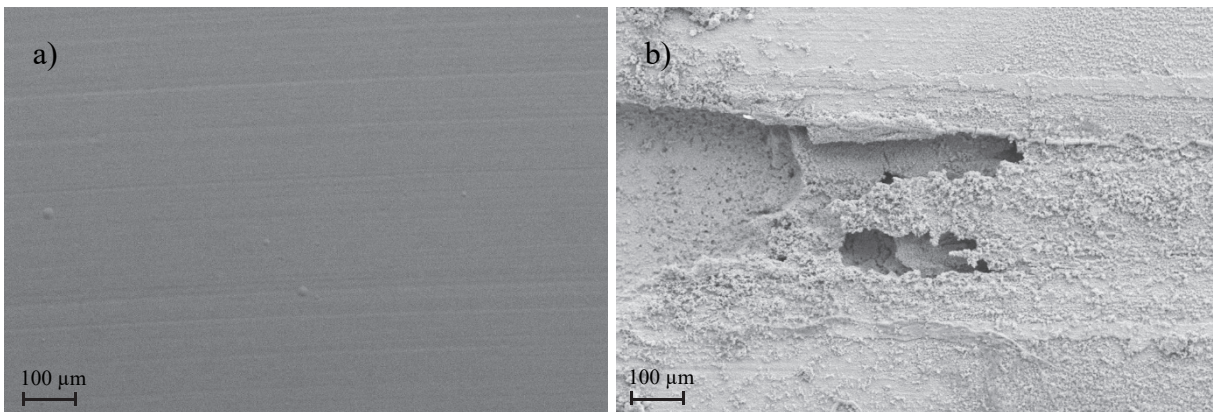
**Abbildung 7.17:** Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Härte von Ni-Cu-Schichten

Die Härte bei 70 wt.% Nickel, der als optimaler Wert für den Korrosionsschutz angegeben wird, beträgt ca. 450 HV<sub>0,025</sub> und liegt damit deutlich unter dem geforderten Wert von 600 HV. Da die Härte nicht grundsätzlich mit der Verschleißbeständigkeit korreliert werden kann, wurde daher trotz der zu geringen Werte die Tribokorrosionsbeständigkeit der Ni-Cu-Schichten untersucht. Zum einen um das noch weitestgehend unbekannt Verhalten von Ni-Cu-Schichten bei tribokorrosiver Belastung zu bestimmen und zum anderen um mehr über die Wechselwirkung zwischen Härte und Verschleißbeständigkeit bei galvanischen Schichten zu erfahren.

## Tribokorrosionsbeständigkeit

Zu galvanisch abgeschiedenen Ni-Cu-Schichten konnten in der Literatur keine vergleichbaren Tribokorrosionsuntersuchungen gefunden werden. Die theoretische Auswahl des Legierungssystems erfolgte anhand der Kriterien aus den recherchierten Eigenschaften in den Bereichen Korrosion und Tribologie. Zu den hier vorgestellten Ergebnissen gibt es daher keine Vergleichsbasis.

Am Ende der Untersuchung zeigten alle Proben hohe Materialverluste bei gleichzeitiger Korrosions- und Verschleißbelastung, die stark durch das Korrosionsverhalten im Bereich der Verschleißspur geprägt waren. Trotz der vergleichbaren Endergebnisse muss der Verlauf der Veränderung differenziert betrachtet werden.



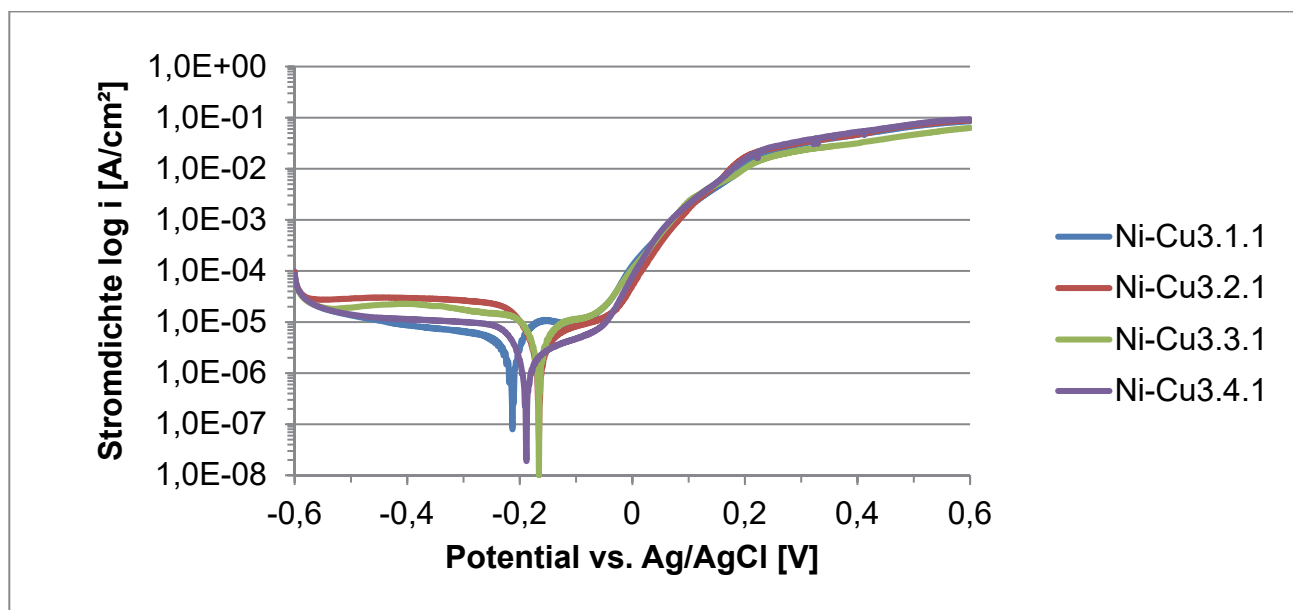
**Abbildung 7.18:** REM-Aufnahmen der Ni-Cu<sub>3.3.1</sub>-Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung jeweils 100x)

Abbildung 7.18 zeigt die Oberflächenaufnahmen einer der untersuchten Ni-Cu-Schichten vor a) und nach b) der tribokorrosiven Belastung. Vor der Belastung sind keine Auffälligkeiten an der Schicht wie Poren, Risse oder andere Fehlstellen zu beobachten, die einen Einfluss auf den Testverlauf haben könnten, wie bspw. lokal auftretende Korrosion oder ähnliche Phänomene. Gerade bei gleichzeitiger Korrosion und Verschleiß können Fehlstellen das Verhalten extrem beeinflussen, wie im Kapitel zu den Grundlagen der Tribokorrosion dargelegt wurde (vgl. Kapitel 2.3).

Nach dem Test hat sich die Oberfläche vollständig verändert. Im Bereich der Verschleißspur wurde die Schicht nahezu vollständig zerstört und nur eine schwammartige, poröse Struktur ist zu erkennen. Dabei handelt es sich um Schichtreste mit einem sehr hohen Kupferanteil, wie EDX-Analysen ergaben. Das Verhalten lässt sich aufgrund der Beobachtungen mit der Entzinkung von Messing vergleichen. Dabei ist jedoch nicht klar, ob durch eine Auflösung des Nickels eine poröse Kupferstruktur zurückbleibt oder ob die gesamte Schicht aufgelöst wird und das Kupfer aufgrund des edle-

ren Potentials wieder als eine solche poröse Struktur abgeschieden wird. Bei allen Proben war der Materialverlust so groß, dass ein Angriff auf das Substratmaterial stattfand, sodass eine genauere Untersuchung der Verschleißspuren hinsichtlich der Verschleißtiefe und der Verschleißbreite nicht mehr durchführbar war.

Die Schichtauflösung scheint sich besonders stark im Bereich der Verschleißspur zu konzentrieren, was darauf schließen lässt, dass durch die gleichzeitige Verschleißbelastung ein geringer Widerstand gegen die Korrosion vorliegt.

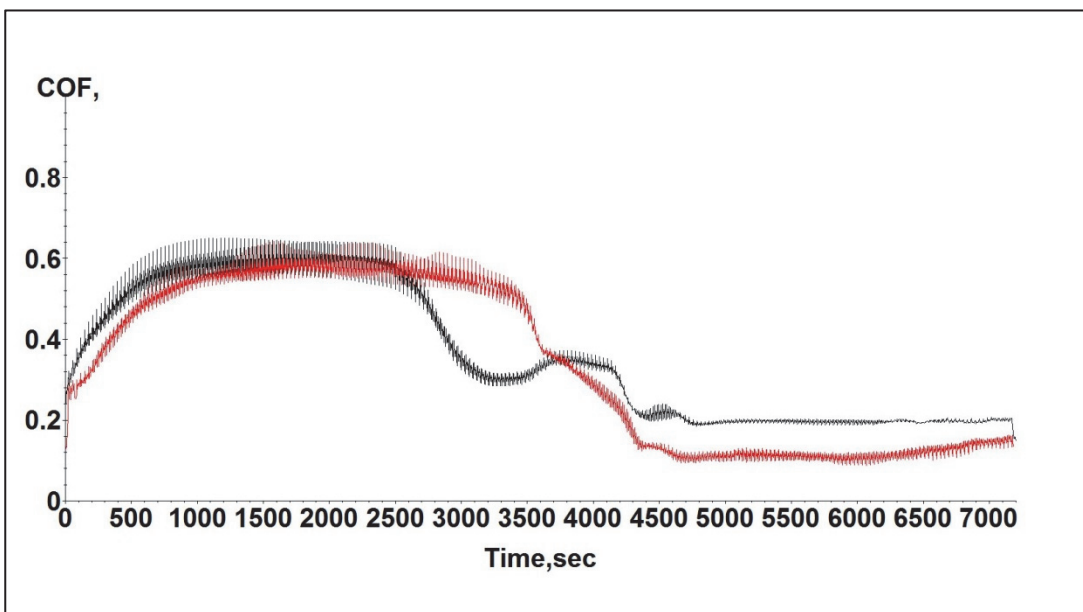


**Abbildung 7.19:** Stromdichte-Potential-Kurve der Ni-Cu-Schichten bei verschiedenen Parametern

In Abbildung 7.19 sind die Stromdichte-Potential-Kurven der vier Parametersätze dargestellt, die während der Polarisation aufgezeichnet wurden. Da die Abweichungen der Legierungszusammensetzung auf den Profilkörperrückseiten teilweise sehr groß waren, wurden bei der Auswertung nur die Werte der mittleren drei Messpositionen (RFA Position c, d, e vgl. Kapitel 6.3) der Legierungszusammensetzung berücksichtigt, da in diesem Bereich auch die Tribokorrosionsbeständigkeit gemessen wurde.

Es konnte kein Zusammenhang zwischen den Legierungszusammensetzungen und den zwischen  $-0,213$  und  $-0,167$  V liegenden Korrosionspotentialen hergestellt werden. Die Schichten mit höherem Nickelanteil wiesen jedoch tendenziell niedrigere Korrosionsströme auf. Der minimale Korrosionsstrom von  $0,45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  wurde bei Versuch Ni-Cu3.4.1 mit 88 wt.% Ni gemessen, der bei  $2 \text{ A}/\text{dm}^2$  und 200 Upm abgeschieden wurde. Der maximale Korrosionsstrom betrug  $2,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei einem Ni-Anteil von 62 wt.% – bestimmt bei Probe Ni-Cu3.3.1.

In der Nähe des Korrosionspotentials zeigen die Schichtvarianten, die bei  $2 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden wurden, eine bessere Tribokorrosionsbeständigkeit und besitzen höhere Polarisationswiderstände. Diese Schichten zeigten jedoch kein Passivierungsverhalten und gingen im anodischen Ast der Polarisation direkt in eine starke Korrosion über. Die Ströme nahmen dabei hohe Werte an, da, wie in Abbildung 7.18 zu sehen ist, ein flächiger Angriff auf die Schicht im Bereich der Verschleißspur stattfindet. Zusätzlich findet gegen Ende der Polarisation die Auflösung des Grundmaterials statt, wobei eine Abflachung der Kurve darauf hindeutet, dass ein Grenzstrom erreicht wurde und sich die Korrosionsvorgänge nicht weiter beschleunigten. Die Schichten mit höherem Kupferanteil (Ni-Cu3.1.1 und Ni-Cu3.3.1) zeigen im anodischen Zweig der Polarisationskurve jeweils bei ca.  $-0,1 \text{ V}$  einen kurzen Passivbereich, der allerdings nicht stabil ist und bereits bei ca.  $-0,05 \text{ V}$  in einen Transpassivbereich übergeht. Der weitere Kurvenverlauf ähnelt den Proben, die mit hoher Stromdichte abgeschieden wurden.



**Abbildung 7.20:** Reibwertverlauf: Ni-Cu3.2.1 (schwarz), Ni-Cu3.3.1 (rot)

Bei der Tribokorrosion spielt die Beobachtung von Veränderungen bei der Reibung eine wichtige Rolle. Die Veränderungen können auf die Bildung von Passivschichten, Korrosionsprodukten oder aber auf Schädigungen der Schicht hinweisen, die sich jeweils unterschiedlich auf den Verlauf der Reibwerte auswirken.

In Abbildung 7.20 lassen sich die Veränderungen sehr genau beobachten. Im ersten Teil des Kurvenverlaufs, nach einer kurzen Einlaufphase, sind die Reibwerte der Proben relativ hoch, was sich durch die rein metallische Oberfläche im kathodischen Teilbereich der Polarisation erklären lässt.

Mit dem Beginn der anodischen Auflösung bei Ni-Cu3.2.1 nimmt der Reibwert nach ca. 2.600 s stark ab, was mit der Veränderung der Schichtstruktur durch die selektive Auflösung des Nickels oder der Wiederabscheidung poröser Kupfer-Strukturen einhergeht. Die poröse Schicht bietet bei gleichbleibender Normalkraft nicht mehr den gleichen Widerstand, woraus sich anhand der entsprechenden Formel leicht die niedrigeren Reibwerte ableiten lassen (vgl. Kapitel 2.1). Durch die kurzen Passivphasen bei den Schichten mit hohem Cu-Anteil setzt die Schichtauflösung erst später ein, wodurch die Veränderung der Reibwerte bei Ni-Cu3.3.1 erst ab 3.500 s stattfindet.

### **Neutrale Salzsprühnebelprüfung**

Ni-Cu-Schichten aus der Versuchsreihe Ni-Cu2.xx wurden in einer ersten Versuchsreihe zur Korrosionsbeständigkeit 360 h im neutralen Salzsprühnebel ausgelagert. Die Proben aus der Versuchsreihe Ni-Cu2.xx zeigten ein gutes Verhalten bei der NSS-Prüfung. Nach 360 h wurden nur sehr wenige Korrosionsstellen, ausgehend von Poren und Schichtdefekten, beobachtet. Die Schicht an sich zeigte keinerlei Schädigungen durch Korrosion. Die geringste Korrosion wies eine Probe auf, die bei 2 A/dm<sup>2</sup>, 100 Upm abgeschieden wurde und einen Nickelanteil in der Schicht von 89 wt.% besaß. Da die Fehlstellen vereinzelt und sehr unregelmäßig auftraten, kann nicht von systematischen Schichtdefekten gesprochen werden.

### **7.4.3 Diskussion**

Auf einfachen Probengeometrien lassen sich gleichmäßige Schichten abscheiden, die sowohl optisch als auch hinsichtlich der Legierungszusammensetzung sehr gleichmäßig sind. Bei den Profilkörpern führt die komplexe Geometrie zu teilweise sehr großen Unterschieden in der Legierungszusammensetzung. Dies zeigt die Lücke des Verfahrens zwischen wissenschaftlichem und technischem Entwicklungsstand.

Die Versuche konnten die Parametereinflüsse bestätigen, die in der Literatur formuliert sind. Die Abscheidung des Kupfers verläuft diffusionskontrolliert und kann durch niedrige Stromdichten und hohe Strömungsgeschwindigkeiten gefördert werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Ni-Cu-Schichten mit sehr unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen abzuscheiden. Darunter konnten auch Proben mit einem Kupferanteil von ca. 30 wt.% hergestellt werden, der in der Literatur als optimal hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit genannt wird.



Aufgrund der großen Differenzen in der Legierungszusammensetzung bei den Profilkörpern ist festzuhalten, dass die untersuchte Elektrolytzusammensetzung nicht optimal ist und weiterer Entwicklung bedarf, um homogenere Schichten herstellen zu können. Dies kann durch die Zugabe weiterer Komplexbildner oder die Erhöhung der Komplexbildnerkonzentration erfolgen. Aktuell ist die Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung von den physikalischen Parametern zu groß für ein stabiles technisches Verfahren. Da jedoch die Ermittlung optimaler Legierungszusammensetzung eines der Ziele dieser Versuchsreihen war, wurden keine weiteren Veränderungen der Elektrolyte vorgenommen.

Die Härte der Schichten ist stark von der Legierungszusammensetzung und der Stromdichte abhängig, wobei die Legierungszusammensetzung wiederum selbst von der Stromdichte und der Hydrodynamik abhängig ist. Je mehr Kupfer in den Schichten enthalten ist, desto weicher werden sie. Bei 45 bis 85 wt.% Nickel lassen sich keine Schichten abscheiden, die härter als 500 HV sind.

In der Literatur werden Ni-Cu-Legierungen mit einer sehr guten Korrosionsbeständigkeit, der Beständigkeit gegen mikrobiell induzierte Korrosion (MIC) sowie in Verbindung mit Einsatzgebieten unter tribologischen Belastungen beschrieben. Daher wurden Ni-Cu-Schichten als potentiell Schichtsystem ausgewählt, das Lagerstähle vor tribokorrosiven Belastungen schützen können.

Alle Tribokorrosionsuntersuchungen zeigten, dass bei den Schichten ein Angriff auf das Grundmaterial stattfand und die Schichten ebenfalls sehr stark korrodiert waren. Das Versagen der Schichten wurde durch korrosiven Angriff verursacht und durch die tribologische Belastung verstärkt. Dies konnte in ergänzenden elektrochemischen Untersuchungen verifiziert werden, bei denen sich ein vergleichbares, jedoch weniger ausgeprägtes Verhalten darstellte. Verdeutlicht wird dies durch die Tatsache, dass sich der Angriff auf den Verschleißbereich konzentriert.

Beim Schädigungsverlauf bestehen geringfügige Unterschiede in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung: Schichten mit einem höheren Kupferanteil zeigen eine kurze Passivierungsphase und Schichten mit einem niedrigen Kupferanteil weisen am Korrosionspotential geringere Korrosionsströme auf.

Aufgrund der definierten Abbruchkriterien wird die Entwicklung der Ni-Cu-Schichten nach den drei Versuchsreihen eingestellt, da die Schichten den Anforderungen zum aktuellen Entwicklungsstand nicht gerecht werden. Die in der Literatur dargestellten Eigenschaften lassen sich für die Ni-Cu-Schichten nicht auf die Tribokorrosionsbeständigkeit übertragen.

## 7.5 Nickel-Wolfram-Schichten

Da sich das Schichtsystem Ni-W bereits frühzeitig als sehr geeignet darstellte, jedoch auch kritische Mängel hinsichtlich der Erfüllung der Anforderungen zeigte, wurde zur Entwicklung der Ni-W-Schichten und den entsprechenden Verfahren eine iterative Vorgehensweise gewählt, mit einer Vielzahl aufeinander aufbauender Versuchsreihen. Im Elektrolytprüfstand wurden insgesamt zwölf Versuchsreihen (ca. 150 Einzelversuche) durchgeführt, ergänzt durch weitere neun Versuchsreihen im 800-ml-Maßstab.

Die Beschreibung der Schichtentwicklung erfolgt in zwei Kapiteln: In Kapitel 7.5.1 wird die Entwicklung von Schichten auf Basis der citrat- und ammoniumhaltigen Systeme vorgestellt, die in der Literatur am häufigsten verwendet wurden. Mit diesen Elektrolyten wurden die meisten Versuche durchgeführt. In Kapitel 7.5.2 erfolgt die Besprechung von ammoniumfreien Elektrolyten. Bei den Arbeiten mit den ammoniumhaltigen Systemen zeigte sich, dass deren Führung in der Praxis sehr aufwändig ist, da durch die hohen Temperaturen stetig Ammoniak ausgast. Die Entwicklung von ammoniakfreien Elektrolyten auf Basis alternativer Komplexbildner ist daher ein wichtiger Schritt in Richtung einer industriellen Umsetzung von Ni-W-Elektrolyten.

### 7.5.1 Ni-W-Elektrolyte mit Ammoniumchlorid

In diesem Kapitel werden die Entwicklungen auf Basis der citrat- und ammoniakhaltigen Elektrolyte, wie sie von Wagramjan vorgeschlagen wurden (vgl. Kapitel 5.5), beschrieben.

Wie bei allen Schichtsystemen erfolgte in Versuchsreihe Ni-W1.xx die Basischarakterisierung und mit Ni-W2.xx eine erste Überprüfung der Korrosionsbeständigkeit der Schichten im Salzsprühnebeltest. Die Reihe Ni-W3.xx wurde durchgeführt, um die Korrosionsbeständigkeit der Schichten zu verbessern. Beim NSS sind die Proben nicht aufgrund der Beständigkeit der Schicht ausgefallen, sondern durch das Vorhandensein von Poren und anderen Fehlstellen, die in diesem Entwicklungsstadium noch aufgetreten sind. Daher wurde die Zugabe von Netzmitteln gezielt untersucht. Die Proben von Ni-W3.xx wurden für die ersten Tribokorrosionsuntersuchungen am System Ni-W verwendet, bei denen vor allem bei hoher Stromdichte vermehrt Risse zum Versagen der Schichten führten. Ni-W-Schichten sind dafür bekannt, aufgrund hoher innerer Zugspannungen zur Rissbildung zu neigen (vgl. Kapitel 5.5). Um Eigenspannungen und Risse in den Schichten zu verringern, werden Spannungsminderer wie Saccharin oder Naphtalintrisulfonsäure verwendet, deren optimale Zugabe in Versuchsreihe Ni-W5.xx ermittelt wurde. Die veränderten Eigenschaften wurden anhand

von Tribokorrosionsuntersuchungen ermittelt. In Versuchsreihe Ni-W7.xx wurde die Verwendung von unlöslichen Anoden bei der Abscheidung von Ni-W-Schichten untersucht. Anhand der Versuchsreihen Ni-W4.xx und Ni-W8.xx wurden die inneren Spannungen mittels IS-Meter und röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7.5.4 besprochen. Schichtkombinationen von Ni-W und chemisch Ni-P wurden in den Reihen Ni-W9.xx und Ni-W10.xx abgeschieden. Die beiden Versuchsreihen Ni-W11.xx und Ni-W12.xx wurden aus den Ergebnissen der Eigenspannungsuntersuchungen abgeleitet. In den folgenden Abschnitten werden aufgrund der Vielzahl der Versuche nur die wichtigsten Erkenntnisse besprochen.

### 7.5.1.1 Elektrolyte und Parameter

Wie in Kapitel 5.5 ausführlich dargelegt, basieren die meisten alkalischen Ni-W-Elektrolyte auf Entwicklungen von Wagramjan (Wagramjan 1966). Die Screeningversuche zur Abscheidung von Ni-W-Schichten ergaben, dass der Elektrolytansatz von Fritz besonders vielversprechend war (Fritz 2002), der geringfügig von den ursprünglichen Elektrolyten abweicht. Bei den hier durchgeführten Entwicklungen wurde auf die Zugabe von Natriumbromid verzichtet. Weitere Ergänzungen des Elektrolyts wie Netzmittel, Spannungsminderer oder Anpassungen der Nickelkonzentrationen, sowie eine auf die Anforderungen angepasste Abstimmung der Beschichtungsparameter erfolgten im Laufe der Arbeiten.

**Tabelle 7.9:** Elektrolytzusammensetzung Ni-W nach Fritz und Wagramjan (vgl. Kapitel 5.5)

Stoff	Konzentration					Einheit
	1.xx	3.xx	5.xx	10.xx	11/12.xx	
Versuchsreihe:	1.xx	3.xx	5.xx	10.xx	11/12.xx	
Nickel(II)-sulfat Hexahydrat	15,8	15	15	25	45	g/l
Dinatriumwolframat Dihydrat	46,2	45	45	45	45	g/l
tri-Natriumcitrat Dihydrat	147,5	150	150	150	150	g/l
Ammoniumchlorid	26,8	25	25	25	25	g/l
Natriumlaurylsulfat	-	0,3	0,3	0,3	0,3	g/l
Hansanol 143 g/l	-	4	4	-	-	ml/l
1,3,6 Naphtalintrisulfonsäure	-	-	3	1	1	g/l
Saccharin Natriumsalz-Dihydrat	-	-	3	-	-	g/l

In Tabelle 7.9 sind die Elektrolytzusammensetzungen der Ni-W-Versuchsreihen aufgelistet. Aus der Literatur wurden für die erste Versuchsreihe die Basiszusammensetzung von Nickelsulfat, Natriumwolframat, Natriumcitrat und Ammoniumchlorid entnommen. Entwicklungen hinsichtlich orga-

nischer Zusätze und Konzentrationsänderungen beruhen auf den Auswertungen der einzelnen Versuchsreihen.

In den Elektrolyten ist ein deutlicher Komplexbildnerüberschuss enthalten, der sich in den Versuchsreihen zur inneren Spannung als notwendig erwiesen hatte, da sich bei niedrigeren Konzentrationen sehr hohe Zugspannungen zeigten. Vor allem das Ammonium spielt bei der Abscheidung durch die Komplexbildung des Nickels eine wichtige Rolle, wie es schon von Brenner postuliert wurde (vgl. Kapitel 5.5). Wie im Laufe der Entwicklung noch zu sehen ist, ist das im Elektrolyt enthaltene Ammonium kritisch, da es bei hohen Elektrolyttemperaturen ausgast und sich dadurch der pH-Wert sehr schnell verändert. In Kapitel 7.5.2 werden daher Ansätze vorgestellt, die auf Ammoniumchlorid zur Komplexbildung von Nickel verzichten.

Zunächst wurden die Elektrolyte mit einer Nickelsulfatkonzentration von 15 g/l angesetzt. Durch den Anstieg der Nickelkonzentration im Elektrolyt, in Folge der höheren anodischen Stromausbeute, nahm die Abscheidungsgeschwindigkeit zu. Dies führte in bestimmten Grenzen, die im Folgenden noch beschrieben werden, zu einer relativ geringen Zunahme des Nickelgehalts in der Schicht im Vergleich zur Zunahme der Nickelkonzentration im Elektrolyt. Durch die höhere Stromausbeute reduzierte sich in der Konsequenz die Wasserstoffabscheidung und die inneren Spannungen, wie bei den Eigenspannungsuntersuchungen zu sehen sein wird (vgl. Kapitel 7.5.4). In den Versuchsreihen nach Ni-W5.xx wurde die Anfangskonzentration des Nickelsulfats auf 25 g/l erhöht. Erst bei einer Konzentration von 45 g/l, wie sie in den Versuchsreihen Ni-W11/12.xx untersucht wurde, ergaben sich deutliche Effekte auf die Legierungszusammensetzung.

Ein Anstieg der Nickelkonzentration im Elektrolyt ist für eine technische Umsetzung des Verfahrens unerwünscht, da die Elektrolyte über einen langen Zeitraum betrieben werden müssen. Unlösliche Anoden bieten bei der Legierungsabscheidung daher große Vorteile, da verbrauchte Metallionen nachdosiert und somit auf einem konstanten Niveau gehalten werden können. In Versuchsreihe Ni-W7.xx wurde die Verwendung von MMO 187 SO der Firma Umicore getestet. Bereits nach wenigen Versuchen wurden ausschließlich rissige Schichten abgeschieden. Analysen des Elektrolyts ergaben, dass sich Abbauprodukte bildeten, die für die Entstehung von Rissen verantwortlich waren. In den weiteren Versuchsreihen wurden daher erneut lösliche P-Nickel-Anoden verwendet. Zukünftig könnten Membrananoden dieses Problem lösen, bei denen eine Oxidation von Elektrolytbestandteilen an den Anoden verhindert wird.

**Tabelle 7.10:** Versuchsparameter Abscheidung Ni-W-Schichten

Versuchsreihe: Ni-W	1.xx	3.xx	5.xx	10.xx	11/12.xx
Stromdichte [ $A/dm^2$ ]	2 / 4 / 6	2 / 6	2 / 6	0,5 / 1 / 2	0,5 / 1
Hydrodynamik (Drehzahl) [Upm]	20 / 60 / 100	100	100	100	100
Temperatur [ $^{\circ}C$ ]	70	70	70	70	70 / 85
pH-Wert bei Raumtemperatur	9	9	9	9	9
Anodenmaterial	s-Ni	p-Ni	p-Ni	p-Ni	p-Ni
Beschichtungszeit [min]	120	variabel	variabel	variabel	variabel
Zielschichtdicke [ $\mu m$ ]	variabel	25	25	15 / 25	25

In Tabelle 7.10 sind die Versuchsparameter der Ni-W-Versuchsreihen abgebildet. Aufgrund der unbekanntenen Parameterwechselwirkungen und der üblicherweise auftretenden alterungsbedingten Elektrolytveränderungen wurden für alle Versuchsreihen vollfaktorielle Versuchspläne mit Wiederholungsversuchen erstellt. Die Schichten aus den Versuchsreihen Ni-W1/2/3/5.xx wurden mit 2 oder 6  $A/dm^2$  abgeschieden. In den Tribokorrosions- und Salzsprühnebeltests zeigte sich, dass die hohen Stromdichten zu hohen Eigenspannungen und damit Rissen führten. Im weiteren Verlauf wurden daher reduzierte Stromdichten eingesetzt.

Zur Einstellung der Netzmittelzugabe wurde Versuchsreihe Ni-W3.xx in drei Einzelgruppen untergliedert:

- Gruppe 1 (3.1.x/2  $A/dm^2$ /3.2.x/6  $A/dm^2$ ): keine Zusätze
- Gruppe 2 (3.3.x/2  $A/dm^2$ /3.4.x/6  $A/dm^2$ ): 0,3 g/l Na-Laurylsulfat
- Gruppe 3 (3.5.x/2  $A/dm^2$ /3.6.x/6  $A/dm^2$ ): 3 ml/l 143 g/l Hansanol

Die Versuchsreihe Ni-W5.xx zur Ermittlung des Einflusses von Spannungsminderern wurde in vier Einzelgruppen untergliedert.

- Gruppe 1 (5.1.x/2  $A/dm^2$ /5.2.x/6  $A/dm^2$ ): 3 g/l 1, 3, 6 NTS
- Gruppe 2 (5.3.x/2  $A/dm^2$ /5.4.x/6  $A/dm^2$ ): 3 g/l 1, 3, 6 NTS + 0,3 g/l Na-Laurylsulfat
- Gruppe 3 (5.5.x/2  $A/dm^2$ /5.6.x/6  $A/dm^2$ ): 3 g/l Na-Saccharin
- Gruppe 4 (5.7.x/2  $A/dm^2$ /5.8.x/6  $A/dm^2$ ): 3 g/l Na-Saccharin + 0,3 g/l Na-Laurylsulfat

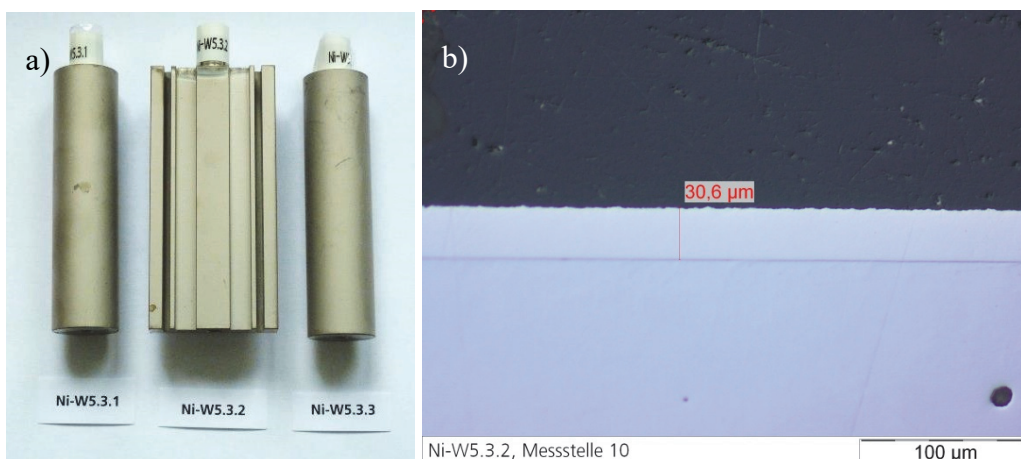
In Versuchsreihe Ni-W10.xx wurden Kombinationsschichten aus chemisch Ni-P und Ni-W untersucht. Bei einer Zielschichtdicke von 25  $\mu m$  entfallen 15  $\mu m$  auf Ni-P und 10  $\mu m$  auf die Ni-W-Schichten. Als Referenz wurden in dieser Versuchsreihe zusätzlich auch alle Ni-W-Schichten mit einer Dicke von 25  $\mu m$  abgeschieden. Diese wurden für die Auswertungen der Härte bei 0,5 und 1,0  $A/dm^2$  herangezogen.

## 7.5.1.2 Schichteigenschaften

### Optisches Erscheinungsbild

In Versuchsreihe Ni-W1.xx wurden Schichten aus dem Elektrolyt ohne Netzmittel und Spannungsminderer abgeschieden. Die Oberfläche der Proben war sehr matt und an den Kanten teilweise von dendritischen Aufwachsungen gekennzeichnet. Bei Proben, die mit hoher Stromdichte abgeschieden wurden, waren deutlich Risse und Poren zu erkennen. Die Zugabe von Netzmitteln in Versuchsreihe Ni-W3.xx führte zu einer deutlichen Verbesserung der optischen Schichtqualität.

Bei Versuchsreihe Ni-W5.xx besaßen die Proben ohne Netzmittel einen leichten Glanz, der bei hoher Stromdichte ausgeprägter war. Durch die Zugabe des Netzmittels geht dieser Glanz verloren (vgl. Abbildung 7.21). Proben, die mit niedriger Stromdichte beschichtet wurden, sind matt bis seidenmatt und haben ein sehr gleichmäßiges Erscheinungsbild.



**Abbildung 7.21:** Versuchsreihe Ni-W5.xx: 2. Gruppe (a), Querschliff Ni-W5.3.2 (b)

In Abbildung 7.21 b) ist die Ni-W-Schicht an Messstelle 10 dargestellt. Die Schicht ist sehr gleichmäßig und zeigt keinerlei Schichtdefekte.

### Schichtdicke

Die Abscheidengeschwindigkeit von Ni-W ist sehr stark von der Nickelkonzentration im Elektrolyt abhängig. Durch die Zunahme von anfänglich ca. 3,5 g/l auf ca. 10 g/l Nickel in Folge der Auflösung der Anoden, verdoppelte sich die Stromausbeute nahezu. Diese Zunahme musste in den Versuchsreihen beachtet werden und führte zu einer kontinuierlichen Anpassung der Beschichtungsdauer, um die Zielschichtdicke zu erreichen. Bezüglich einer technischen Umsetzung von Ni-W

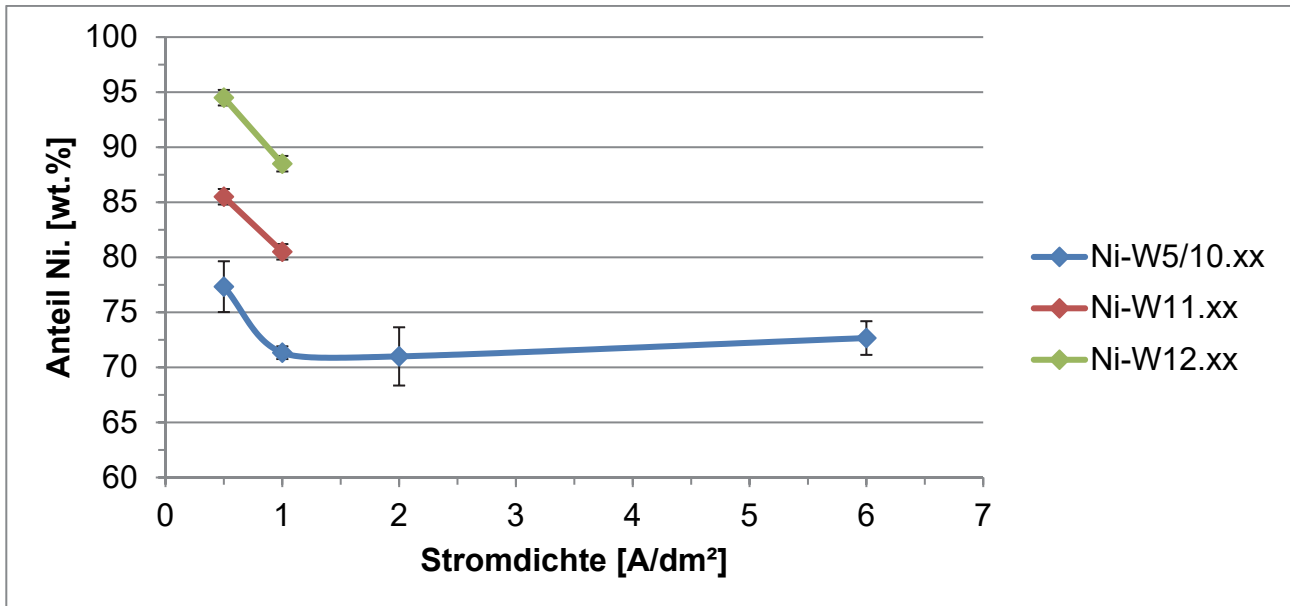
stellt dies ein Problem dar, das am besten durch den Einsatz von unlöslichen Anoden gelöst werden könnte. Die Probleme dabei wurden bereits in den vorherigen Abschnitten erläutert.

Die Schichtdickenverteilung über den Profilkörperquerschnitt ist von der Stromdichte abhängig, wobei niedrigere Stromdichten zu einer geringeren Streuung führen. Bei  $0,5 \text{ A/dm}^2$  beträgt die Streuung ca. 40 %, bei  $6 \text{ A/dm}^2$  zwischen 55 und 60 %. Ab  $2 \text{ A/dm}^2$  ist allerdings keine weitere Zunahme der Streuung zu verzeichnen. Die Auswertung von Versuchsreihe Ni-W5.xx ergab eine leichte inhibierende Wirkung des Saccharins auf die Abscheidengeschwindigkeit, die bei gleicher Beschichtungsdauer zu geringeren Schichtdicken führte.

### **Legierungszusammensetzung**

Die Legierungszusammensetzung der Ni-W-Schichten lag zwischen 70 und 95 wt.% Ni. Beeinflusst wurde sie von der Stromdichte bzw. dem Potential und der Nickelkonzentration im Elektrolyt, wobei die Zunahme der Nickelkonzentration von  $3,5 \text{ g/l}$  auf  $10 \text{ g/l}$  Nickel zunächst nur eine geringe Zunahme des Nickelanteils in der Schicht bewirkte. Erst höhere Nickelkonzentrationen steigern den Nickelanteil signifikant, wie es in den Versuchsreihen Ni-W11/12.xx untersucht wurde. Ebenfalls signifikant ist der Einfluss der Stromdichte, der in Abbildung 7.22 dargestellt ist und sich auf die Ergebnisse der Reihen Ni-W5/10/11/12.xx bezieht. Bei 1 bis  $2 \text{ A/dm}^2$  tritt ein Minimum des Nickelanteils auf. Bei niedrigeren bzw. höheren Stromdichten steigt der Nickelanteil, wobei der Anstieg im Bereich niedriger Stromdichten größer ist. Dies kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass die *induzierte Koabscheidung* von Ni-W aktivierungskontrolliert ist (vgl. Kapitel 5.5). Durch die Erhöhung der Nickelsulfatkonzentration auf  $45 \text{ g/l}$  steigt der Nickelanteil weiter. Eine Temperaturerhöhung von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  führte nochmals zu einer Zunahme des Nickelanteils und wurde in Reihe Ni-W12.xx untersucht.

Die Legierungszusammensetzung ist über die definierten RFA-Messpunkte des Profilkörpers sehr konstant. Die Streuung beträgt zwischen 2 - 3 %, was hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit sehr vorteilhaft ist. Die in den Versuchsreihen Ni-W3/5.xx entwickelten Konzentrationen von organischen Zusätzen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Legierungszusammensetzung.



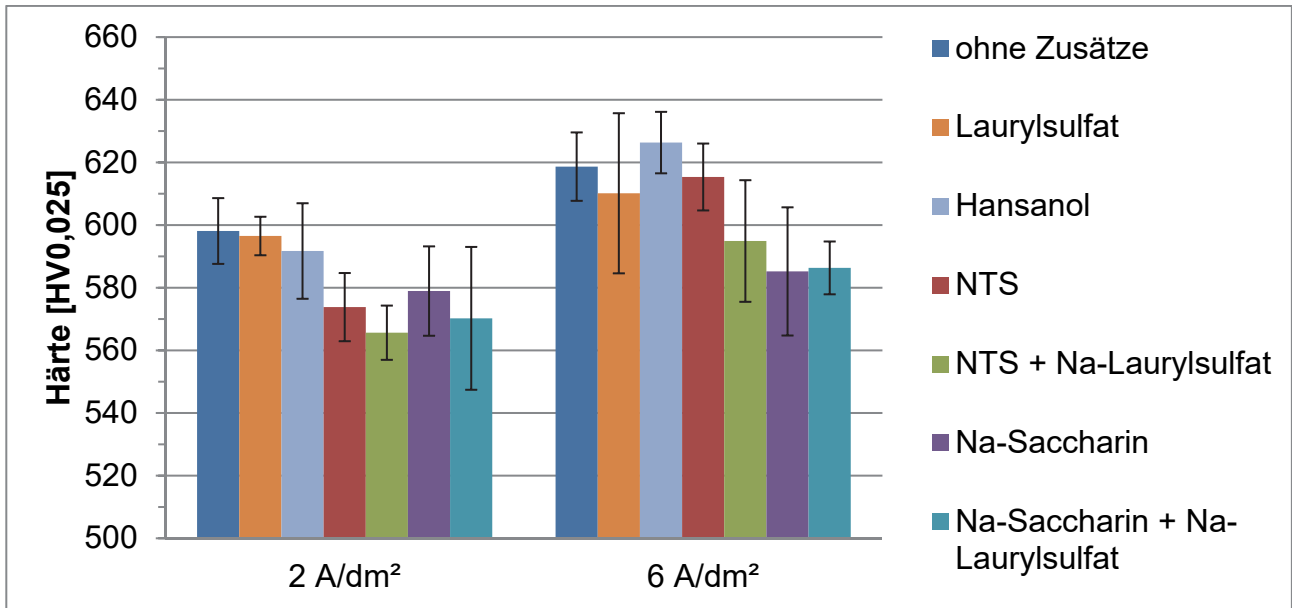
**Abbildung 7.22:** Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit von Stromdichte, Elektrolytzusammensetzung und Temperatur (5/10/11.xx: 70 °C; 12.xx: 85 °C)

## Härte

In der Literatur wird angegeben, dass die Härte von Ni-W-Schichten sehr stark vom Wolframanteil in der Legierung abhängig ist. Dieser bewirkt eine Kornverfeinerung, die bis hin zur Bildung von röntgenamorphen Strukturen führen kann (vgl. Kapitel 5.5). Im Rahmen dieser Arbeit wurden maximale Härtewerte von ca. 630 HV bei einer Stromdichte von 6 A/dm<sup>2</sup> und einem Nickelanteil von 67 wt.% ermittelt, die deutlich unter den in der Literatur angegebenen Werten liegen (vgl. Kapitel 5.5).

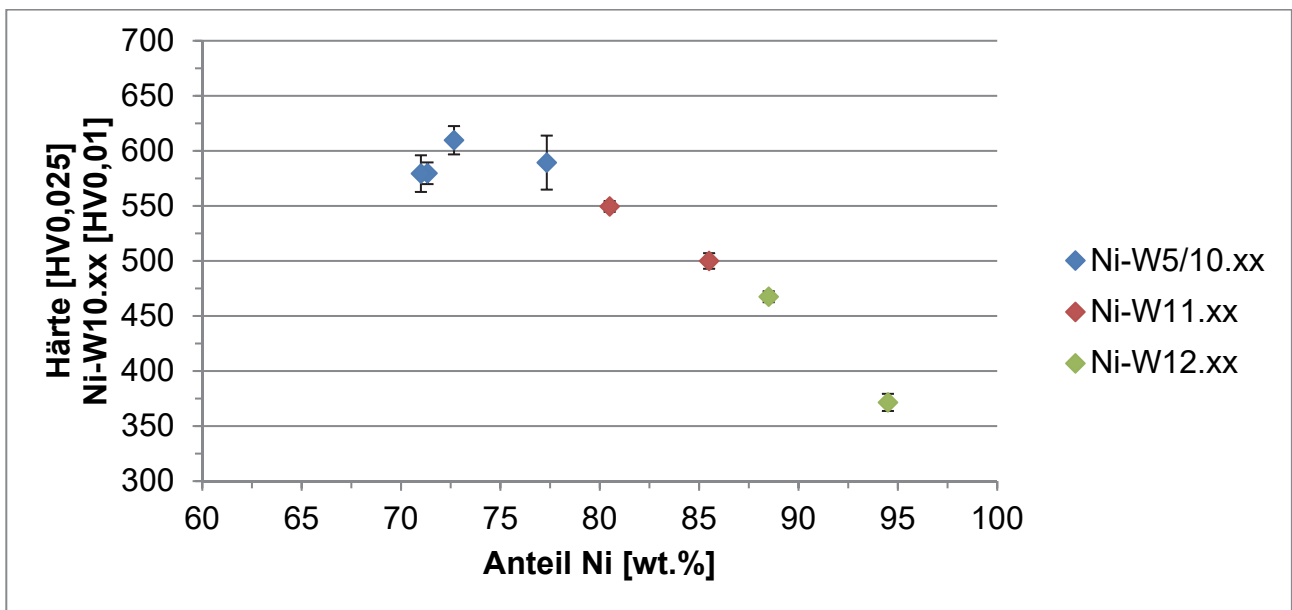
Der Einfluss der organischen Zusätze sowie der Stromdichte ist in Abbildung 7.23 dargestellt. Bei Stromdichten von 6 A/dm<sup>2</sup> werden tendenziell härtere Schichten abgeschieden als bei Stromdichten von 2 A/dm<sup>2</sup>. Durch die Zugabe von Netzmitteln und Spannungsminderern sinkt die Schichthärte tendenziell, mit Ausnahme der Proben, die mit Hansanol und hoher Stromdichte abgeschieden wurden. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Reihe Ni-W3.xx, bei der nur Netzmittel untersucht wurden, wird die Härte durch die Zugabe von spannungsmindernden Substanzen reduziert, wobei Schichten mit Netzmittel und Spannungsminderern weicher sind, als diejenigen, bei denen nur der Spannungsminderer enthalten ist. Bei den beiden Versuchsreihen Ni-W3.xx und Ni-W5.xx, die die Grundlage für Abbildung 7.23 darstellen, konnte im Rahmen der Variation der Legierungszusammensetzung zwischen 66 wt.% und 80 wt.% keine signifikante Abhängigkeit der Härte von der Legierungszusammensetzung ermittelt werden.





**Abbildung 7.23:** Einfluss von Stromdichte und organischen Zusätzen auf die Härte von Ni-W

Eine Abhängigkeit der Härte von der Legierungszusammensetzung wird erst sichtbar, wenn die Ergebnisse aus den Versuchsreihen Ni-W10/11/12.xx zur Auswertung hinzugenommen werden (vgl. Abbildung 7.24).



**Abbildung 7.24:** Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Härte von Ni-W

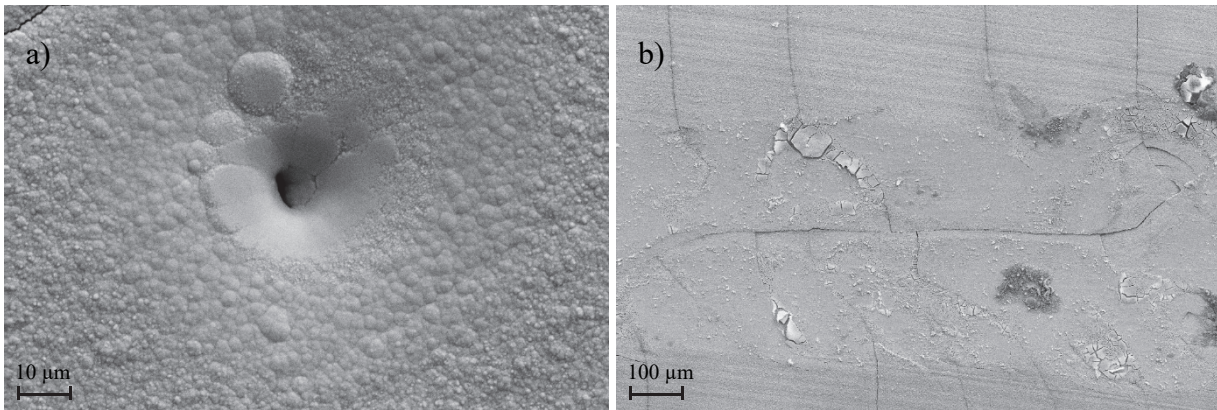
Im Bereich zwischen 70 – 80 wt.% liegt die Härte der Schichten bei ca. 600 HV. Steigt der Nickelanteil über 80 wt.%, nimmt die Härte mit zunehmendem Nickelanteil immer weiter ab, bis ein Minimum von weniger als 400 HV bei ca. 95 wt.% Nickel erreicht wird. Die in der Literatur er-

reichten Härtewerte von bis zu 850 HV wurden teilweise bei höheren Wolframanteilen ermittelt (vgl. bspw. (Yamasaki et al. 1998, S. 380)), aber auch bei ähnlicher Legierungszusammensetzung und Abscheidungsparametern werden höhere Werte angegeben (vgl. bspw. (Fritz 2002, S. 145)). Mit den in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten und Parametern konnten weder Schichten mit höheren Wolframanteilen noch mit höheren Härten abgeschieden werden. Für eine Erklärung der Abweichung von den Literaturwerten fehlen Daten zum Aufbau der Schichtstruktur, die im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden konnten. Weiterführende Arbeiten, die sich auf die Abscheidung von Ni-W-Schichten fokussieren, sind hier notwendig. Die in den Anforderungen formulierte Härte von 600 HV konnte erzielt werden.

### **Tribokorrosionsbeständigkeit**

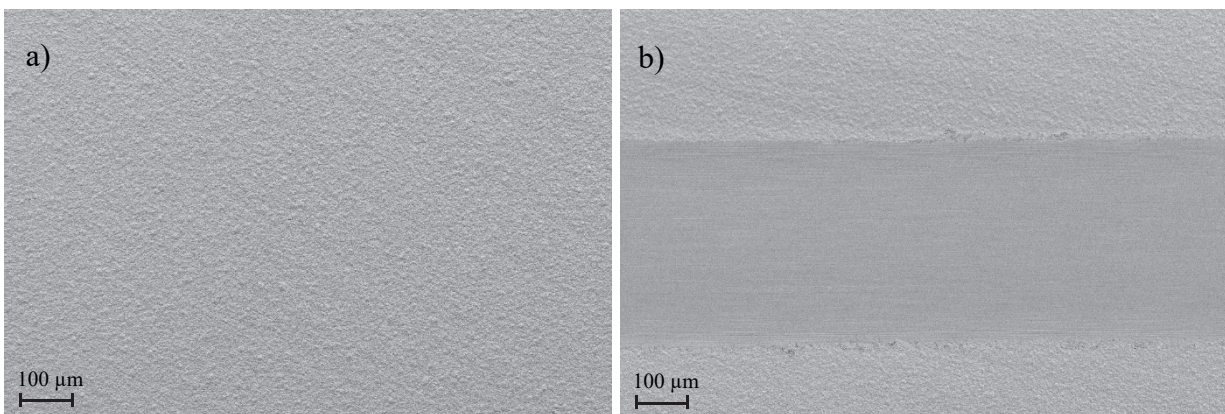
Die Anzahl der Versuchsreihen, die im Rahmen der Entwicklung von Ni-W-Schichten durchgeführt wurden, leitete sich zu einem großen Teil aus Erkenntnissen der Tribokorrosionsuntersuchungen ab. In Versuchsreihe Ni-W3.xx wurde die erste Charakterisierung zur Tribokorrosionsbeständigkeit von Ni-W durchgeführt. Die Schichten, die bei 2 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wurden (mit Ausnahme der Hansanol-Gruppe), besaßen eine sehr gute Tribokorrosionsbeständigkeit. Bei der hohen Stromdichte von 6 A/dm<sup>2</sup> traten durch die mechanische Belastung Risse auf, die wiederum zu Korrosion führten. Durch die Zugabe von Spannungsminderern konnten die Schichten deutlich verbessert werden. Schichtkombinationen von Ni-P und Ni-W wurden am Ende der Arbeit in kleinem Umfang in Versuchsreihe Ni-W10.xx untersucht, da sich diese im Salzsprühnebeltest als sehr beständig erwiesen. Die Tribokorrosionsmessungen konnten diese guten Ergebnisse nicht bestätigen. In Folge der Belastung wurden die Ni-W-Schichten sehr stark angegriffen, während die Ni-P-Schichten intakt blieben. Die Ursache konnte aufgrund der starken Zerstörung der Ni-W-Schichten nicht ermittelt werden. Ursache für das Versagen könnten die dünneren Ni-W-Schichten selbst oder der Übergang zwischen Ni-W und Ni-P sein, der in weiterführenden Arbeiten optimiert werden sollte. Im Rahmen der Arbeit konnten diese Optimierungen nicht mehr durchgeführt werden.

Bei der Versuchsreihe Ni-W3.xx wurden als Gegenkörper Kugeln aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet und erst ab Ni-W5.xx wurden die in realen Lagern zum Einsatz kommenden Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kugeln verwendet.



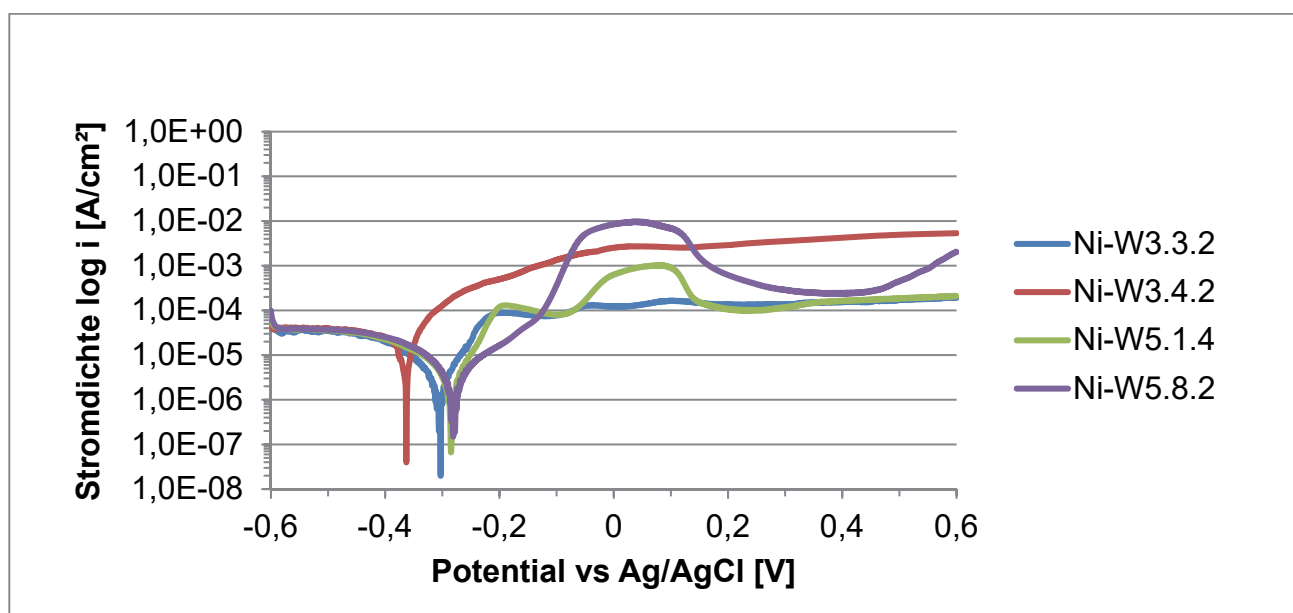
**Abbildung 7.25:** REM-Aufnahmen der Ni-W3.4.2-Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung: a) 1000x, b) 100x)

In Abbildung 7.25 a) ist eine Aufnahme der Oberfläche der Probe Ni-W3.4.2 ( $i = 6 \text{ A/dm}^2$ ; Netzmittel Na-Laurylsulfat) vor und nach der Tribokorrosionsuntersuchung b) dargestellt. Bei den Proben der Versuchsreihe Ni-W3.xx, die mit hoher Stromdichte abgeschieden wurden, konnten bereits vor der Untersuchung vermehrt Poren und Risse festgestellt werden. Bei Proben, die mit  $2 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden wurden, waren diese Fehlstellen nicht bzw. in nur geringem Maße festzustellen. Die Verschleißspur in Abbildung 7.25 b) zeigt eine starke Rissbildung sowohl senkrecht als auch parallel zur Verschleißspur, ausgehend von dieser. In Polarisationsuntersuchungen ohne mechanische Belastung, die an D20-Rundstäben durchgeführt wurden, trat diese Art von Rissbildung nicht auf. Ein möglicher Grund für die Rissbildung sind hohe innere Zugspannungen, die bei reziproker bzw. zyklischer Belastung häufig zu dieser Art der Schädigung führen können (vgl. Kapitel 2.1.2). Ausgehend von diesen Rissen kann ein verstärkter korrosiver Angriff auf das Substrat stattfinden.



**Abbildung 7.26:** REM-Aufnahmen der Ni-W5.1.4-Schicht vor (a) und nach (b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung: jeweils 100x)

Abbildung 7.26 zeigt die Oberfläche der Probe Ni-W5.1.4 ( $i = 2 \text{ A/dm}^2$ ; Spannungsminderer NTS) vor (a) und nach (b) der tribokorrosiven Belastung. Durch die Zugabe von NTS konnten sehr feine Oberflächenstrukturen ohne erkennbare Defekte abgeschieden werden. Nach der Tribokorrosionsuntersuchung lag eine sehr gleichmäßige Verschleißspur ohne Hinweis auf Korrosion der Schicht oder des Substrats vor. Durch die Zugabe der spannungsmindernden Substanzen konnte die Rissbildung bei einigen Proben, die mit  $6 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden wurden, verhindert werden. Nachteilig auf die Tribokorrosionsbeständigkeit wirkte sich vor allem die Kombination von Na-Laurylsulfat und Na-Saccharin aus, wohingegen die Zugabe von NTS sich positiv auf die Vermeidung von Rissen auswirkte.



**Abbildung 7.27:** Stromdichte-Potential-Kurve ausgewählter Ni-W-Proben bei gleichzeitiger mechanischer Belastung

In Abbildung 7.27 sind beispielhaft einige Stromdichte-Potential-Kurven von Ni-W-Proben dargestellt, die die Schichtentwicklungen verdeutlichen. Die Proben Ni-W3.3.2 (69 wt.% Ni) und Ni-W5.1.4 (70 wt.% Ni) passivieren im anodischen Teil der Polarisation, wobei Ni-W5.1.4 vor der Passivierung höhere Stromdichten durchläuft. Beide Proben waren bis zum Ende der Polarisation bei 0,6 V passiv. Ni-W3.4.2 (67 wt.% Ni) zeigt im Vergleich dazu keine Passivierung. Die Schicht verhält sich im gesamten anodischen Teil aktiv. Wie in Abbildung 7.25 zu erkennen, ist der Anstieg auf die Rissbildung und dem damit möglichen Angriff auf das Substratmaterial zu erklären. Durch die Zugabe von Na-Saccharin in Kombination mit Na-Laurylsulfat passiviert die Schicht zwischen

ca. 0,2 – 0,5 V, danach findet jedoch ein steiler Anstieg der Stromdichte statt, die zu einer Zerstörung der Schicht führt (vgl. Ni-W5.8.2).

Die besten Ergebnisse der Versuchsreihen Ni-W3.xx konnten bei 2 A/dm<sup>2</sup> und durch die Zugabe von Na-Laurylsulfat erzielt werden, da die Proben im untersuchten Potentialbereich passiv geblieben sind. Bei der Versuchsreihe Ni-W5.xx waren die Proben, die nach Zugabe von NTS abgeschieden wurden, besonders beständig. In Kombination von NTS und Na-Laurylsulfat zeigten die Proben nach jeweils kurzem Passivbereich ein transpassives Verhalten. Aus den Stromdichte-Potential-Kurven konnte keine eindeutige Abhängigkeit des Passivierungsverhaltens von der Legierungszusammensetzung bestimmt werden. Der Nickelanteil in den untersuchten Schichten lag zwischen 67 – 80 wt.%, wobei Probe Ni-W5.6.2 mit dem höchsten Nickelanteil einer sehr starken Korrosion unterlag. Eine Wechselwirkung mit dem zugegebenen Na-Saccharin konnte hier nicht eindeutig geklärt werden.

In Versuchsreihe Ni-W10.xx wurden die Ni-W-Schichten bei Stromdichten von 0,5 und 1 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden. Bei der Tribokorrosionsuntersuchung zeigte sich, dass die Stromdichte einen Einfluss auf das Passivierungsverhalten hat. Keine der Schichten aus dieser Reihe passivierte, so dass es bei allen Proben zum Versagen durch Korrosion auftrat. Um ein besseres Verständnis zu erlangen, sind in weiterführenden Arbeiten grundlegende Untersuchungen zum Schichtaufbau von Ni-W-Schichten in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter durchzuführen.

In Tabelle 7.11 sind die Korrosionspotentiale, die Korrosionsstromdichten sowie die Polarisationswiderstände der in Abbildung 7.27 dargestellten Proben aufgeführt.

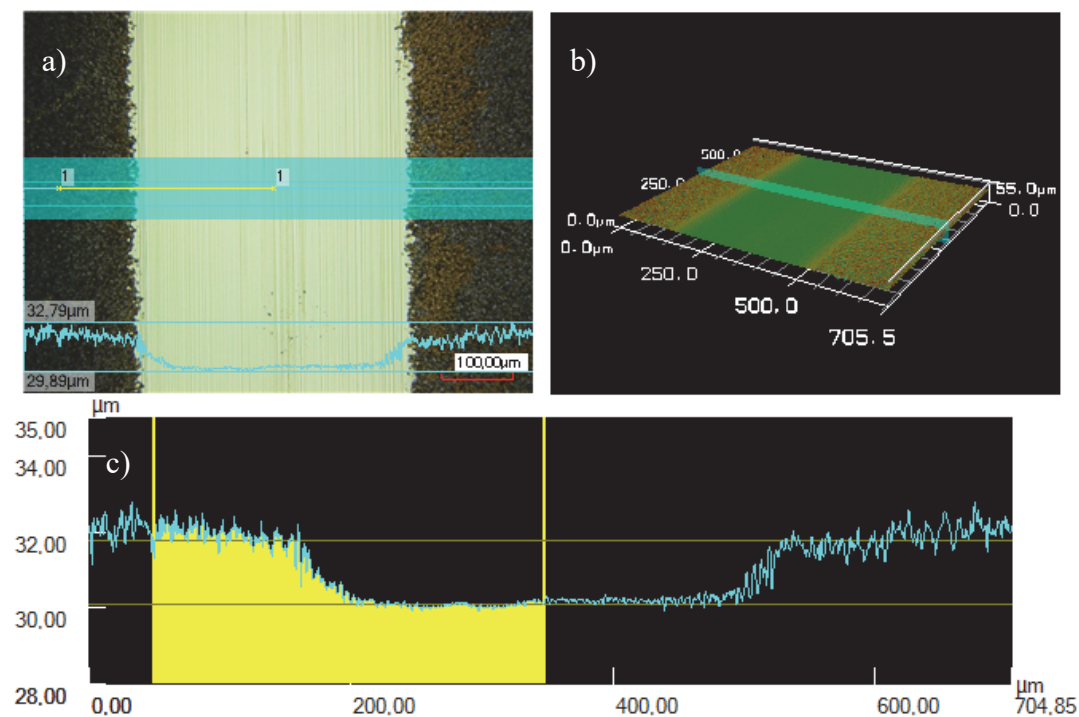
**Tabelle 7.11:** Ergebnisse der potentiodynamischen Polarisation ausgewählter Ni-W-Proben

Probe	$E_{\text{korr}}$ (V)	$i_{\text{korr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ (kOhm)
Ni-W3.3.2	-0,305	2,21	4,758
Ni-W3.4.2	-0,364	7,72	1,09
Ni-W5.1.4	-0,284	2,10	4,418
Ni-W5.8.2	-0,280	1,36	5,097

Die Korrosionspotentiale aus der Reihe Ni-W5.xx sind geringfügig positiver als aus Reihe Ni-W3.xx. Die Korrosionsströme liegen bei den mit 2 A/dm<sup>2</sup> abgeschiedenen Schichten Ni-W3.3.2 und Ni-W5.1.4 auf einem Niveau. Die Schichten, die mit 6 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wurden, verhalten sich entgegengesetzt: Ni-W5.8.2 weist einen geringen Korrosionsstrom auf, wohingegen dieser bei Ni-

W3.4.2 sehr hoch ist. Dies kann unter anderem auf die auftretenden Risse bei dieser Probe zurückgeführt werden.

Anhand der Probe Ni-W5.1.4 sollen die Ergebnisse der lasermikroskopischen Auswertung der Ni-W-Schichten besprochen werden. Bei allen Proben, die während der Polarisation passiv blieben, traten ähnliche Verschleißspuren auf. Die Tiefe der Verschleißspuren lag bei 1,28 bis 2,08  $\mu\text{m}$ , wobei die Schichten, die mit hoher Stromdichte abgeschieden wurden, tendenziell etwas niedrigere Werte aufweisen, was Rückschlüsse auf die höhere Härte der Schichten bei 6 A/dm<sup>2</sup> zulässt. Noch unter diesen Werten liegen die Verschleißtiefen der Proben Ni-W5.7.2 und Ni-W5.8.2, die allerdings im anodischen Teil der Polarisation einer aktiven Korrosion unterlagen. Die Breite der Verschleißspuren liegt zwischen 330 und 390  $\mu\text{m}$ . Auffällig sind die abgeflachten Verschleißspuren, wie sie beispielhaft in Abbildung 7.28 dargestellt ist. Dies weist auf eine Abnutzung des Gegenkörpers hin. Der vorwiegende Verschleißmechanismus ist eine sehr gleichmäßige Abrasion ohne Auftreten von Furchung.



**Abbildung 7.28:** Auswertung der Verschleißspur von Versuch Ni-W5.1.4: a) Oberfläche, b) 3D-Darstellung des Höhenprofils mit Schnittebene, c) Linienprofil

Die Reibwerte der Proben aus den Reihen Ni-W3.xx und Ni-W5.xx liegen, über die Dauer der Messung gemittelt, zwischen 0,2 und 0,5. Die Reibwerte bei Ni-W3.xx sind etwas niedriger, was even-

tuell darauf zurückgeführt werden kann, dass hier noch die Aluminiumoxid-Kugeln als Gegenkörper verwendet wurden. Die Werte sind daher nicht direkt vergleichbar.

Zwischen den Reibwerten und dem Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven kann ein klarer Zusammenhang hergestellt werden (vgl. Abbildung 7.27). Während des Passivierungsprozesses nehmen die Reibwerte deutlich ab und steigen bei Erreichen des Passivbereichs wieder deutlich an.

Ausnahme sind die Proben Ni-W5.7.2 und Ni-W5.8.2, bei denen im anodischen Teil keine Passivierung stattfindet. Nach Absinken des Reibwertes nach ca. 3.000 s bleibt dieser auf einem konstanten Niveau, woraus geschlossen werden kann, dass der sich bei Ni-W bildende Passivfilm in Verbindung mit den Gegenkörpern aus Siliciumnitrid relativ hohe Reibwerte aufweist.

### **7.5.2 Elektrolyte ohne Ammoniumchlorid**

Die Motivation eine Versuchsreihe zur Abscheidung von Ni-W-Schichten aus Elektrolyten ohne Ammoniumchlorid durchzuführen, ergab sich aus der Tatsache, dass Elektrolyte mit Ammoniumchlorid aufwändig zu führen sind. Zunächst konnte im Elektrolytprüfstand festgestellt werden, dass während und zwischen den Beschichtungen der pH-Wert abfiel. Aufgrund der hohen Elektrolyttemperaturen gaste stetig Ammoniak aus, was am Geruch zu erkennen war. Das Ammonium, das eine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung des Nickels im alkalischen Elektrolyt einnimmt (vgl. Kapitel 5.5), ist zum einen in der Elektrolytzusammensetzung als Ammoniumchlorid enthalten und zum anderen wird mit Ammoniak der pH-Wert eingestellt. Während der ersten Versuche in der Prototypanlage zur Lagerringbeschichtung verstärkte sich dieser Effekt erheblich, was auf die größere Elektrolytoberfläche zurückzuführen ist. Zwischen und teilweise während der Versuche mussten große Mengen Ammoniak nachdosiert werden. Ein Umstand, der eine technische Umsetzung des Verfahrens in den industriellen Maßstab erheblich erschwert. Problematisch sind daher zum einen der große Ammoniakverbrauch und zum anderen die Prozessführung, da der pH-Wert für eine gleichbleibende Abscheidung stabil gehalten werden sollte. Hinzu kommen die starken Absaugleistungen der Anlagen, um eine Gesundheitsbelastung zu minimieren. Daraus leitete sich die Aufgabe ab, einen Ni-W-Elektrolyt zu entwickeln, bei dem auf die Verwendung von Ammoniumsalzen verzichtet wird. Aus diesem ammoniumfreien Elektrolyt sollen Schichten abgeschieden werden können, die vergleichbare Eigenschaften aufweisen wie Schichten, welche aus dem ammoniumhaltigen Elektrolyt abgeschieden werden. Unterstützt wurde die Bestrebung durch die in der Veröffentlichung von Mizushima et al. (Mizushima et al. 2006) (vgl. Kapitel 5.5) beschriebenen Erkenntnisse, dass die inneren Spannungen bei Ni-W zum Teil auf die starke Wasserstoffentwicklung zurückzu-

führen sind. Beobachtungen von Mizushima et al. zeigten, dass bei niedrigem Nickelanteil niedrige Stromausbeuten festzustellen sind. Eine hohe Stromausbeute ist durch die Zugabe von Ammoniumsalzen möglich, die allerdings zu steigenden Nickelanteilen führt.

Eigene Untersuchungen zur Messung der Eigenspannungen von Ni-W-Schichten unterstützen diese These dahingehend, dass bei den höchsten Nickelanteilen, die niedrigsten inneren Spannungen bestimmt wurden. Ob dies nur auf die höhere Stromausbeute zurückgeführt werden kann ist fraglich und war nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit, da hier Grundlagenuntersuchungen notwendig sind. In diesen Versuchsreihen sollte zunächst die Machbarkeit eines solchen Verfahrens überprüft werden, da neben der Veröffentlichung von Mizushima et al. ((Mizushima et al. 2006) vgl. Kapitel 5.5) in der Literatur größtenteils Elektrolyte auf Basis von Natriumcitrat und Ammoniumchlorid als Komplexbildner zu finden sind.

An den Schichten wurden die Basischarakterisierungen durchgeführt, jedoch keine Tribokorrosionsuntersuchungen.

### 7.5.2.1 Elektrolyte und Parameter

Mizushima et al. (Mizushima et al. 2006) untersuchten Elektrolyte, die die Komplexbildner Citrat, Glycin, Triethanolamin (TEA) einzeln und in Kombination enthalten. Dabei ersetzen die Komplexbildner Glycin und TEA das Ammonium, da sie ebenfalls mit Nickel Aminkomplexe bilden und so im alkalischen Elektrolyt das Ausfallen des Nickels verhindern (vgl. Kapitel 5.5). In dieser Arbeit wurden in Vorversuchen eigene Elektrolytansätze untersucht, bei denen ebenfalls jeweils ein Komplexbildner aus der Gruppe der Amine gewählt wurde. Citrat wurde in den Untersuchungen mit Glycin, Harnstoff oder Alanin kombiniert. In einem weiteren citratfreien Ansatz wurde Pyrophosphat mit Glycin untersucht. Die Konzentrationsbereiche der Elektrolyte wurden ebenfalls in Vorversuchen ermittelt und sind in Tabelle 7.12 aufgelistet. Dabei erwies sich Harnstoff als ungeeignet, da zwar hohe Wolframanteile zwischen 30 – 40 wt.% erzielt werden konnten, die Abscheidegeschwindigkeit sich jedoch als zu niedrig erwies.

Bei den beiden citrathaltigen Elektrolyten wurde die organische Zusammensetzung der Versuchsreihen von Ni-W mit Ammoniumchlorid übernommen. Beim Elektrolyt auf Pyrophosphatbasis wurden die Netzmittel aus den Ni-Sn-Entwicklungen übernommen, da diese ebenfalls auf einem pyrophosphathaltigen Elektrolyt basieren.



**Tabelle 7.12:** Elektrolytzusammensetzung Ni-W ohne Ammoniumchlorid

Stoff	Konzentration			Einheit
	Ni-WCG	Ni-WCA	Ni-WPG	
Versuchsreihe:	Ni-WCG	Ni-WCA	Ni-WPG	
Nickel(II)-sulfat Hexahydrat	15	15	25	g/l
Dinatriumwolframat Dihydrat	45	45	45	g/l
tri-Natriumcitrat Dihydrat	80 - 120	80	-	g/l
Kaliumdiphosphat (Pyrophosphat)	-	-	100	g/l
Glycin	5 - 40	0 - 5	10	g/l
Alanin	-	5	-	g/l
Natriumchlorid	25	25	25	g/l
Natriumlaurylsulfat	0,3	0,3	-	g/l
1, 3, 6 Naphtalintrisulfonsäure	3	3	-	g/l
WA 2	-	-	2	ml/l

Die Metallionenkonzentrationen der Reihen Citrat-Glycin (CG) und Citrat-Alanin (CA) entsprechen denen der Versuchsreihe Ni-W5.xx, bei der Reihe Pyrophosphat-Glycin (PG) wurden die Erkenntnisse aus Versuchsreihe Ni-W5.xx mit höheren Startkonzentrationen des Nickels einbezogen (vgl. Kapitel 7.5.1). Den Elektrolyten wurde Natriumchlorid zugegeben, um das nicht mehr in der Elektrolytzusammensetzung enthaltene Chlorid zu ersetzen. Dies ist notwendig, da das Chlorid entscheidend für die Löslichkeit der P-Nickel-Anoden ist.

**Tabelle 7.13:** Versuchsparameter Abscheidung Ni-W-Schichten ohne Ammoniumchlorid

Versuchsreihe: Ni-W	CG	CA	PG
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	2	2	0,5 / 1
Hydrodynamik (Drehzahl) [Upm]	100	100	100 / 200
Temperatur [°C]	70	70	50 / 70
pH-Wert bei Raumtemperatur	9	9	9
Anodenmaterial	p-Ni	p-Ni	p-Ni
Beschichtungszeit [min]	variabel	variabel	variabel
Zielschichtdicke [µm]	25	25	25

Bei den beiden Versuchsreihen mit Citrat als primärem Komplexbildner wurden die Beschichtungsparameter wie Stromdichte, Drehzahl des Elektrolytprüfstands und Temperatur aus den vorangegangenen Versuchsreihen übernommen (vgl. Tabelle 7.13 und Kapitel 7.5.1). Da wenig über das Zusammenspiel der Komplexbildner und deren Konzentrationen bekannt war, wurden anstelle der physikalischen Parameter die chemischen Parameter variiert. Ausgehend von den niedrigsten Konzentrationen, wie sie in Tabelle 7.12 angegeben sind, wurden diese schrittweise und abwechselnd ge-

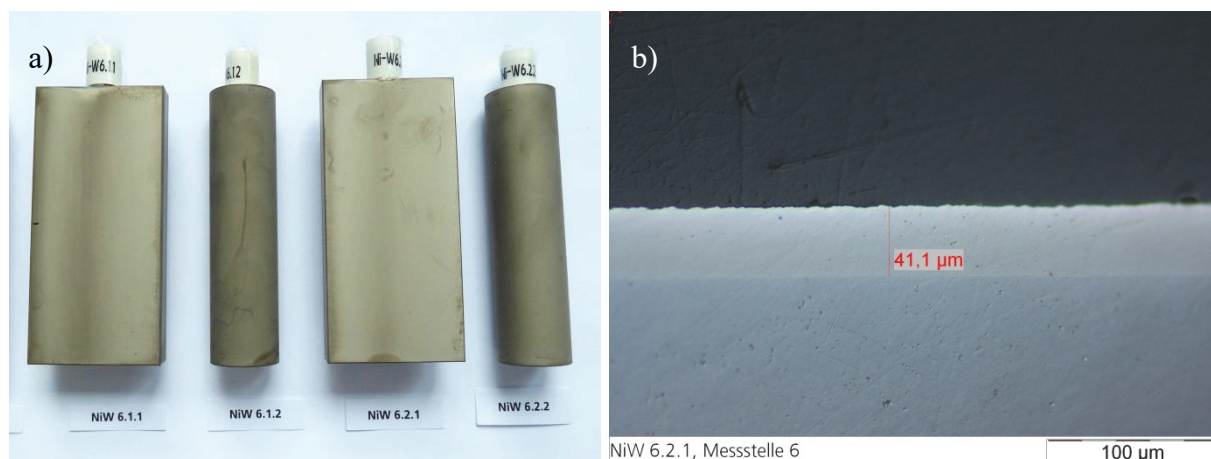
steigert, um deren Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit, die Legierungszusammensetzung und die Härte ermitteln zu können.

Da der PG-Elektrolyt weitestgehend unbekannt war, wurde ein teilfaktorieller Versuchsplan aufgestellt, bei dem Stromdichte, Hydrodynamik und Temperatur variiert wurden, um als Screening möglichst viele Informationen über das System zu erhalten (vgl. Tabelle 7.13). Die niedrigen Stromdichtestufen leiteten sich dabei aus den Erkenntnissen aus den IS-Metermessungen ab, bei denen die niedrigsten inneren Spannungen durch niedrige Stromdichten erzielt wurden, wie es auch beim Elektrolyt auf Pyrophosphatbasis zu beobachten war. Der Einfluss des pH-Werts wurde bereits in Vorversuchen ermittelt. Bei pH 7,5 konnten Nickel-Anteile zwischen 60 – 70 wt.% und bei pH 9 Werte zwischen 70 – 85 wt.% erzielt werden, wobei der pH-Wert und infolgedessen der Nickel-Anteil einen großen Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit haben. Bei pH 7 betrug die Abscheidegeschwindigkeit ein Drittel der bei pH 9. Bei allen Versuchen wurde eine Zielschichtdicke von 25  $\mu\text{m}$  angestrebt.

### 7.5.2.2 Schichteigenschaften

#### Optisches Erscheinungsbild

Das makroskopische Erscheinungsbild der beschichteten Profilkörper und Rundstäbe lieferte erste Anhaltspunkte, ob die abgeschiedenen Schichten mit denen aus den ammoniumhaltigen Elektrolyten vergleichbar sind.

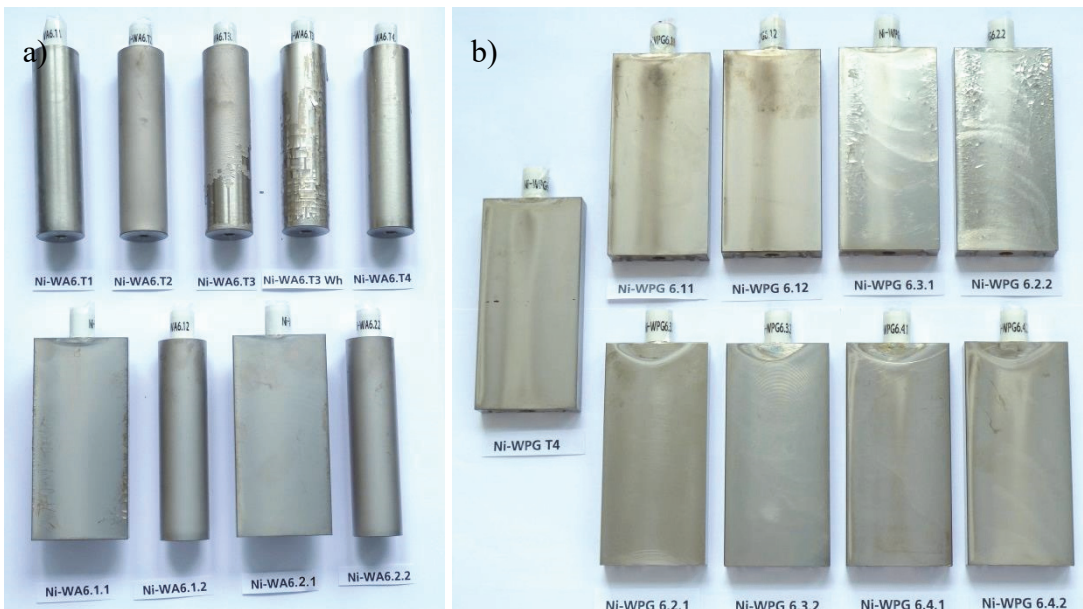


**Abbildung 7.29:** Versuchsreihe Ni-WCG: Makros (a), Querschliff Ni-WCG6.2.1 (b)

Eine Auswahl von Proben aus Versuchsreihe Ni-WCG ist in Abbildung 7.29 dargestellt. Im Vergleich zu den Proben aus den ammoniumhaltigen Elektrolyten sind die Proben recht matt und vor

allein bei den D20-Rundstäben etwas dunkler, was auf die raue Oberfläche zurückgeführt werden kann. Des Weiteren lässt sich der Einfluss der Hydrodynamik als dunklerer Streifen in der Mitte der Proben erkennen. Makroskopisch sind bei diesen Proben nach der Beschichtung keine Risse aufgetreten. In Abbildung 7.29 b) ist ein Ausschnitt des Querschliffs der Probe Ni-WCG6.2.1 abgebildet, der einen sehr kompakten, gleichmäßigen Schichtaufbau zeigt. Hinsichtlich der Rissbildung waren die Ergebnisse der CG-Reihe im Vergleich zu den anderen Proben der Komplexbildner-Versuchsreihen die besten.

In Abbildung 7.30 a) sind die Proben der Versuchsreihe Ni-WCA und b) die Versuchsreihe Ni-WPG dargestellt. Bei der Reihe Ni-WCA traten bei den D20-Rundstäben und an den Kanten der Profilkörper verstärkt Risse und Schichtabplatzungen auf, die im Querschliff auch in makroskopisch unauffälligen Bereichen zu erkennen waren.



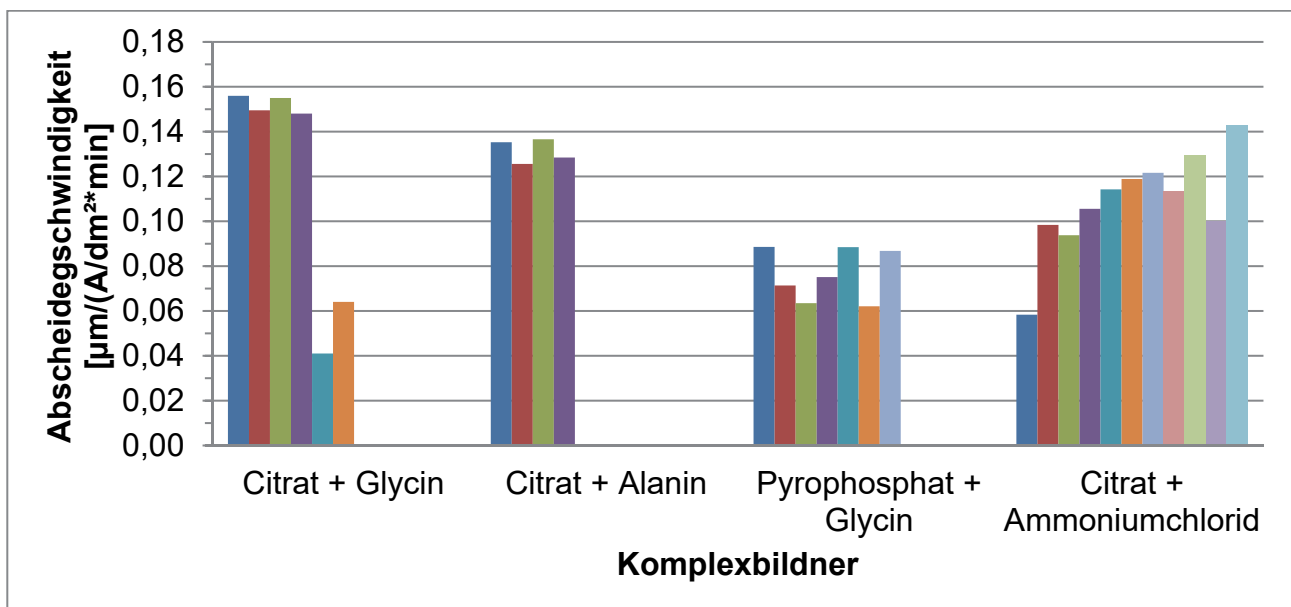
**Abbildung 7.30:** Versuchsreihe Ni-WCA (a), Ni-WPG (b)

Die Abbildung 7.30 b) zeigt die teilfaktorische Versuchsreihe Ni-WPG, bei der der Einfluss der Parameter deutlich zu erkennen ist. Großflächige Schichtabplatzungen zeigten sich besonders bei den Proben 6.3.1 und 6.2.2, die bei einer Elektrolyttemperatur von 50 °C beschichtet wurden. Wie auch in der Versuchsreihe Ni-WCA wurden mikroskopisch Risse gefunden, die makroskopisch nicht zu erkennen waren. Die Proben aus dem PG-Elektrolyt sind glänzender als die Proben aus citrathaltigen Elektrolyten.

## Schichtdicke

Die Streuung bei der Schichtdickenverteilung über den Profilkörperquerschnitt beträgt beim System Citrat-Glycin zwischen 47 und 58 %, beim System Citrat-Alanin rund 50 % und bei Pyrophosphat-Glycin zwischen 37 und 52 %, was auf die niedrigeren Stromdichten zurückzuführen ist. Damit zeigen sie im untersuchten Stromdichtebereich ein ähnliches Verhalten wie die Elektrolyten mit Ammoniumchlorid.

In Abbildung 7.31 sind die Abscheidungs geschwindigkeiten aller untersuchten Ni-W-Elektrolytsysteme pro 1 A/dm<sup>2</sup> und Minute anhand ausgewählter Proben dargestellt. Damit kann zum einen der Einfluss der variierten Parameter innerhalb einer Versuchsreihe, zum anderen der Unterschied zwischen den Elektrolytsystemen bewertet werden. Der Ansatz Citrat + Glycin hat die höchste Abscheidungs geschwindigkeit aller Elektrolyte, bis bei den beiden letzten Versuchen der Reihe die Glycinkonzentration deutlich auf 40 g/l angehoben wurde. Dies bewirkt zum einen die extreme Verlangsamung der Abscheidung und zum anderen, wie im Abschnitt Legierungszusammensetzung zu sehen sein wird, eine Erhöhung des Wolframanteils. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen entsprechen damit den oben genannten typischen Beobachtungen, dass bei höherem Wolframanteil die Stromausbeute sinkt, wie es auch von Mizushima et al. beschrieben wird (Mizushima et al. 2006); (vgl. Kapitel 5.5).



**Abbildung 7.31:** Abscheidungs geschwindigkeiten in den Versuchsreihen in Abhängigkeit der Komplexbildner. Die starke Zunahme der Abscheidungs geschwindigkeit bei Citrat + Ammoniumchlorid ist auf die Zunahme der Nickelkonzentration im Elektrolyt zurückzuführen.

Die Abscheidegeschwindigkeit beim Elektrolyt mit Citrat + Alanin ist ebenfalls höher als die der ammoniumhaltigen Elektrolyte. Aufgrund der aufgetretenen Risse wurden nur wenige Versuche mit diesem Elektrolyt durchgeführt. Die Zugabe von 5 g/l Glycin nach den ersten beiden Versuchen verringerte die Rissbildung, bewirkte aber keine Veränderung der Abscheidegeschwindigkeit.

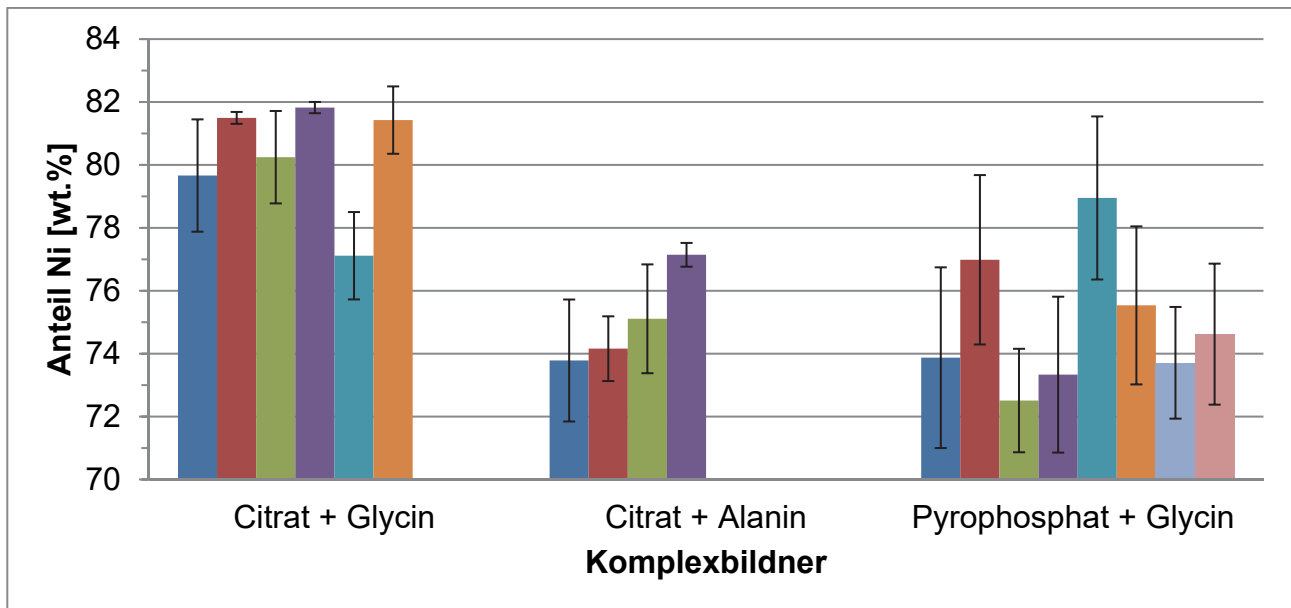
Von allen untersuchten Ni-W-Elektrolyten hat der Elektrolyt Pyrophosphat + Glycin die geringste Abscheiderate und liegt noch unter dem System Citrat +  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , obwohl deren Legierungszusammensetzungen auf einem ähnlichen Niveau liegen.

In Abbildung 7.31 sind mit der Bezeichnung Citrat +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  einige Daten aus der Versuchsreihe Ni-W5.xx aufgeführt, die den Einfluss der Nickelkonzentration auf die Abscheidegeschwindigkeit darlegen, wie sie auch bereits in Kapitel 7.5.1.2 beschrieben wurde: Bei Zunahme von 3 g/l (erster Balken) auf 10 g/l Nickel (letzter Balken) im Elektrolyt verdoppelt sich die Abscheidegeschwindigkeit.

### **Legierungszusammensetzung**

Bei Versuchsreihe Ni-WPG6 wurden vergleichsweise hohe Nickelanteile bestimmt (vgl. Abbildung 7.32). Nach der Zugabe von Glycin vor dem fünften Versuch bei Ni-WCG6 fällt der Nickelanteil deutlich ab, was auf eine stärkere Komplexierung des Nickels hindeutet. Die Erhöhung der Citratkonzentration im darauffolgenden Versuch von 80 auf 120 g/l lässt den Nickelanteil zwar wieder ansteigen, die Abscheidegeschwindigkeit verringert sich jedoch durch die Erhöhung der Gesamtkomplexbildnerkonzentration. Das zeigt, dass durch deren gezielte Kombination die Legierungszusammensetzung in diesem Elektrolyt beeinflusst werden kann. Die Streuung in der Legierungszusammensetzung beträgt bei Ni-WCG zwischen 1 und 2 % bei den Profilkörpern und ist damit etwas niedriger als bei den Elektrolyten mit Ammoniumchlorid.

Die Legierungszusammensetzung bei Ni-WCA nimmt während der Versuche von ca. 74 auf 78 wt.% Ni zu, was nicht auf die Zugabe des Glycins nach dem zweiten Versuch zurückgeführt werden kann, da erst nach dem dritten Versuch die sprunghafte Zunahme der Legierungszusammensetzung beobachtet werden konnte. Der Anstieg des Nickels konnte nicht geklärt werden.



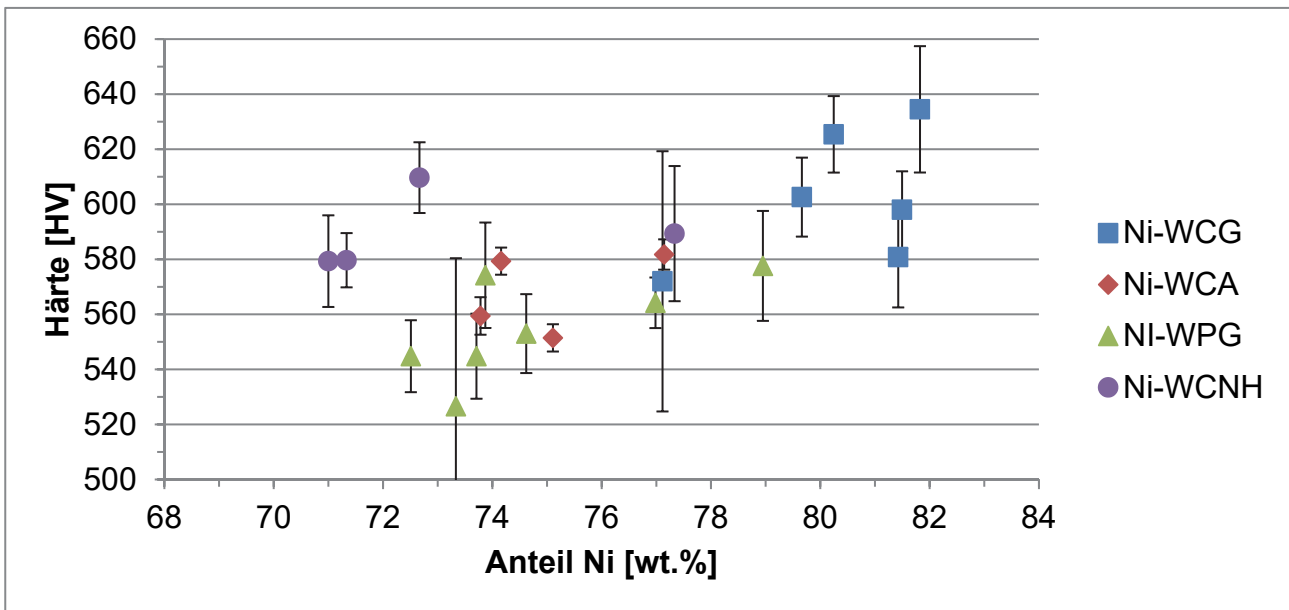
**Abbildung 7.32:** Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit der Komplexbildner

In der Reihe Pyrophosphat variiert, je nach Beschichtungsparameter, die Legierungszusammensetzung zwischen 72 und 80 wt.% und liegt damit sehr nahe an der Legierungszusammensetzung der Versuchsreihe Ni-W5.xx. Die statistische Auswertung der Versuchsreihe ergab, dass die Hydrodynamik den größten Einfluss auf die Legierungszusammensetzung ausübt. Bei 100 Upm liegen die höchsten, bei 200 Upm die niedrigsten Nickelanteile vor. Dies wird durch ein Minimum des Nickelanteils an Messposition g auf der eindrehenden Seite der Profilkörperrückseite bestätigt (vgl. Kapitel 6.3). Die Streuung liegt mit rund 2 – 4 % über denen der anderen Systeme.

Bei geeigneter Wahl der Parameter und der Komplexbildner können ähnliche Legierungszusammensetzungen wie beim Ausgangselektrolyt auf Basis von Citrat und Ammoniumchlorid erreicht werden.

## Härte

Wie dies bei den Auswertungen der Proben aus den Elektrolyten mit Citrat und Ammoniumchlorid ermittelt wurde, haben die Stromdichte und die Legierungszusammensetzung einen Einfluss auf die Schichthärte. Allerdings ist der Einfluss der Legierungszusammensetzung bei Konzentrationen zwischen 66 und 80 wt.% nicht signifikant (vgl. Kapitel 7.5.1.2). In Abbildung 7.33 sind Härtewerte aller Versuchsreihen aufgetragen, um Abhängigkeiten der Härte von der Legierungszusammensetzung und der Komplexbildner abzuleiten.



**Abbildung 7.33:** Einfluss der Legierungszusammensetzung und der Komplexbildner auf die Härte von Ni-W-Schichten

Zwei Effekte sind besonders auffällig: (1) Bei gleichem Nickelanteil sind die Schichten aus dem PG-Elektrolyt weicher als die Proben aus den anderen Elektrolyten. (2) Die Härtewerte der Proben aus der CG-Versuchsreihe sind bei hohem Nickelanteil härter als die anderen Proben. Auch bei der PG-Reihe steigt die Härte mit zunehmendem Nickelanteil. Bei den Proben aus dem CNH-Elektrolyt fielen die Härtewerte ab ca. 80 wt.% Nickel deutlich ab (vgl. Abbildung 7.24). Bei den Proben aus der Reihe CG werden bei niedriger Glycin-Konzentration höhere Härtewerte erreicht. Damit zeigt sich, dass die Härte bei Ni-W nicht nur von der Legierungszusammensetzung abhängig ist, sondern ein Wechselspiel der Abscheidungsparameter und der Elektrolytzusammensetzungen darstellt. Um genauere Aussagen über die Mechanismen zu erhalten, die einen Einfluss auf die Härte von Ni-W-Schichten haben, sind weitere Untersuchungen notwendig. Wie bereits in der Literatur beschrieben (vgl. Kapitel 5.5), hat vor allem die Korngröße, die wiederum von der Legierungszusammensetzung und den Stromparametern beeinflusst wird, einen Einfluss auf die Härte.

### 7.5.3 Neutrale Salzsprühnebelprüfung

Die Beständigkeit von Ni-W-Schichten im NSS wurde in drei Versuchsreihen untersucht. In den ersten beiden Versuchsreihen wurden D20-Rundstäbe, in der dritten Versuchsreihe zusätzlich beschichtete Lagerringe bewertet. In der ersten Versuchsreihe wurden die Proben 360 h ausgelagert und zeigten vergleichsweise starke Korrosionserscheinungen, die auf eine Vielzahl von Schichtde-

fekten zurückzuführen waren. Die ersten Korrosionsstellen traten bereits nach 24 h auf. In der zweiten Reihe wurden Ni-W-Schichten und Ni-W/Ni-P-Kombinationsschichten untersucht, mit je 25 µm Gesamtschichtdicke. Die Stromdichten für die Abscheidung der Ni-W-Schichten aus den Citrat + NH<sub>4</sub>Cl-Elektrolyten lagen zwischen 1 und 6 A/dm<sup>2</sup>. Ebenfalls wurden Schichten aus dem Citrat-Glycin-Elektrolyt, die bei 2 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wurden, untersucht. Alle Schichten, die bei 6 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wurden, zeigten nach kurzer Zeit deutliche Korrosionserscheinungen. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser Stromdichte keine fehlerfreien Schichten abgeschieden werden können. Die Anzahl der Korrosionsstellen nimmt mit abnehmender Stromdichte ab. Von den Proben, die bei 2 A/dm<sup>2</sup> beschichtet wurden, wiesen diejenigen aus dem Citrat-Glycin-Elektrolyt die geringste Korrosion auf. Aus der Reihe Ni-W5.xx besaßen die Schichten aus dem Elektrolyt mit NTS + Natriumlaurylsulfat, abgeschieden bei 2 A/dm<sup>2</sup>, die beste Beständigkeit.

Die Kombination von Ni-W und Ni-P wurde sowohl bei den Rundstäben als auch bei den Lagerringen untersucht. Bei den Rundstäben, die bei 1 A/dm<sup>2</sup> beschichtet wurden, trat bis 1.000 h kein Rotrost auf, jedoch waren einzelne Pittings an der Oberfläche zu erkennen. Bei höheren Stromdichten kam es trotz der Ni-P-Zwischenschicht zu Rotrost.

Bei den Lagerringen wurde der Einfluss der Ni-P-Schicht besonders deutlich. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden bei den Stromdichten 0,5 / 1 / 2 A/dm<sup>2</sup> Ni-W Schichten und Ni-W/Ni-P-Kombinationsschichten mit Gesamtschichtdicken von jeweils 25 µm hergestellt. Bei den Ni-W-Einzelschichten war die Korrosion bei 2 A/dm<sup>2</sup> am stärksten, bei 1 A/dm<sup>2</sup> und 0,5 A/dm<sup>2</sup> wurde Korrosion nur an der schmalen Stirnfläche der Lagerringe beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Geometrie der Lagerringe ungünstig für eine galvanische Beschichtung ist und zukünftig beschichtungsgerecht ausgeführt werden muss. An sehr scharfen Kanten findet hier eine Konzentration elektrischer Feldlinien statt, die wiederum zu erhöhten Stromdichten und damit zur Abscheidung von Schichten mit hohen Eigenspannungen führen (siehe auch Kapitel 7.5.4). Eine optimierte Auslegung der Blenden in der Beschichtungsanlage konnte das Problem nicht lösen. Hinzu kommen große lokale Unterschiede in den Schichtdicken, durch die Risse in der Schicht entstehen können, gerade wenn diese eher spröde als duktil sind. Im relevanten Laufbahnbereich wurde bei den Schichten, die bei 0,5 und 1 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wurden, keine Korrosion festgestellt.





**Abbildung 7.34:** Lagerringe nach 1.000 h NSS: links Ni-W bei 0,5 A/dm<sup>2</sup>; rechts Ni-W/Ni-P Ni-W bei 0,5 A/dm<sup>2</sup>

Durch die Kombination mit Ni-P konnte die Korrosion bei allen Ni-W-Varianten deutlich reduziert werden. Bei der Variante Ni-W(0,5 A/dm<sup>2</sup>)/Ni-P traten nur geringste Spuren von Korrosion nach 1000 h auf (vgl. Abbildung 7.34). Bei niedrigen Stromdichten und einer Kombination mit Ni-P können die Anforderungen von 1000 h gegen Rotrost erfüllt werden. Bei 0,5 A/dm<sup>2</sup> findet allerdings bereits eine deutliche Reduktion des Wolframanteils in der Schicht statt.

### 7.5.4 Messung der inneren Spannungen

Die Messung der inneren Spannungen erfolgte nach der Streifendehnungsmethode, die erstmalig in einem Messprinzip mit der Bezeichnung IS-Meter (Internal Stress Meter) von Dvorak et al. umgesetzt wurde (Dvorak et al. 1973). Bei der Streifendehnungsmethode werden die Spannungen während der Beschichtung als Auslenkung des Messstreifens erfasst. Nimmt der Streifen an Länge zu, handelt es sich um Druckeigenstressungen, verkürzt sich der Streifen, liegen Zugeigenstressungen vor. Zur Bestimmung der Eigenstressung werden Metallstreifen beidseitig beschichtet, so dass eine gleichmäßige Ausdehnung bzw. Kontraktion des Streifens stattfindet (Romankiewicz et al. 2007, S. 2370–2371). Die Längenänderung wird mit einem Sensor aufgezeichnet und nach folgender Formel von Perakh berechnet, die zusätzlich zur Methode von Dvorak et al. die Dickenänderung sowie die Querkontraktion der Schicht berücksichtigt (Perakh 1976, S. 527–530):

$$\bar{\sigma} = \frac{E_0 d + E_1 t}{l(1-\nu)} \frac{\Delta}{t} \quad 7.1$$

Dabei ist  $\bar{\sigma}$  die innere Spannung,  $E_0$  der E-Modul des Substrats,  $d$  die Dicke des Streifens ohne Schicht,  $E_1$  der E-Modul der Schicht,  $t$  die Gesamtschichtdicke beider beschichteter Seiten,  $l$  die beschichtete Länge des Messstreifens,  $\nu$  die Poissonzahl der Schicht und  $\Delta$  die Längenänderung des Streifens.

Alle Streifen wurden mindestens 10  $\mu\text{m}$  dick beschichtet, um die Eigenspannungen bei dieser Schichtdicke miteinander vergleichen zu können. Da weder der E-Modul noch die Querkontraktionszahl selbst bestimmt werden konnten, wurde für das E-Modul ein Wert von  $E = 210 \text{ GPa}$  und für die Querkontraktionszahl ein Wert von  $\nu = 0,3$  angenommen. Daher können die anhand der Streifenauslenkung berechneten Werte nur als Größenordnung und Vergleichsbasis zwischen den durchgeführten Messungen gesehen werden, nicht aber als absolute Werte.

Beim Elektrolyt mit Citrat und Ammoniumchlorid wurden Zugeigenspannungen zwischen 247 MPa ( $i = 0,5 \text{ A/dm}^2$ ; 88 wt.% Ni) und 1300 MPa ( $i = 2 \text{ A/dm}^2$ ; 74 wt.% Ni) bestimmt. Wie an diesen Werten schon zu erkennen ist, zeigte sich eine Abhängigkeit der inneren Spannung von der Stromdichte und der Legierungszusammensetzung. Demnach führen niedrige Stromdichten zu höheren Nickelanteilen, die wiederum zu niedrigeren inneren Spannungen führen. Der werkstoffmechanische Hintergrund dieser Abhängigkeit konnte nicht geklärt werden.

Ähnliche Werte wurden bei den Schichten aus dem Elektrolyt mit Pyrophosphat und Glycin bestimmt. Hier lagen die Werte zwischen 224 MPa ( $i = 0,5 \text{ A/dm}^2$ ; 99 wt.% Ni) und 974 MPa ( $i = 1 \text{ A/dm}^2$ ; 79 wt.% Ni). Schichten, die aus diesem Elektrolyt bei  $2 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden wurden, platzten aufgrund der hohen Zugspannungen von den Messstreifen ab. Im Vergleich zu den Werten aus der Reihe CNH liegen die Werte von PG zwar in einer Größenordnung, jedoch ist der Nickelanteil deutlich erhöht. Dies ist ein Nachteil für die Korrosionsbeständigkeit, da das Wolfram notwendig ist, um beständige Passivschichten zu bilden.

Zusätzlich wurden an einigen beschichteten Profilkörpern am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik röntgenographische Eigenspannungsmessungen durchgeführt. Dabei wurden Zugeigenspannungen zwischen 450 und 650 MPa ermittelt. Die Nickelanteile bei den untersuchten Proben lagen zwischen 75 und 81 wt.%, wobei der Nickelanteil hier keinen erkennbaren Einfluss hatte. Einen größeren Einfluss hatten jedoch die Stromdichteparameter und die Elektrolytzusammensetzung. Beim Elektrolyt CNH wurden bei  $2 \text{ A/dm}^2$  Zugeigenspannungen an der Oberfläche von rund 600 MPa ermittelt. In dieser Versuchsreihe wurde als Test der Einfluss von Pulsstrom auf die Eigenspannungen untersucht. Dabei ergaben sich bei einem Pulsregime von  $i_1 = 2 \text{ A/dm}^2$ ,

$i_2 = 0 \text{ A/dm}^2$ ,  $t_1 = 100 \text{ ms}$  und  $t_2 = 100 \text{ ms}$  deutlich geringere Werte von 470 – 486 MPa. Ähnlich niedrige Werte konnten bei Schichten aus dem PG Elektrolyt erreicht werden, die jedoch mit einem Gleichstrom von  $2 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden wurden.

Ni-W-Schichten haben hohe Zugeigenspannungen, die hinsichtlich einer Überrollbeständigkeit, wie sie in Wälzlagern vorkommen, kritisch zu betrachten sind. Bei den Tribokorrosionsuntersuchungen ergaben sich aus den Zugeigenspannungen jedoch bei den vorgegebenen Belastungen keine Schädigungen. Eine der Hauptaufgaben bei der Weiterentwicklung von Ni-W-Schichten sollte trotzdem die Reduktion der Zugeigenspannungen sein, um die Beständigkeit gegen Ermüdung zu verbessern. Für die Korrosionsbeständigkeit ist dabei essentiell, dass der Wolframanteil in der Schicht nicht reduziert wird.

### 7.5.5 Diskussion

In der Literatur wird Ni-W häufig aufgrund seiner hohen Verschleißbeständigkeit genannt, die durch eine sehr gute chemische und elektrochemische Beständigkeit des Schichtmaterials ergänzt wird. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass Ni-W-Schichten zur Bildung von Rissen neigen, was hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit kritisch zu sehen ist (vgl. Kapitel 5.5). Zur Tribokorrosionsbeständigkeit ist wenig bekannt, daher kann an dieser Stelle nur auf die Veröffentlichung von Lee (Lee 2013) verwiesen werden. Es ist auch nicht bekannt, inwieweit Ni-W bislang in den industriellen Maßstab umgesetzt ist oder als Schutz vor tribokorrosiver Belastung im Meerwasser eingesetzt wird.

Elektrolyte für die Abscheidung von Ni-W-Schichten basieren meist auf den Komplexbildnern Natriumcitrat und Ammoniumchlorid (vgl. Kapitel 5.5). Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden die Anfangskonzentrationen eines solchen Elektrolyts von Fritz (Fritz 2002) übernommen. Dieser in der Grundzusammensetzung von Wagramjan (Wagramjan 1966) entwickelte Elektrolyt ist Grundlage der meisten Veröffentlichungen zur Abscheidung von Ni-W-Schichten. Im Laufe der Versuchsreihen wurde der Elektrolyt schrittweise an die speziellen Anforderungen der Tribokorrosionsbeständigkeit angepasst. Neben der Entwicklung geeigneter Abscheidungsparameter gehört auch die gezielte Abstimmung von Netzmitteln und spannungsmindernder Substanzen zu den Arbeitsschritten, um die Tribokorrosionsbeständigkeit zu verbessern. Der Einfluss von spannungsmindernden Substanzen wurde auch in den Arbeiten von Mizushima et al. (Mizushima et al. 2006) und im Patent von Rodriguez untersucht (DE 699 17 620 T2 1999).

Die untersuchten Schichten hatten eine Legierungszusammensetzung zwischen 70 und 95 wt.% Ni, die vor allem von der Stromdichte und der Nickelkonzentration im Elektrolyt beeinflusst wurde. Der Effekt der Stromdichte auf die Zusammensetzung war zwischen 1 und 6 A/dm<sup>2</sup> gering. Bei weniger als 1 A/dm<sup>2</sup> findet ein deutlicher Anstieg des Nickelanteils in der Schicht statt. Die höchsten Wolframanteile konnten bei Stromdichten zwischen 1 und 2 A/dm<sup>2</sup> und einer Nickelkonzentration von ca. 3,5 g/l erreicht werden. Aus dem Elektrolyt ohne Zusatz von Netzmittel und Spannungsminderer konnten Schichten mit maximal 620 HV abgeschieden werden. Dabei zeigte sich eine Wechselwirkung zwischen Stromdichte, Legierungszusammensetzung und Härte. Die höchsten Härten konnten bei 6 A/dm<sup>2</sup> und hohen Wolframanteilen erreicht werden, wobei der Einfluss der Stromdichte auf die Härte größer ist als der der Legierungszusammensetzung. Die Härtewerte sind jedoch deutlich niedriger als die in der Literatur angegebenen Werte von bis zu 850 HV. Dies ist aufgrund der Datenlage mit den geringeren Wolframanteilen zu begründen. In der Literatur werden den hohen Härtewerten Wolframanteile von bis zu 43 wt.% zugeordnet (vgl. Kapitel 5.5). Durch die Zugaben der organischen Zusätze reduzierte sich die Härte in geringem Maße. Mit dem untersuchten Elektrolyt ist es möglich, Ni-W-Schichten mit den geforderten Härten abzuscheiden.

Durch die Zugabe von Natriumlaurylsulfat konnte die Tribokorrosionsbeständigkeit der Ni-W-Schichten, die mit 2 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wurden, deutlich verbessert werden. Hansanol erwies sich als ungeeignet. Bei 6 A/dm<sup>2</sup> traten vermehrt Risse in der Schicht auf, die in den Tribokorrosionsuntersuchungen zu Korrosion und damit zum Versagen führten. Durch die Zugabe von spannungsmindernden Substanzen konnten Schichten abgeschieden werden, die auch bei einer Stromdichte von 6 A/dm<sup>2</sup> bis zum Ende der Untersuchung keine Schädigungen zeigten. Dabei konnten die besten Ergebnisse mit den Elektrolyten mit NTS bzw. NTS + Natriumlaurylsulfat erzielt werden. Die Proben bildeten Passivschichten aus, die bis zum Endpotential von 0,6 V beständig blieben und gleichzeitig eine sehr gute Verschleißbeständigkeit aufwiesen. Proben aus der Versuchsreihe Ni-W10.xx, die mit niedriger Stromdichte beschichtet wurden, passivierten nur kurz und waren nach der Untersuchung stark korrodiert. Es wird daher davon ausgegangen, dass bei diesen Proben der Wolframanteil zu gering war, um die hohe Beständigkeit der Passivschicht bis in den hohen Potentialbereich zu erreichen. Des Weiteren besaßen Kombinationsschichten aus Ni-W und Ni-P keine ausreichende Tribokorrosionsbeständigkeit, obwohl sie im Salzsprühnebeltest sehr gute Ergebnisse zeigten. Die Ni-W-Schicht wurde sehr stark angegriffen und löste sich von der Ni-P-Schicht.

Untersuchungen zur Tribokorrosionsbeständigkeit von Ni-W sind in der Literatur nur von Lee zu finden (Lee 2013). Dort wurden die Untersuchungen jedoch als „Block-auf-Ring-Test“ mit einem

anderen Elektrolyt und anderen Abscheidungsparametern durchgeführt. Daher sind die Ergebnisse nur schwer zu vergleichen, jedoch wird auch in dieser Veröffentlichung dem Ni-W eine bessere Beständigkeit zugeschrieben als Schichten aus reinem Nickel.

Bei den Versuchen mit ammoniumhaltigen Elektrolyten wurde beobachtet, dass aufgrund der hohen Elektrolyttemperaturen Ammoniak verdampft. Zur Konstanthaltung des pH-Wertes und zur Stabilisierung des Nickels musste Ammoniak kontinuierlich nachdosiert werden. Der hohe Verbrauch und die aufwändige Prozessführung sind für eine industrielle Umsetzung unvorteilhaft. Daher wurden Elektrolytansätze mit alternativen Komplexbildnern aus der Gruppe der Amine (Citrat + Glycin, Citrat + Alanin und Pyrophosphat + Glycin) verfolgt, um die Stabilität des Elektrolyts zu verbessern. Mizushima et al. (Mizushima et al. 2006) untersuchten ebenfalls ammoniumfreie Elektrolyte – allerdings vor dem Hintergrund, die inneren Spannungen der Ni-W-Schichten zu reduzieren. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen konnten Schichten abgeschieden werden, die vergleichbare Legierungszusammensetzungen und Härten erreichten wie Schichten aus dem ammoniumhaltigen Elektrolyt. Vor allem die Varianten mit Citrat + Glycin und Pyrophosphat und Glycin erscheinen dabei sehr aussichtsreich.

In Untersuchungen zur Eigenspannung nach der Streifendehnungsmethode wurden die aus der Literatur bekannten Angaben, dass Ni-W mit hohen Zugeigenspannungen belastet ist, bestätigt. Durch Erhöhung der Nickelkonzentration im Elektrolyt und Reduktion der Stromdichte auf  $0,5 \text{ A/dm}^2$  konnte die während der Abscheidung gemessene Eigenspannung von über 1000 MPa auf rund 200 MPa gesenkt werden, allerdings einhergehend mit einer deutlichen Reduzierung des Wolframanteils. Die Beständigkeit der Ni-W-Schichten im Salzsprühnebeltest wurde ebenfalls durch diese Maßnahmen deutlich verbessert. Möglicherweise entstehen bei niedrigerem Wolframanteil weniger Schichtdefekte in Form von Rissen und Poren oder es liegt eine andere Schichtstruktur vor. Allerdings kann bei niedrigerem Wolframanteil nicht mehr die gleiche Beständigkeit im Tribokorrosionstest erreicht werden und die Härte ist ebenfalls reduziert.

Das Ziel weiterer Entwicklungen ist es daher, die Schichtdefekte und die inneren Spannungen bei einem Nickelanteil um 70 – 75 wt.% deutlich zu reduzieren. Durch die Auswahl geeigneter Parameter und die Zugabe organischer Zusätze wurde die Tribokorrosionsbeständigkeit der Schichten bereits deutlich verbessert. Die Eigenspannungen könnten bspw. durch Kugelstrahlen und durch Pulsabscheidung reduziert werden. Die röntgenografischen Eigenspannungsmessungen an Ni-W-Schichten, die mit Pulsstrom abgeschieden wurden, ergaben bereits erste positive Einflüsse.

## 7.6 Nickel-Zinn-Schichten

Bei den Screeningversuchen zeigte sich, dass aus dem Elektrolyt von Jalota (vgl. Kapitel 5.6 und (Jalota 2001)) nicht direkt brauchbare Ni-Sn-Schichten abgeschieden werden konnten. In mehreren Versuchsreihen wurde die Zusammensetzung und die Pflege des Elektrolyts optimiert, um die in der Literatur beschriebenen hochbeständigen Ni-Sn-Schichten abscheiden zu können. Mit diesen Modifikationen konnten die Versuchsreihen Ni-Sn1.xx und Ni-Sn2.xx erfolgreich durchgeführt werden. In Versuchsreihe Ni-Sn1.xx wurde die Grundcharakterisierung der Schichteigenschaften vorgenommen. Rundstäbe wurden für erste Korrosionsuntersuchungen im Salzsprühnebeltest in Versuchsreihe Ni-Sn2.xx beschichtet. Bei diesen Untersuchungen wurde deutlich, dass vor allem Poren und Fehlstellen zum Versagen führten, während die Schichten selbst sehr beständig waren.

Die dritte Versuchsreihe Ni-Sn3.xx im Elektrolytprüfstand diente zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Ni-Sn-Schichten, in der geeignete Netzmittel und deren Konzentrationen für den Elektrolyt ermittelt wurden. Im 800-ml-Maßstab wurden Bleche aus Elektrolyten mit verschiedenen Konzentrationsstufen beschichtet und die Wirkung der Netzmittel in einfachen Korrosionsuntersuchungen überprüft. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die Versuchsreihe Ni-Sn3.xx im Elektrolytprüfstand durchgeführt, deren Proben abschließend im Tribokorrosionsteststand untersucht wurden.

### 7.6.1 Elektrolyte und Parameter

In den Screeningversuchen wurde für die Abscheidung von Ni-Sn-Schichten der in Kapitel 5.6 beschriebene fluoridfreie Elektrolyt von Jalota (Jalota 2001) verwendet. Mit den angegebenen Parametern und der Elektrolytzusammensetzung wurden Schichten mit einem hohen Zinngehalt abgeschieden. Bei höheren Stromdichten stieg der Nickelgehalt, erreichte aber nicht die in der Literatur angegebene Zusammensetzung von 50 at.% Ni der typischen intermetallischen NiSn-Phase (vgl. Kapitel 5.6). Eine Modifikation, bestehend aus Erhöhung der Nickelkonzentration und Verringerung der Zinnkonzentration im Elektrolyt, führte letztlich zur Abscheidung von kompakten, glänzenden Ni-Sn-Schichten mit einer Zusammensetzung von ca. 35 wt.% Ni (entspricht ca. 50 at.%). Aufgrund der höheren Nickelkonzentration im Elektrolyt musste die Konzentration des Glycins erhöht werden, um das Ausfallen von Nickelhydroxid zu verhindern (vgl. Tabelle 7.14).

**Tabelle 7.14:** Elektrolytzusammensetzung Ni-Sn in Anlehnung an Jalota (vgl. Kapitel 5.6)

Stoff	Konzentration	Einheit
Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	60	g/l
Zinn(II)-chlorid Dihydrat	10	g/l
tetra-Kaliumpyrophosphat	200	g/l
Glycin	40	g/l
WA 2 (Netzmittel 1)	variabel	ml/l
Hansanol (Netzmittel 2)	variabel	ml/l

Bei weiteren Vorversuchen traten nach einigen Abscheidungen vermehrt Risse und Schichtabplatzungen auf. Analysen ergaben, dass im Verlauf des Prozesses an den Anoden Zinn(II) zu Zinn(IV) oxidiert wird. Zinn(IV) wird in diesem Elektrolyt an der Kathode jedoch nicht mehr zu metallischem Zinn reduziert. Das erste Anzeichen für die Verarmung der Zinn(II)-Ionen, die letzten Endes zur Abscheidung von reinen Nickel-Schichten führt, sind die genannten Risse und Schichtabplatzungen. Untersuchungen ergaben, dass die Oxidation sowohl bei löslichen Nickel-Anoden als auch bei unlöslichen Anoden stattfindet. Unlösliche Anoden haben jedoch bei der Legierungsabscheidung den Vorteil, dass sich die Metallionenkonzentrationen im Elektrolyt besser kontrollieren lassen. Es muss allerdings überprüft werden, inwieweit die bei unlöslichen Anoden ausgeprägteren Oxidationsvorgänge zu unerwünschten Veränderungen im Elektrolyt führen. Für die weiteren Versuche wurden daher unlösliche Anoden vom Typ MMO 187 SO der Firma Umicore verwendet.

Bei allen Versuchen wurde der Elektrolyt regelmäßig analysiert und Zinn(II) in Form von Zinn(II)-chlorid nachdosiert. Dies führte zu einer schrittweisen Erhöhung der Gesamtzinnkonzentration, die im Rahmen der durchgeführten Versuche jedoch zu keiner Verschlechterung der Abscheidequalität oder einer negativen Veränderung des Elektrolyts führten.

Die Versuchsreihe Ni-Sn<sub>3.xx</sub> wurde in drei Einzelgruppen untergliedert, bei denen die Hydrodynamik und die Netzmittel variiert wurden. Folgende Gruppierung wurde vorgenommen:

- Gruppe 1 (3.1.x/3.2.x): Reinelektrolyt ohne Netzmittel
- Gruppe 2 (3.3.x/3.4.x): Reinelektrolyt + 2 ml/l 0,1 mol/l WA 2
- Gruppe 3 (3.5.x/3.6.x): Reinelektrolyt + 3 ml/ 143 g/l Hansanol

Während bei den D20-Proben eine Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup> möglich war, musste diese bei den Profilkörpern auf 0,5 A/dm<sup>2</sup> reduziert werden. Der Grund waren flächige Abplatzungen in Folge zu hoher Stromdichten, die bei den D20-Proben nicht auftraten. Bei den Profilkörpern entspricht die

eingestellte Stromdichte dem Durchschnitt über den Querschnitt. An den Kanten ist die Stromdichte deutlich höher, in den Nuten entsprechend niedriger.

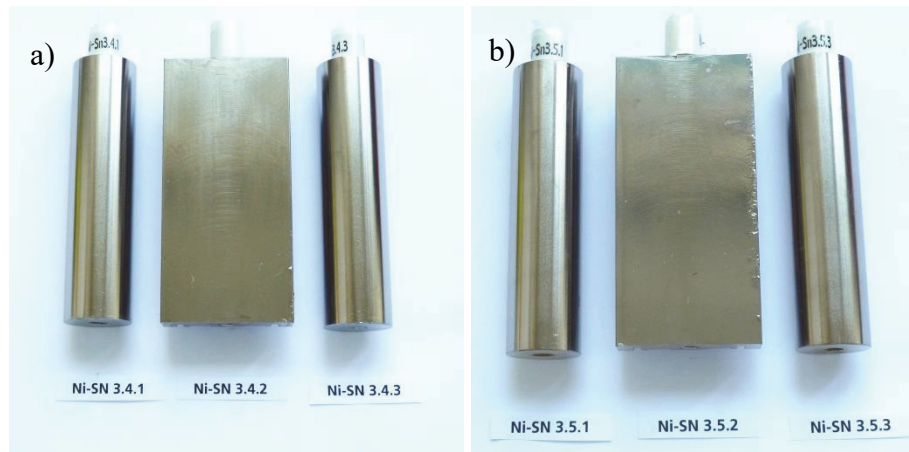
**Tabelle 7.15:** Versuchsparameter Abscheidung Ni-Sn-Schichten

Versuchsreihe	Ni-Sn3.xx
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	PK: 0,5 / D20: 1
Hydrodynamik (Drehzahl) [Upm]	100 / 200
Temperatur [°C]	60 °C
pH-Wert bei Raumtemperatur	7,5
Anodenmaterial	MMO
Beschichtungszeit [min]	PK: 160 / D20: 75
Zielschichtdicke [µm]	25

## 7.6.2 Schichteigenschaften

### Optisches Erscheinungsbild

Aus dem Elektrolyt auf Pyrophosphatbasis lassen sich gleichmäßige, glänzende Schichten abscheiden. Vor allem die Ergebnisse der Rundstäbe sind sehr homogen.



**Abbildung 7.35:** Versuchsreihe Ni-Sn3.xx: Gruppe 3.2.x (a) und Gruppe 3.5.x (b)

Bei den Profilkörpern lässt sich der Einfluss der Abscheidungsparameter erkennen. Eine hohe Umdrehungsgeschwindigkeit führt an den Profilkörperkanten zu Abplatzungen (vgl. Abbildung 7.35). Dieses Phänomen trat bei den Rundstäben nicht auf. Es ist zu vermuten, dass die Abplatzungen auf die höheren Stromdichten am Rand in Kombination mit der verstärkten Hydrodynamik zurückzuführen sind. Im Folgenden wird dargestellt, wie die Hydrodynamik die Legierungszusammensetzung der Ni-Sn-Schichten beeinflusst.



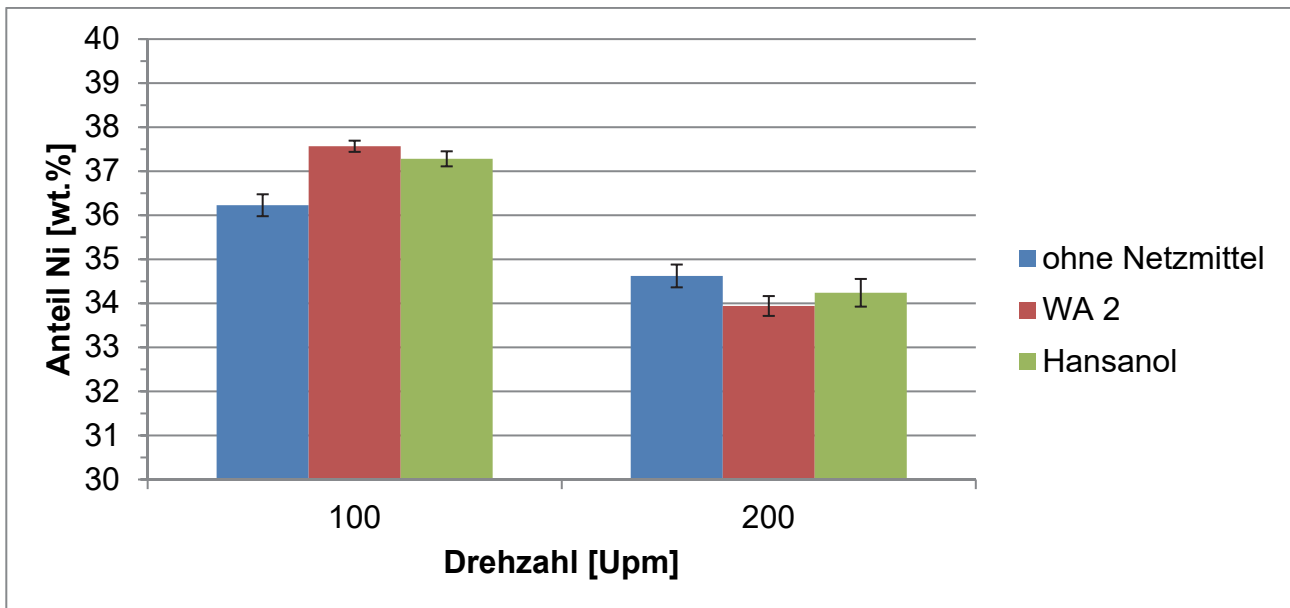
## **Schichtdicke**

Bei allen Versuchen der Reihe Ni-Sn<sub>3.xx</sub> konnte die Vorgabe von 25 µm sehr gut eingehalten werden. Bei den Profilkörpern beträgt die Streuung über den Querschnitt rund 50 % und ist unabhängig von der Hydrodynamik oder den Netzmitteln. Die Schichtdickenverteilung bei den D20-Rundstäben ist hingegen äußerst gleichmäßig und weist über den Längsverlauf eine Streuung von 1 – 2 % auf.

## **Legierungszusammensetzung**

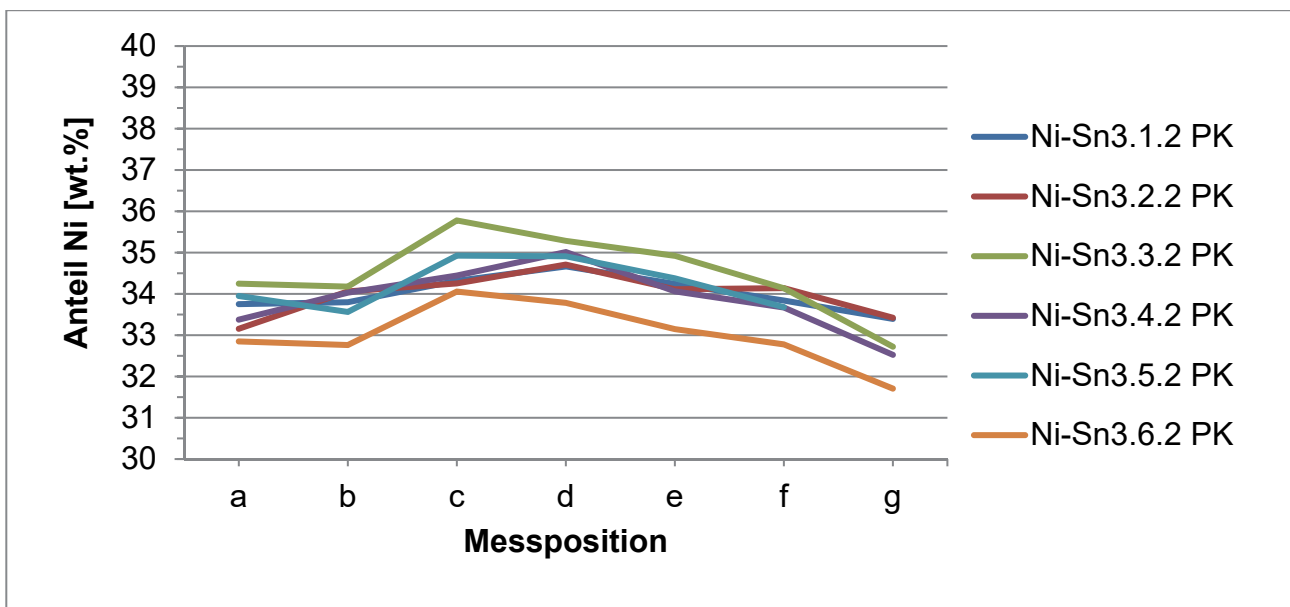
Wie in Kapitel 5.6 beschrieben, entsteht bei der galvanischen Abscheidung von Ni-Sn-Schichten eine intermetallische Phase, die nicht metallurgisch hergestellt werden kann. Eine Besonderheit dieses Schichtsystems ist, dass eine Variation von physikalischen Parametern und Elektrolytzusammensetzung zu nahezu identischen Legierungszusammensetzungen führt. Es sei daher angemerkt, dass die Unterschiede in der Zusammensetzung, die im Folgenden besprochen werden, im Vergleich zu den anderen hier untersuchten Schichtsystemen sehr gering sind. Dies ist ein großer Vorteil der Ni-Sn-Schichten, da sich Inhomogenitäten meist negativ auf die Korrosionsbeständigkeit der Schichten auswirken.

In Abbildung 7.36 ist der Einfluss der variierten Beschichtungsparameter auf die Legierungszusammensetzung dargestellt. Für die Auswertung wurden nur die D20-Proben verwendet, da aufgrund der geringen Unterschiede in der Legierungszusammensetzung die Streuung bei den Profilkörpern die Parametereffekte überdecken würden. Während die Streuung bei den Profilkörpern zwischen 1,3 – 2,3 % liegt, beträgt sie bei den Rundstäben weniger als 1 %. Beide Werte sind im Vergleich zu anderen galvanisch abgeschiedenen Legierungen hervorragend und zeigen die Qualität des Systems.



**Abbildung 7.36:** Einfluss von Drehzahl und Netzmittel auf die Legierungszusammensetzung von Ni-Sn-Schichten auf D20-Rundstäben

Die Zusammensetzung lässt sich in geringem Maß durch die Hydrodynamik beeinflussen. Ebenso scheint die Stromdichte einen Effekt auf die Zusammensetzung zu haben. Der Nickelanteil ist bei den Rundstäben, die bei einer Stromdichte von  $1 \text{ A/dm}^2$  beschichtet wurden, etwas höher als bei den Profilkörpern, die mit  $0,5 \text{ A/dm}^2$  beschichtet wurden. Wie in Abbildung 7.36 zu erkennen ist, sinkt der Nickelanteil bei 200 Upm um rund 2 – 3 %.

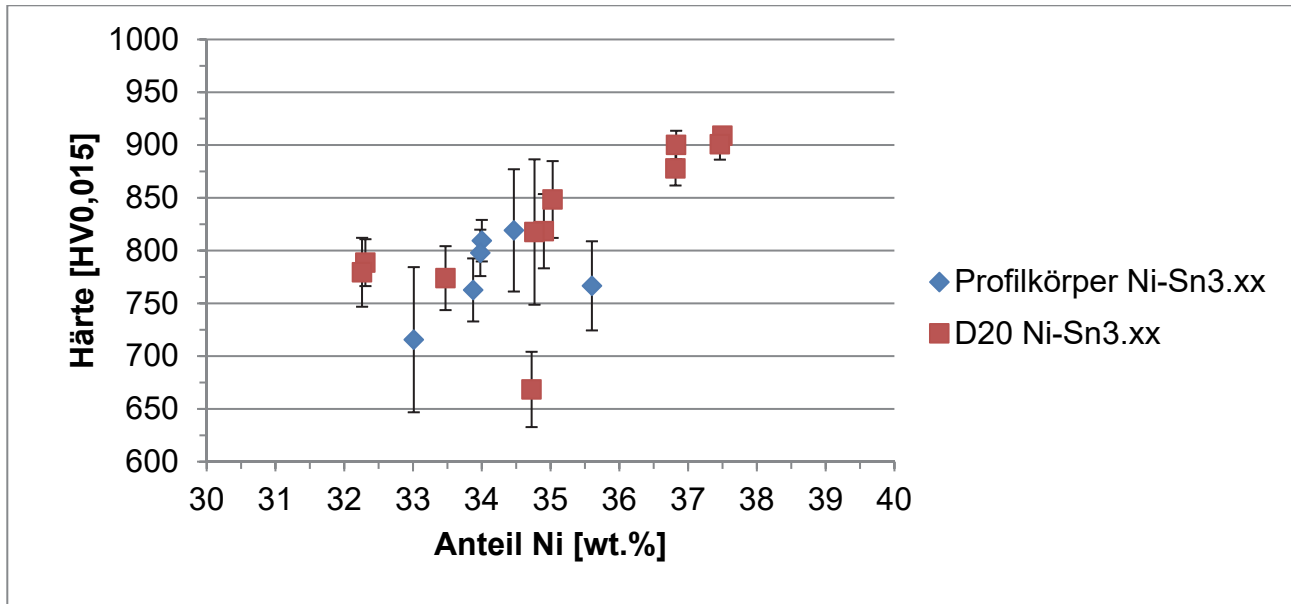


**Abbildung 7.37:** Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung von der Messposition bei Profilkörpern mit Ni-Sn-Schichten

Die Profilkörper mit ungerader zweiter Ziffer (vgl. Abbildung 7.37) wurden bei 100 Upm abge-  
 schieden. Bei diesen Proben zeigten sich an der Kante bei Messposition g einige Schichtabplatzun-  
 gen. Ob die geringen Unterschiede in der Legierungszusammensetzung an dieser Stelle die Ursache  
 für die Abplatzungen sind, wurde nicht weiter untersucht, da für die Tribokorrosionsuntersuchun-  
 gen vor allem der mittlere Bereich um die Messpositionen c, d und e relevant ist. Bei allen Proben  
 kann ein Maximum bei Messposition c auf der ausdrehenden Seite des Profilkörpers festgestellt  
 werden. Insgesamt ist die Legierungszusammensetzung sehr stabil, was hinsichtlich der Korrosi-  
 onsbeständigkeit als positiv zu bewerten ist.

## Härte

Im Ni-Sn-Schichtsystem besteht eine tendenzielle Abhängigkeit der Härte von der Hydrodynamik,  
 während kein signifikanter Einfluss durch die Netzmittel zu beobachten ist. Der Verlauf der Härte  
 über den Profilkörperquerschnitt ist sehr gleichmäßig, was sich im Vergleich zu anderen Systemen  
 in geringen Standardabweichungen äußert. Bei der Härtemessung fiel auf, dass die Schichten sehr  
 spröde sind, wie dies bei intermetallischen Phasen häufig der Fall ist. Auch in der Literatur werden  
 Ni-Sn-Schichten als sehr spröde angegeben.



**Abbildung 7.38:** Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Härte von Ni-Sn-Schichten

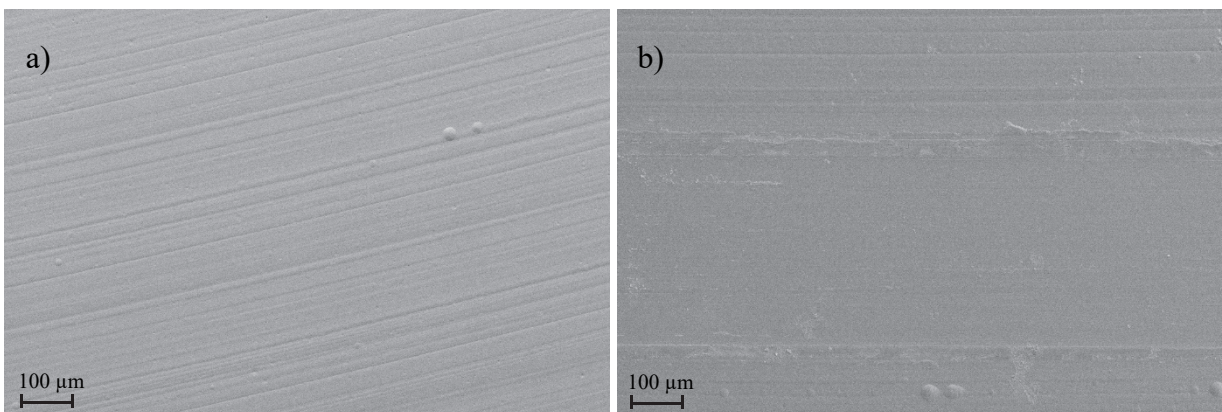
In Abbildung 7.38 ist die Härte in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung dargestellt.  
 Mit zunehmenden Nickelanteilen werden die Ni-Sn-Schichten härter. In der Messreihe wird bei  
 rund 37 wt.% Nickel ein Maximum von ca. 900 HV0,015 erreicht. Das Minimum liegt bei ca.

650 HV<sub>0,015</sub>. Die Schichten übertreffen mit den sehr hohen Härtewerten die Anforderungen deutlich. Es besteht jedoch die Frage, ob die Sprödigkeit für das Anwendungsgebiet mit zyklischer Belastung ein Hindernis darstellt.

### Tribokorrosionsbeständigkeit

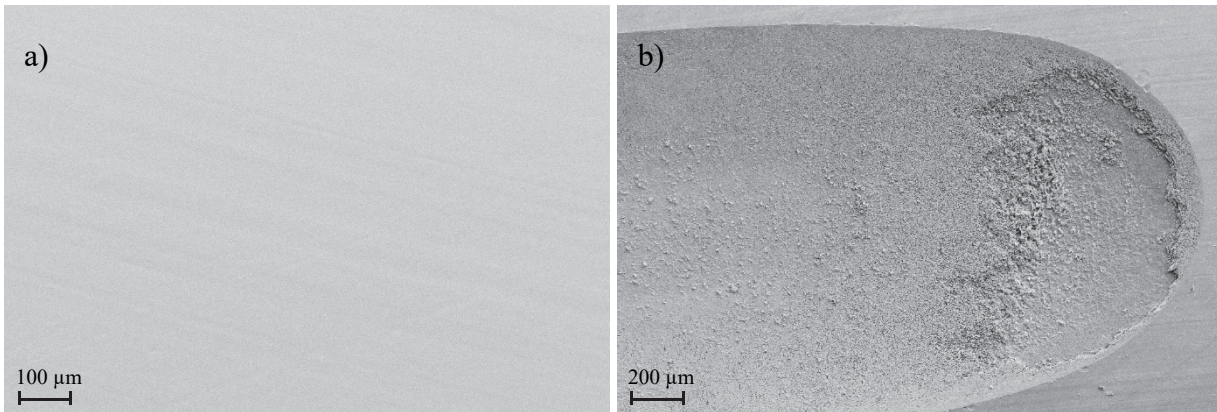
Es ist sehr wenig bekannt über das Korrosionsverhalten bei gleichzeitiger mechanischer Belastung von Ni-Sn-Schichten, deren hervorragende Korrosionsbeständigkeit jedoch außer Frage steht. Hinsichtlich der Verschleißbeständigkeit ist zu überprüfen, wie sich das Zusammenspiel von hoher Härte bei gleichzeitig sprödem Verhalten unter einer zyklischen Gleitbelastung auswirkt.

Beim Ergebnis der Untersuchung ist eine Unterteilung in zwei Gruppen möglich. Die erste Gruppe weist eine ausgeprägte Korrosion mit lokal sehr starker Zerstörung der Schichten im Bereich der Verschleißspuren auf. Die zweite Gruppe hingegen besitzt eine sehr gute Beständigkeit bis in hohe Potentialbereiche.



**Abbildung 7.39:** REM-Aufnahmen der Ni-Sn<sub>3.4.2</sub>-Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung jeweils 100x)

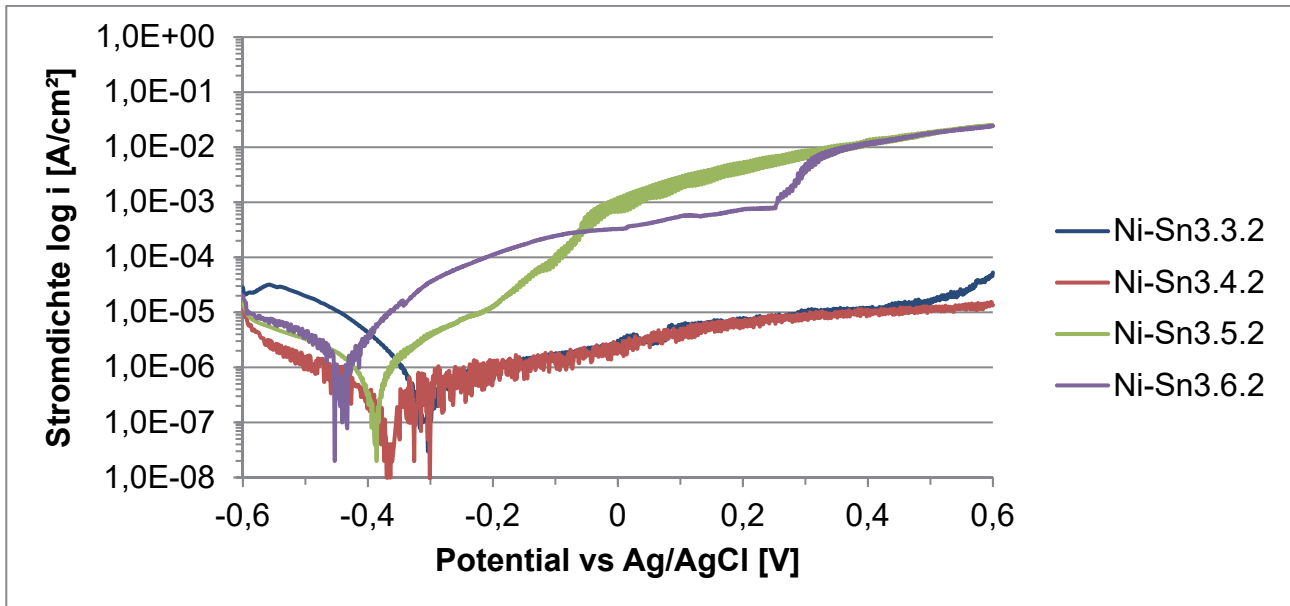
In Abbildung 7.39 ist die Probe Ni-Sn<sub>3.4.2</sub> vor und nach der tribokorrosiven Belastung dargestellt. Die Probe gehört zur Gruppe der Schichten, die ein sehr gutes Verhalten bei der Untersuchung zeigten. Im Ausschnitt der Verschleißspur sind weder Risse noch Korrosionsspuren zu erkennen, die auf eine Schädigung der Schicht hinweisen. Lokal traten auch bei den beständigen Schichten vereinzelt Korrosionsspuren auf, die jedoch nicht zu einem Angriff auf das Substrat führten. An einigen Proben waren im Randbereich der Verschleißspur Risse zu beobachten, die in Deckung mit der Sprödigkeit gebracht werden können, die bereits bei der Härtemessung beobachtet wurde.



**Abbildung 7.40:** REM-Aufnahmen der Ni-Sn<sub>3.5.2</sub>-Schicht vor a) und nach b) der Tribokorrosionsuntersuchung (Vergrößerung: a) 100x b) 50x)

Bei Probe Ni-Sn<sub>3.5.2</sub> ist im Endbereich der Verschleißspur eine deutliche Zerstörung der Schicht zu erkennen (vgl. Abbildung 7.40). An der Stelle der Schädigung ist davon auszugehen, dass aufgrund der elektrochemischen Auflösung des Substrats durch Risse und Poren die Schicht instabil geworden und unter der mechanischen Belastung eingebrochen ist. Angriffe dieser Art waren bei der ersten Gruppe hauptsächlich an den beiden Umkehrpunkten der jeweiligen Verschleißspur verstärkt zu beobachten. Es ist zu vermuten, dass die zyklische Belastung in diesem Bereich einen größeren Einfluss hat und die Schicht an dieser Stelle rissig wurde, wodurch ein korrosiver Angriff auf das Substrat in den Rissen möglich wurde. Diese These wird gestützt von der Tatsache, dass eine Vielzahl von Rissen und Spalten in der Korrosionszone zu beobachten sind. Alle Proben, die aus dem Elektrolyt mit dem Netzmittel Hansanol abgeschieden wurden, zeigten das gleiche ausgeprägte Korrosionsverhalten. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Schädigungen während der tribokorrosiven Belastung entstanden sind, da nach der Abscheidung keine Schichtfehler zu erkennen waren.

Abbildung 7.41 verdeutlicht die beschriebenen Verhaltensweisen der Ni-Sn-Schichten bei den Tribokorrosionsuntersuchungen. Die Proben Ni-Sn<sub>3.3.2</sub> und Ni-Sn<sub>3.4.2</sub>, die aus dem Elektrolyt mit WA 2 abgeschieden wurden, weisen im anodischen Bereich der Polarisationskurven eine Pseudopassivierung bei sehr niedrigen Strömen auf. Bei Ni-Sn<sub>3.3.2</sub> erhöht sich ab ca. 0,5 V die Stromdichte geringfügig, was eventuell mit den beobachteten, lokal auftretenden Korrosionserscheinungen in Verbindung gebracht werden kann. Einen deutlich höheren Verlauf der Ströme zeigen die Proben Ni-Sn<sub>3.5.2</sub> und Ni-Sn<sub>3.6.2</sub>, bei denen jeweils die Schädigungen am Umkehrpunkt der Verschleißspuren beobachtet wurden.



**Abbildung 7.41:** Stromdichte-Potential-Kurve der Ni-Sn-Schichten bei verschiedenen Parametern

Die durchgeführte Polarisation bestätigt, wenn auch bei gleichzeitiger tribologischer Belastung durchgeführt, die Aussagen aus der Literatur zur sehr guten Korrosionsbeständigkeit der Ni-Sn-Legierungsschichten. Die Korrosionspotentiale der Schichten liegen zwischen - 0,307 und - 0,435 V und sind damit im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit getesteten Schichten verhältnismäßig unedel. Die sehr gute Beständigkeit ergibt sich also aus der Ausbildung von hochbeständigen Passivschichten, die durch die gleichzeitige tribologische Belastung nicht beeinflusst werden. Ein Rückschluss der Korrosionspotentiale auf die restlichen untersuchten Schichteigenschaften kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht gezogen werden.

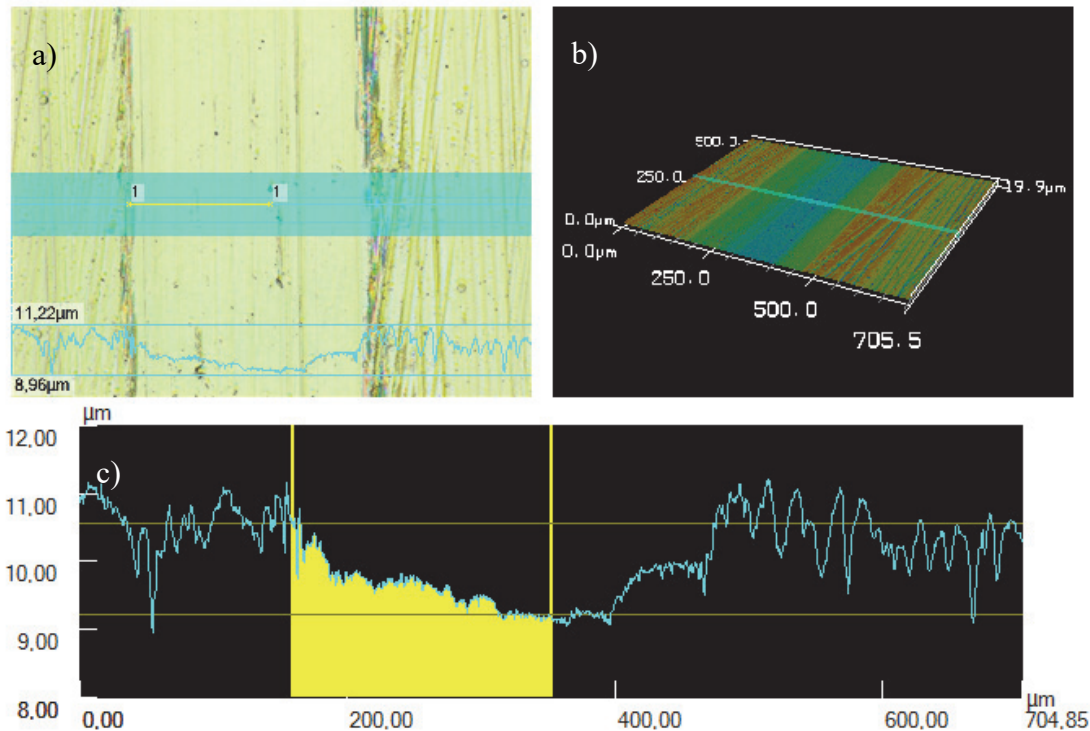
**Tabelle 7.16:** Ergebnisse der Potentiodynamischen Polarisation

Probe	$E_{\text{korr}}$ (V)	$i_{\text{korr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ (kOhm)
Ni-Sn 3.1.2	-0,392	0,41	13,860
Ni-Sn 3.2.2	-0,315	0,07	63,416
Ni-Sn 3.3.2	-0,307	0,09	61,359
Ni-Sn 3.4.2	-0,348	0,87	35,490
Ni-Sn 3.5.2	-0,389	0,24	31,337
Ni-Sn 3.6.2	-0,435	1,02	14,754

Die Korrosionsströme liegen zwischen  $0,07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und  $1,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und sind damit sehr niedrig im Vergleich zu den Korrosionsströmen der anderen Legierungen. Daraus ergeben sich die teilwei-

se sehr hohen Polarisationswiderstände (vgl. Tabelle 7.16). Auch sind die Korrosionsströme keinen speziellen Schichteigenschaften zuzuordnen und folgen keiner Systematik.

Auffällig bei Probe 3.6.2 (vgl. Abbildung 7.41) ist der Sprung der Polarisationskurve ab ca. 0,2 V, der eventuell auf den Einbruch der unterwanderten Schicht zurückzuführen ist, was wiederum zu einer größeren Angriffsfläche für die Korrosion geführt haben könnte. Bei dieser Probe wurden sowohl die Schicht als auch das Substrat angegriffen.



**Abbildung 7.42:** Auswertung der Verschleißspur von Versuch Ni-Sn3.4.2: a) Oberfläche, b) 3D-Darstellung des Höhenprofils mit Schnittebene, c) Linienprofil

In Abbildung 7.42 ist beispielhaft für die Probe Ni-Sn3.4.2 die Auswertung mit dem Laserscanning-Mikroskop dargestellt. Die Proben Ni-Sn3.2.2, Ni-Sn3.3.2 und Ni-Sn3.4.2 zeigen ähnliche Verschleißspuren mit Verschleißspurbreiten zwischen 300 und 340 µm bei einer Spurtiefe von rund 1 µm. Die Verschleißspuren sind sehr gleichmäßig, weisen aber teilweise Furchungen auf, die auf einen abrasiven Verschleiß hinweisen. Dies lässt sich gut mit der Sprödigkeit, der Härte der Schicht und die dadurch entstehenden, sehr harten Verschleißpartikel erklären, die zusätzlich zum Verschleiß beitragen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Verschleißtiefe im Vergleich zu anderen Schichtsystemen sehr niedrig ist (bei Ni-P beträgt die Verschleißtiefe ca. 2,5 µm). Bei den

Proben mit stärkerer Schädigung war an den angegriffenen Stellen keine Auswertung möglich, da die zerstörten Bereiche zu großflächig waren.

Die gemittelten Reibwerte der Proben liegen bei ca. 0,4. Interessant ist dabei, dass die Reibwerte unter Belastung zunächst ansteigen und nach ca. der Hälfte des Messzeitraums deutlich abfallen (bei Probe Ni-Sn3.3.2 sinkt der Reibwert in diesem Zeitraum beispielsweise von ca. 0,5 auf ca. 0,3); unabhängig davon, ob es sich um eine der Schichten handelt, bei der eine Veränderung der Verschleißspur beobachtet werden konnte oder nicht. Auch die Polarisationskurven liefern keine eindeutigen Aussagen, welche Veränderungen zu diesem Zeitpunkt an der Schichtoberfläche stattfinden. Grundsätzlich gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten für das auftretende Phänomen: (1) Im anodischen Teil der Polarisationskurve entstehen in diesem Zeitbereich Oxidschichten, die deutlich niedrigere Reibwerte aufweisen. (2) Nach der Hälfte der Testzeit wird durch die mechanische Belastung die Einebnung der Oberfläche erreicht, wodurch die Reibwerte ebenfalls sinken. Eine Mischung aus beiden Phänomenen ist ebenfalls möglich.

### **Neutrale Salzsprühnebelprüfung**

Die Ni-Sn-Schichten zeigten eine sehr gute Beständigkeit in der neutralen Salzsprühnebelprüfung. Das Schichtmaterial wurde nicht angegriffen und war auch nach der Prüfung noch glänzend. Jedoch traten auch bei den Ni-Sn-Schichten in unterschiedlichem Umfang Defektstellen auf, die durch die Bildung von Rotrost zu erkennen waren. Die Unterschiede ließen sich auf die Legierungszusammensetzung zurückführen. Probe Ni-Sn3.3.3 mit einem Nickelanteil von 38 wt.% zeigte nur sehr wenige Korrosionsstellen, während bei Probe Ni-Sn3.4.3 mit einem Nickelanteil von 34 wt.% ein großer Teil der Oberfläche von Korrosion betroffen war.

### **7.6.3 Diskussion**

Erst durch Erhöhung der Nickelkonzentration, der Reduktion des Zinnchloridgehalts und weiterer Zugabe von Glycin zur Komplexbildung des Nickels war die Abscheidung von glänzenden, kompakten Ni-Sn-Schichten möglich. Die Streuung der Schichtdicke über den Profilkörperquerschnitt beträgt ca. 50 %. Die Prozessführung ist bei diesem Elektrolyten sehr aufwändig, da während der Abscheidung an den Anoden Zinn(II) zu Zinn(IV) oxidiert wird. Für eine technische Anwendung ist es notwendig, diese Oxidation zu verhindern – bspw. durch die Verwendung von Membrananoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde kontinuierlich Zinn(II) nachdosiert, um die Konzentration im Elektrolyt aufrechtzuerhalten.



In den Versuchsreihen zeigte sich, dass Stromdichten größer als  $1 \text{ A/dm}^2$  zu Rissen und Schichtablagerungen führten. Wegen der Stromdichteverteilung über den Profilkörperquerschnitt mussten diese daher bei  $0,5 \text{ A/dm}^2$  beschichtet werden. Den größten Einfluss auf die Abscheidung hatte die Hydrodynamik. Bei niedriger Umdrehungszahl konnte ein höherer Nickelanteil in der Schicht gemessen werden. Je höher der Nickelanteil in der Versuchsreihe war, desto höher war auch die Härte. Es ist jedoch hinzuzufügen, dass die Legierungszusammensetzung im Vergleich zu anderen Legierungssystemen sehr stabil ist und der in der Literatur angegebenen Zusammensetzung von ca. 35 wt.% Ni und ca. 65 wt.% Sn entspricht. Die Härte beträgt bis zu  $900 \text{ HV}_{0,015}$  und übertrifft damit die recherchierten Angaben aus der Literatur von bis zu  $700 \text{ HV}$  deutlich. Ein kritischer Punkt ist die Sprödigkeit der Schichten. Zwar ist die hohe Härte vorteilhaft hinsichtlich der hohen Flächenpressungen, die beim Kontakt zwischen Kugel und ebener Fläche auftreten. Inwieweit spröde Schichten dauerhaft den zyklischen Belastungen, wie sie im Wälzkontakt auftreten, standhalten können, ist jedoch zu klären.

Bei der Tribokorrosion kam es bei der Hälfte der Proben zu starken Schichteinbrüchen an den Umkehrpunkten der Verschleißspuren, die ein Versagen der Schicht darstellen. Die andere Hälfte zeigte eine hervorragende Tribokorrosionsbeständigkeit mit den niedrigsten Stromdichtewerten bei den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Polarisationskurven. Ebenfalls sehr niedrig waren die Ströme, die an den Korrosionspotentialen ermittelt wurden. Dies verdeutlicht die hervorragende Korrosionsbeständigkeit der galvanisch abgeschiedenen Ni-Sn-Legierung. Dieser Beständigkeit konnte keine Systematik hinsichtlich der Parameter oder der Legierungszusammensetzung zugeordnet werden. Eindeutig waren die Ergebnisse bei der Auswahl eines optimalen Netzmittels. Während die Proben, die aus dem Elektrolyt mit WA 2 abgeschieden wurden, bis zum Ende nur sehr geringe Korrosionsspuren zeigten, versagten die Schichten, die aus dem Elektrolyt mit Hansanol abgeschieden wurden, vollständig. Die Tiefe und die Breite der Verschleißspuren der beständigen Schichtvarianten sind im Vergleich zu anderen Systemen ebenfalls sehr niedrig und zeigen größtenteils ein sehr gleichmäßiges Verschleißbild.

Das Schichtsystem Ni-Sn ist äußerst korrosionsbeständig. Auch wenn in den Tribokorrosionsversuchen die Beständigkeit gegen gleichzeitige Verschleiß- und Korrosionsbelastung nachgewiesen werden konnte, ist die Sprödigkeit des Schichtsystems jedoch ein grundsätzliches Hemmnis. Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit unternommen wurden, um die Sprödigkeit zu verringern, waren nicht erfolgreich. Sollte dies nicht möglich sein, so sind Ni-Sn-Schichten besser für reine Korrosionsanwendungen bzw. Korrosionsanwendungen mit leichter tribologischer Belastung geeignet. Aus

diesem Grund wurde die Entwicklung nach der dritten Versuchsreihe, in der die Korrosionsbeständigkeit nochmals verbessert werden konnten, eingestellt.

## 7.7 Vergleich der Schichtsysteme

In Kapitel 7.7 werden die entwickelten Schichtsysteme miteinander verglichen und anhand der Anforderungen aus Kapitel 3.1 bewertet (vgl. Tabelle 7.17). Es wird mit Bezug auf die Forschungsfrage diskutiert, welches der Schichtsysteme am besten geeignet ist die Zielsetzung zu erfüllen. Die Forschungsfrage lautet: *„Mit welchem galvanisch abgeschiedenen Schichtsystem kann der unbeständige Lagerstahl 100Cr6 vor starker tribokorrosiver Belastung in künstlichem Meerwasser geschützt werden und mit welchem Verfahren lässt sich dieses Schichtsystem abscheiden?“* Der Untersuchungsbereich dieser Arbeit bezieht sich auf die Entwicklungen im Labormaßstab. In weiterführenden Arbeiten sollen die hier entwickelten Ergebnisse schrittweise auf die reale Anwendung übertragen werden.

Basis der Bewertung sind vorrangig die durchgeführten Tribokorrosionsuntersuchungen. Diese Messmethode ermöglicht die Untersuchung folgender Anforderungen:

- die Tribokorrosionsbeständigkeit
- die Ermittlung, ob es sich um keine kathodische Korrosionsschutzschicht handelt
- die Überprüfung auf Risse und Poren, die während der Abscheidung entstanden sind und zu einer schnellen Korrosion bei tribokorrosiver Belastung führen
- das Passivierungs- und Repassivierungsverhalten der Schichten.

Des Weiteren wurden eine Härte von mindestens 600 HV und eine Beständigkeit in neutraler Salzsprühnebelprüfung von 1000 h gegen Rotrost gefordert.

Alle untersuchten Schichtsysteme sind aufgrund der Vorauswahl elektrochemisch edler als das Grundmaterial und stellen somit keine kathodischen Korrosionsschutzschichten dar.

Ein wesentlicher Aspekt in der Elektrolytentwicklung war der Einsatz von Elektrolyten, die frei sind von bedenklichen Stoffen wie Chromaten, Fluoriden, Cyaniden sowie von Metallen und Metallsalzen, die im REACH-Prozess als besonders besorgniserregende Stoffe betrachtet werden (vgl. Kapitel 3.1.3). Dies wurde bereits frühzeitig beim Screening der Schichtsysteme berücksichtigt, sodass alle hier diskutierten Elektrolyte nach aktuellem Stand als unbedenklich einzustufen sind.

**Tabelle 7.17:** Vergleich des Erfüllungsgrads der gestellten Anforderungen

Anforderung	Ni	Ni-P	Ni-Cr	Ni-Cu	Ni-W	Ni-Sn
Unbedenkliche Elektrolyte	+	+	+	+	+	+
Keine kathodische Korrosionsschutzschicht	+	+	+	+	+	+
Frei von Defekten (Poren, Rissen, ...)	+	+	-	+/o	+/o	+/o
Passivierung und Repassivierungsverhalten	-	+/o	-	-	+	+
neutrale Salzsprühnebelprüfung 1000 h gegen Rotrost	+	+	x	+/o	+/o	+/o
Härte 600 HV	-	-	+	-	+	+
Tribokorrosionsbeständigkeit	-	o	x	-	+	+
Bewertung	-	o	-	-	+ <sup>1)</sup>	+ <sup>1)</sup>
+ erfüllt                      o teilweise erfüllt                      - nicht erfüllt                      x nicht untersucht						
<sup>1)</sup> mit Einschränkung der Beständigkeit in neutraler Salzsprühnebelprüfung						

Der Bewertung der **Nickel-Schichten** sei vorangestellt, dass sie im Rahmen dieser Arbeit als Referenz definiert wurden, um die Verbesserung der Eigenschaften durch das Zulegieren weiterer Elemente darzustellen. Die entwickelten Legierungsschichten müssen daher die Eigenschaften der Nickel-Schichten übertreffen. Bei der Abscheidung von Nickel aus einem Elektrolyt in Anlehnung an Watts, wurden nahezu defektfreie Schichten erzeugt, die nach 1000 h im NSS keine bzw. nur geringe Korrosion an einzelnen Stellen aufwiesen. Die Härte der Nickel-Schichten ist mit durchschnittlich 320 HV zu niedrig. Bei den Tribokorrosionsuntersuchungen zeigte sich, dass die Wechselwirkung zwischen Verschleiß und Korrosion bei Nickel zu starken Schädigungen und damit zum Versagen der Schichten führten. Der Verschleißanteil war dabei zwar gering und es entstanden keine Risse, die eine Korrosion begünstigen könnten. Jedoch wurde durch die mechanische Belastung das Passivierungs- bzw. Repassivierungsverhalten so gestört, dass es zu ausgeprägtem Lochfraß im Bereich der Verschleißspur kam. Das Versagen kann als verschleißunterstützte Korrosion eingeordnet werden (vgl. Kapitel 2.3). Nickel kann damit als Reinschicht das Substratmaterial nicht vor tribokorrosiver Belastung schützen und ist daher für die vorliegende Anwendung ungeeignet.

Nach dem Stand der Wissenschaft und Technik hatten **Nickel-Phosphor-Schichten** gute Voraussetzungen, die gestellten Anforderungen zu erfüllen. Für die Versuche wurde der Elektrolyt ENfinity® von Enthone verwendet. Es wurden keine Optimierungen am Elektrolyt vorgenommen, da Nickel-Phosphor wie Nickel als Referenz festgelegt wurde. In der Technik wird es vor allem aufgrund der sehr guten Korrosionsbeständigkeit eingesetzt. Die abgeschiedenen Schichten besitzen ein sehr

gutes optisches Erscheinungsbild ohne makroskopisch erkennbare Risse oder Poren, wie es von einem kommerziellen Schichtsystem zu erwarten war. Bei den im NSS untersuchten Proben trat auch nach 1000 h kein Rotrost auf. Mit einer Härte von durchschnittlich 530 HV bei ca. 10 – 11 wt.% Phosphor konnten die Anforderungen hinsichtlich der Härte nicht erfüllt werden. Die bei Ni-P häufig erreichte Härtesteigerung durch Tempern war aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des Lagerstahls 100Cr6 nicht möglich. Grundsätzlich zeigten die Nickel-Phosphor-Schichten eine gute Beständigkeit bei den Tribokorrosionsuntersuchungen mit einem geringen Verschleiß. Durch die mechanische Belastung wurden keine Risse induziert. Jedoch besaßen die Schichten nur einen kurzen Passivbereich, der in einen Transpassivbereich überging. Dieses Verhalten kann auf das Durchbrechen von kleinen Poren bis zum Substratmaterial während der Polarisierung zurückgeführt werden, welches zu Korrosion führte. Die Tribokorrosionsbeständigkeit der Nickel-Phosphor-Schichten reicht damit nicht aus, um die in der Zielsetzung formulierte Forschungsfrage als Einzelschicht positiv zu beantworten. Nickel-Phosphor-Schichten könnten jedoch als Zwischenschicht eingesetzt werden, um den Korrosionsschutz zu verbessern, wie er im Salzsprühnebel geprüft wird. Dies zeigten in dieser Arbeit auch die Untersuchungen zu Ni-W/Ni-P Kombinationschichten, die in Kapitel 7.5 beschrieben wurden.

Die untersuchten **Nickel-Chrom-Schichten** stellten sich bereits zu einem sehr frühen Zeitpunkt als ungeeignet dar. Nur wenige Schichten konnten ohne makroskopisch erkennbare Risse und Poren abgeschieden werden. Starke innere Spannungen führten trotz Optimierung der Parameter zum Abplatzen der Schichten. Die Härtemessung an den wenigen auswertbaren Schichten mit guter Haftung ergaben teilweise sehr hohe Werte über 800 HV. Da keine rissfreien haftenden Schichten auf Proben für den Tribokorrosionsprüfstand abgeschieden werden konnten, wurden an den optisch guten Rundstäben Polarisationsuntersuchungen zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit durchgeführt. Dabei korrodierten die Proben sehr stark, ohne eine Art von Passivierbarkeit zu zeigen, wie sie bei metallurgisch hergestellten Nickel-Chrom-Legierungen bekannt ist. Dies ist auf die ausgeprägte Rissigkeit der Schichten zurückzuführen, die teilweise erst unter dem Mikroskop sichtbar wurde. Durch die Risse kann der Schutz des Grundmaterials nicht gewährleistet werden. Eine Tribokorrosionsuntersuchung war an den Rundstäben aufgrund deren Geometrie nicht möglich. Eine Prüfung im neutralen Salzsprühnebel wurde aufgrund der starken Rissigkeit der Proben als nicht sinnvoll erachtet und damit nicht durchgeführt. Die in dieser Arbeit abgeschiedenen Nickel-Chrom-Schichten sind zum aktuellen Stand nach den vorgenommenen Optimierungen nicht geeignet, um 100Cr6 vor starker tribokorrosiver Belastung in künstlichem Meerwasser zu schützen. Da-

mit konnten die sehr guten Eigenschaften der metallurgisch hergestellten Nickel-Chrom-Legierungen bislang nicht auf galvanisch abgeschiedene Schichten übertragen werden.

**Nickel-Kupfer-Schichten** konnten aus einem citrathaltigen Elektrolyt ohne makroskopisch erkennbare Risse und Poren abgeschieden werden. Nach der Prüfung im neutralen Salzsprühnebel waren nur wenige Stellen auf den Proben von Korrosion betroffen, was den Schluss zulässt, dass es sich hierbei um keinen systematischen Fehler handelt. Die untersuchten Nickel-Kupfer-Schichten haben die Anforderung von 1000 h gegen Rotrost nicht erfüllt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass durch weitere Entwicklungsschritte diese Zeitspanne erreicht werden könnte. Bei Nickel-Anteilen zwischen 45 bis 85 wt.% ließen sich keine Schichten über 500 HV abscheiden. Die Nickel-Kupfer-Schichten konnten der tribokorrosiven Belastung im Prüfstand nicht standhalten. Alle untersuchten Proben zeigten einen starken Angriff auf das Schicht- und das Grundmaterial. Die Schichten passivierten je nach Zusammensetzung in einem sehr schmalen Potentialbereich, bevor sie in einen ausgeprägten Transpassivbereich übergingen. Wie ausgeprägt der Verschleiß war und ob es durch die tribologische Belastung zur Bildung von Rissen kam, konnte nicht untersucht werden, da die Verschleißspur vollständig von Korrosion betroffen war. Die hohen Erwartungen, die aufgrund der sehr guten Eigenschaften der metallurgisch hergestellten Nickel-Kupfer-Legierungen bestanden, konnten nicht erfüllt werden. Aufgrund zu niedriger Härtewerte und vor allem der starken Schädigungen bei tribokorrosiver Belastung in künstlichem Meerwasser sind die galvanisch abgeschiedenen Nickel-Kupfer-Schichten nicht geeignet, die in der Forschungsfrage gestellte Aufgabenstellung zu erfüllen.

Zu Beginn der Entwicklungen wurden **Nickel-Wolfram-Schichten** abgeschieden, von denen die meisten Proben Risse und Poren aufwiesen. Dadurch zeigte sich bei den Tribokorrosionsuntersuchungen und im neutralen Salzsprühnebel eine schlechte Beständigkeit. Durch Entwicklung neuer Elektrolytzusammensetzungen und Prozessparameter konnten Schichten ohne makroskopisch erkennbare Risse und Poren abgeschieden werden. Die optimierten Schichten, mit einem Nickel-Anteil zwischen 70 und 80 wt.%, verhielten sich unter tribokorrosiver Belastung äußerst beständig und blieben im untersuchten Potentialbereich passiv. Damit besitzt Ni-W ein sehr gutes Passivierungs- bzw. Repassivierungsverhalten bei tribokorrosiver Belastung. Bei den optimierten Schichten traten, trotz der hohen gemessenen inneren Zugspannungen, während der tribologischen Belastung keine Risse auf. Der Verschleiß war sehr niedrig und die geforderte Härte von mindestens 600 HV konnte erreicht werden. In der neutralen Salzsprühnebelprüfung kam es bei Nickel-Wolfram immer wieder an einzelnen Stellen zu Korrosion, die bei den Tribokorrosionsuntersuchungen nicht beobachtet werden konnten. Die Beständigkeit in der Salzsprühnebelprüfung konnte durch eine Reduk-

tion der Stromdichte bei der Abscheidung verbessert werden, sodass bei den beschichteten Lageringen die Korrosion auf die Kantenbereiche beschränkt werden konnte und im Laufbahnbereich nicht mehr auftrat. Bis 1000 h blieb jedoch keine Probe frei von Rotrost. Als Optimierungsschritt wurde eine Kombination aus Ni-W mit einer Zwischenschicht aus Ni-P abgeschieden, die die Anforderung von 1000 h gegen Rotrost erfüllen konnte. Diese Kombinationsschichten erwiesen sich allerdings bei den Tribokorrosionsuntersuchungen als weniger beständig als die reinen Nickel-Wolfram und Nickel-Phosphor-Schichten, weshalb die Abscheidung einer Kombination der beiden Schichten einer zusätzlichen Optimierung bedarf. Des Weiteren scheint aufgrund der Ergebnisse eine Optimierung der Nickel-Wolfram-Schichten möglich, sodass diese auch als Einzelschicht die Anforderung des neutralen Salzsprühnebels erfüllen können. Die Forschungsfrage kann im Labormaßstab, mit Einschränkung der Beständigkeit in der Salzsprühnebelprüfung, als gelöst betrachtet werden. Nickel-Wolfram-Schichten können den Lagerstahl 100Cr6 vor tribokorrosiver Belastung in künstlichem Meerwasser schützen. Der entwickelte Elektrolyt und die gewählten Prozessparameter sind geeignet die Schichten abzuschleifen. In Bezug auf die Übertragung der Nickel-Wolfram-Schichten auf reale Wälzlager sollte der Fokus der weiteren Entwicklung auf die Reduktion der Zugeigenspannung gelegt werden, um die Beständigkeit der Schichten bei zyklischer Belastung zu verbessern. Einige Tests mit Pulsstrom haben gezeigt, dass die inneren Spannungen gesenkt werden können. Aufgrund des hohen experimentellen Aufwands konnte dies allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr umfänglich untersucht werden. Weiterhin könnten geringe Eigenspannungen über Kugelstrahlen erzeugt werden, wofür jedoch die Kompetenz und die Ausstattung fehlten. In der beantragten Fortsetzung des POSEIDON Projekts ist die Untersuchung des Kugelstrahlens geplant.

Durch geeignete Wahl der Prozessparameter und der Elektrolytzusammensetzung lassen sich **Nickel-Zinn-Schichten** ohne makroskopisch erkennbare Risse und Poren abscheiden. Die geforderte Härte wurde mit Werten von bis zu 900 HV deutlich übertroffen. Jedoch sind die Schichten sehr spröde, was hinsichtlich einer Übertragung auf Wälzlagerungen kritisch zu prüfen sein wird, da zyklische Belastungen bei spröden Schichten früher zu Ermüdung führen können als dies bei duktilen Materialien der Fall ist. In den durchgeführten Tribokorrosionsuntersuchungen wurden bei den optimalen Nickel-Zinn-Schichten trotz der spröden Schichten keine Risse aufgrund der mechanischen Belastung beobachtet. Von allen untersuchten Legierungen zeigten die Nickel-Zinn-Schichten die beste Korrosionsbeständigkeit unter tribokorrosiver Belastung, mit sehr niedrigen Stromdichten über den gesamten anodischen Teil der Polarisation. Einzelne Schichten wurden durch die Tests vollständig zerstört, was das schmale Fenster der optimalen Beschichtungsparame-

ter bei den Nickel-Zinn-Schichten verdeutlicht. Die gute Beständigkeit bei den Tribokorrosionsuntersuchungen mit sehr niedrigen Verschleißtiefen ist auf die hohe Härte und das hervorragende Passivierungs- und Repassivierungsverhalten zurückzuführen. Im neutralen Salzsprühnebel konnte keine der untersuchten Proben 1000 h ohne Rotrost bestehen. Bei geeigneter Parameterwahl trat die Korrosion jedoch nur an einzelnen Stellen auf, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich um kein systematisches Verhalten der Nickel-Zinn-Schichten handelt. Die Forschungsfrage kann demzufolge mit Einschränkung der Salzsprühnebelprüfung positiv beantwortet werden. Kritisch zu sehen ist die Sprödigkeit der Schichten, die zwar in den durchgeführten Tribokorrosionsuntersuchungen zu keinem Versagen geführt hat, unter realen Wälzbelastungen jedoch detailliert untersucht werden muss.

Die entwickelten **Nickel-Wolfram-** und **Nickel-Zinn-Schichten** können dem in dieser Arbeit gestellten tribokorrosiven Beanspruchungskollektiv sehr gut standhalten. Mit Einschränkung der Beständigkeit in neutraler Salzsprühnebelprüfung erfüllen beide Schichtsysteme alle weiteren Anforderungen. Das Verhalten im NSS kann durch eine Kombination mit **Nickel-Phosphor-Schichten** verbessert werden, wie dies bereits mit Nickel-Wolfram getestet wurde. Insgesamt wird Nickel-Wolfram hinsichtlich der Forschungsfrage besser bewertet, da die spröden Nickel-Zinn-Schichten für den Einsatz bei Wälzlagerungen als kritisch gesehen werden. Mit Einschränkungen haben auch die **Nickel-Phosphor-Schichten** ein gutes Verhalten gezeigt. Sie sind jedoch als Einzelschicht nicht ausreichend beständig, um die Forschungsfrage positiv zu beantworten. **Nickel**, **Nickel-Chrom** und **Nickel-Kupfer** sind hinsichtlich der Zielsetzung zum aktuellen Stand ungeeignet.

---

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Nutzung der Meeresenergie kann einen wichtigen Beitrag zur Energiewende leisten. Obwohl ein großes technisches Potential vorliegt, ist noch ein weiter Weg zur wirtschaftlichen Umsetzung entsprechender Anlagen zu beschreiten. Dies liegt vor allem an den aktuell noch sehr hohen Erzeugungskosten, die die Kosten anderer Technologien deutlich übersteigen. Ein zentraler Ansatzpunkt, Meeresenergieanlagen effizienter und damit günstiger zu gestalten, ist der Verzicht auf gekapselte Wälzlagerungen, durch die Reibungsverluste von bis zu 30 % entstehen. Ohne die hermetische Abdichtung sind die üblicherweise eingesetzten Wälzlagerstähle wie 100Cr6 allerdings dem korrosiven Meerwasser ausgesetzt. Da die Lager direkt mit dem Medium umspült werden, können keine Schmierstoffe eingesetzt werden. Daraus ergibt sich ein neues tribokorrosives Belastungskollektiv, das höchste Anforderungen an die Materialoberfläche stellt.

In dieser Arbeit wurde der Ansatz verfolgt, den unbeständigen Wälzlagerstahl 100Cr6 mit galvanisch abgeschiedenen Schichtsystemen zu schützen, da diese wirtschaftlicher sind als der Einsatz von hochbeständigen Vollmaterialien. Abgeleitet aus der Tatsache, dass bisher keine galvanisch abgeschiedenen Schichtsysteme bekannt sind, die Wälzlagerungen vor dem dargestellten tribokorrosiven Beanspruchungskollektiv schützen können, wurde die Forschungsfrage dieser Arbeit aufgestellt. *Es sollte untersucht werden, mit welchem galvanischen abgeschiedenen Schichtsystem der unbeständige Lagerstahl 100Cr6 vor starker tribokorrosiver Belastung in künstlichem Meerwasser geschützt werden kann und mit welchem Verfahren diese Schichten abgeschieden werden können.* Ziel dieser Arbeit war es, solche Schichten und die entsprechenden Beschichtungsverfahren im Labormaßstab zu entwickeln, um eine Grundlage für eine spätere Hochskalierung auf reale Wälzlager zu schaffen. Zur Bearbeitung der Problemstellung wurde als Vorgehensweise das hypothetisch deduktive Modell von Popper gewählt, das in den Kontext des Forschungsprozesses nach Ullrich eingeordnet wurde.

Für ein besseres Verständnis der Tribokorrosion und damit des vorliegenden Beanspruchungskollektivs wurden zunächst die Einzeldisziplinen Tribologie und Korrosion analysiert. Anschließend wurde herausgearbeitet, wie sich Verschleiß und Korrosion gegenseitig beeinflussen. Dabei gehen die Schädigungen, die durch tribokorrosive Belastungen verursacht werden, über eine einfache Ad-



dition der beiden Einzelbelastungen hinaus. Die Eignung der entwickelten Schichten konnte daher nicht in getrennten Korrosions- und Verschleißmessungen untersucht werden.

Abgeleitet aus den Grundlagen zur Tribokorrosion wurden zunächst Anforderungen hinsichtlich der Korrosions- und Verschleißbeständigkeit definiert, die die Schichtsysteme erfüllen mussten, um der tribokorrosiven Belastung standhalten zu können. Dabei wurde definiert, dass der zu entwickelnde Schichtwerkstoff korrosionsbeständig sein muss, ohne Fehlstellen wie Risse und Poren abgeschieden werden soll und ein gutes Passivierungsverhalten aufweisen muss. Bezüglich der Verschleißbeständigkeit wurde eine Härte von mindestens 600 HV vorgegeben. Aus der Literatur stellten sich anhand dieser Anforderungskriterien vor allem Nickel-Legierungsschichten als potentiell geeignet dar, da die Eigenschaftsprofile von Reinschichten und anderen Legierungsschichten nicht ausreichend waren. In dieser Arbeit wurden die Schichtsysteme **Nickel**, **Nickel-Phosphor**, **Nickel-Chrom**, **Nickel-Kupfer**, **Nickel-Wolfram** und **Nickel-Zinn** untersucht. **Nickel** und **Nickel-Phosphor** dienten dabei als Referenz, um die Ergebnisse der anderen, relativ unbekanntem Schichtsysteme besser einordnen zu können.

Bevor der Stand der Technik der Schichtsysteme analysiert wurde, sollten zunächst einige Grundlagen zur galvanischen Legierungsabscheidung aufbereitet werden. Neben den wichtigen Mechanismen der Potentialbildung wurden auf die verschiedenen Legierungsabscheidungstypen nach Brenner und den Einfluss der Verfahrensparameter auf die Legierungszusammensetzung eingegangen. Lediglich der *reguläre Typ* folgt der Theorie, dass die Abscheidung des edleren Metalls durch Senkung der Polarisation begünstigt wird. Die anderen Typen folgen bei der Abscheidung weniger klaren Gesetzmäßigkeiten, was einen großen Untersuchungsaufwand erforderte. Mit dem theoretischen Wissen konnten im weiteren Verlauf der Arbeit die Schichteigenschaften durch gezielte Wahl der Beschichtungsparameter und der Elektrolytzusammensetzung beeinflusst und Beobachtungen besser eingeordnet werden.

Anschließend wurde der Stand der Wissenschaft und Technik der sechs Schichtsysteme hinsichtlich ihrer Eigenschaften und der dazugehörigen Abscheidungsverfahren besprochen. **Nickel** ist ein bestens bekanntes System, das in der Oberflächentechnik aufgrund seiner guten Korrosionsbeständigkeit weit verbreitet ist. Obwohl die Schichten im Grunde zu weich sind, wurde **Nickel** in dieser Arbeit als Referenzsystem ausgewählt, um den Einfluss der Legierungselemente besser beurteilen zu können. Neben **Nickel** wurde mit chemisch abgeschiedenem **Nickel-Phosphor** ein weiteres industriell umgesetztes Schichtsystem ausgewählt, das aufgrund seiner sehr guten Korrosionsbeständig-

---

keit und der im Vergleich zu **Nickel** besseren Verschleißbeständigkeit die Anforderungen erfüllen könnte. Dabei ist problematisch, dass für eine gute Korrosionsbeständigkeit hohe Phosphor-Anteile und für eine gute Verschleißbeständigkeit eher niedrige Phosphor-Anteile in der Schicht notwendig sind.

In der Literatur werden metallurgisch hergestellte **Nickel-Chrom-Legierungen** als äußerst korrosionsbeständig beschrieben. Die galvanische Abscheidung von **Nickel-Chrom-Schichten** hat jedoch noch Mängel hinsichtlich der Bildung von Spannungsrissen, die für einen Einsatz unter tribokorrosiver Belastung überwunden werden müssten. Nach dem Vorbild metallurgisch hergestellter meerwasserbeständiger **Nickel-Kupfer-Legierungen** (Monel) besteht seit langem die Bestrebung, auch diese Werkstoffe galvanisch abzuscheiden. In der Literatur finden sich **Nickel-Kupfer-Schichten**, die mit bis zu 600 HV abgeschieden wurden und damit deutlich härter sind als ihre metallurgisch hergestellte Variante. **Nickel-Wolfram-Schichten** werden in der Literatur unter anderem als Hartchrom-Ersatz mit einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit genannt. In einer Vielzahl von Quellen finden sich jedoch Aussagen zu sehr hohen Eigenspannungen und damit einhergehenden Spannungsrissen, die sich wiederum sehr negativ auf die Korrosionsbeständigkeit auswirken. Galvanisch abgeschiedene **Nickel-Zinn-Schichten** besitzen eine sehr hohe Chemikalien- und Korrosionsbeständigkeit, sind aufgrund der Bildung einer intermetallischen Phase jedoch sehr spröde, weshalb die Eignung erst unter der tatsächlichen Belastung überprüft werden konnte. Zu keinem der Schichtsysteme konnten Untersuchungen zur Tribokorrosionsbeständigkeit bei einem vergleichbaren Beanspruchungskollektiv gefunden werden. Darüber hinaus erfüllte keines der genannten Schichtsysteme die definierten Anforderungen, sodass sich die Notwendigkeit ergab, gezielt Schicht- und Verfahrensentwicklungen durchzuführen.

Aufbauend auf dem Stand der Wissenschaft und Technik wurden daher die Schichtsysteme für die vorliegende tribokorrosive Belastung entwickelt und charakterisiert. In einer Vielzahl von Screeningversuchen wurden zunächst Elektrolyte ermittelt, aus denen eine grundsätzliche Abscheidung der Schichtsysteme möglich war. Die eigentliche Entwicklung wurde anschließend mit komplexen Profilkörpern durchgeführt, die zu einem frühen Entwicklungszeitpunkt bereits industriennahe Bauteilgeometrien abbildeten. Für den Entwicklungsprozess wurde eine iterative Vorgehensweise gewählt. Nach jeder Versuchsreihe wurden die Schichten charakterisiert, ausgewertet und weitere Optimierungsschritte daraus abgeleitet. Bei der Auswertung wurden die Schichtdicke, die Härte, die Legierungszusammensetzung und vor allem die Tribokorrosionsbeständigkeit mit einem speziellen

Prüfstand bestimmt, mit dem die gleichzeitige Korrosions- und Verschleißbelastung abgebildet werden konnte.

Die **Nickel-Schichten**, die aus einem Standard-Elektrolyt bei  $2 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden wurden, zeigten unter tribokorrosiver Belastung starke Schädigungen durch Lochfraß. Darüber hinaus waren die Schichten zu weich. **Nickel-Schichten** sind nicht ausreichend beständig für den vorliegenden Belastungsfall. Die aus einem kommerziellen Elektrolyt abgeschiedenen **Nickel-Phosphor-Schichten** besaßen eine recht gute Beständigkeit bei den Tribokorrosionsuntersuchungen, die allerdings nicht an die Beständigkeit der **Nickel-Wolfram-** und der **Nickel-Zinn-Schichten** heranreichten. Zudem konnte die vorgegebene Härte nicht erreicht werden. Ein Tempern der Schichten war aufgrund des verwendeten Werkstoffs 100Cr6 nicht möglich. Die Abscheidung der **Nickel-Chrom-Schichten** erfolgte aus einem citrathaltigen Elektrolyt bei Stromdichten zwischen  $10 - 40 \text{ A/dm}^2$ . Das in der Literatur beschriebene Problem der Rissbildung konnte durch die vorgenommenen Optimierungen nicht gelöst werden, was bei den Korrosionsuntersuchungen zu den stärksten Schädigungen aller Schichtsysteme führte. Die **Nickel-Kupfer-Schichten** wurden aus einem citrathaltigen Elektrolyt bei Stromdichten zwischen  $1 \text{ bis } 3 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden. Bei Nickel-Anteilen zwischen  $45 \text{ und } 85 \text{ wt.}\%$  versagten alle Schichten bei den Tribokorrosionsuntersuchungen wegen eines starken korrosiven Angriffs auf den Schichtwerkstoff. Mit den gewählten Parametern konnten keine Schichten über  $500 \text{ HV}$  abgeschieden werden. Bei den Entwicklungsarbeiten wurden **Nickel-Wolfram-Schichten** aus einem citrathaltigen Elektrolyt mit Stromdichten zwischen  $0,5 \text{ und } 6 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden. Nachdem zu Beginn die Schichten aufgrund von Spannungsrissen eine geringe Tribokorrosionsbeständigkeit aufwiesen, konnte durch die Optimierung der Elektrolytzusammensetzung, der Zugabe von Netzmitteln und Spannungsminderern sowie der gezielten Einstellung der Verfahrensparameter eine sehr gute Beständigkeit unter tribokorrosiver Belastung erzielt werden. Die in der Literatur genannten hohen inneren Zugspannungen konnten nur geringfügig reduziert werden, jedoch traten nach den Optimierungen unter Belastung keine Risse in den Schichten mehr auf. Die aus pyrophosphathaltigen Elektrolyten abgeschiedenen **Nickel-Zinn-Schichten** besaßen die höchste Korrosionsbeständigkeit von allen untersuchten Schichtsystemen bei ähnlich niedrigen Verschleißtiefen wie die Nickel-Wolfram-Schichten. Die hohe Beständigkeit konnte durch eine gezielte Verbesserung der Elektrolytzusammensetzung und Einstellung der physikalischen Verfahrensparameter erzielt werden.

Ausgehend von den Ergebnissen der im Labormaßstab durchgeführten Tribokorrosionsuntersuchungen kann der unbeständige Wälzlagerstahl 100Cr6 mit den entwickelten **Nickel-Wolfram-**

---

**Schichten** und den erarbeiteten dazugehörigen Abscheidungsverfahren vor tribokorrosiven Belastungen geschützt werden. Einschränkungen bestehen noch hinsichtlich der Beständigkeit in neutraler Salzsprühnebelprüfung, die aber durch eine Kombination mit Nickel-Phosphor-Schichten überwunden werden könnten. Damit kann die in der Zielsetzung formulierte Forschungsfrage - „*Mit welchem galvanisch abgeschiedenen Schichtsystem kann der unbeständige Lagerstahl 100Cr6 vor starker tribokorrosiver Belastung in künstlichem Meerwasser geschützt werden und mit welchem Verfahren lässt sich dieses Schichtsystem abscheiden?*“ – mit Einschränkung positiv beantwortet werden. Darüber hinaus zeigen auch die entwickelten **Nickel-Zinn-Schichten** eine sehr gute Beständigkeit, wobei die Sprödigkeit im Hinblick auf eine Wälzbelastung noch kritisch zu sehen ist. Aufgrund der sehr guten Korrosionsbeständigkeit unter tribokorrosiver Belastung, bieten sich für die **Nickel-Zinn-Schichten** jedoch viele weitere Einsatzgebiete an. Voraussetzung ist ebenfalls die Verbesserung des Verhaltens in neutraler Salzsprühnebelprüfung.

Die bei der Analyse der Literatur als sehr aussichtsreich angesehenen **Nickel-Chrom-** und **Nickel-Kupfer-Schichten** konnten die hohen Erwartungen nicht erfüllen und sind beim aktuellen Entwicklungsstand für den tribokorrosiven Belastungsfall ungeeignet. In jedem Fall konnte nachgewiesen werden, dass durch die Abscheidung von Nickel-Legierungsschichten Schichteigenschaften zu erzielen sind, die mit Nickel als Reinschicht nicht erreichbar sind. Die hohen Eigenspannungen der **Nickel-Wolfram-Schichten** konnten mit den durchgeführten Arbeiten nur in Grenzen reduziert werden, wobei am Ende des Entwicklungsprozesses rissfreie Schichten vorlagen, mit denen dem vorgegebenen tribokorrosiven Beanspruchungskollektiv widerstanden werden konnte. Im Hinblick auf die bei Lagerungen auftretenden Wälzbelastungen besteht ein Ansatzpunkt die Schichten zu optimieren darin, in weiterführenden Arbeiten die Zugeigenspannungen durch den Einsatz von Pulsstrom oder Kugelstrahlen weiter zu verringern, um die Beständigkeit zu verbessern. Die Abscheidung mit Pulsstrom wurde in einigen Versuchen getestet und erwies sich als aussichtsreich. Eine umfängliche Verfolgung dieses Optimierungsansatzes und des Kugelstrahlens konnten aufgrund des jeweilig hohen experimentellen Aufwands im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt werden. Beide Ansätze werden als Inhalt einer weiterführenden Arbeit angesehen, die sich detailliert mit der Weiterentwicklung von Nickel-Wolfram-Schichten auseinandersetzen könnten.

Die Anodentechnik stellte sich im Rahmen der durchgeführten Arbeiten als immer wieder problematisch dar. Bei löslichen Anoden stieg der Gehalt eines der Metalle im Laufe der Zeit kontinuierlich an. Die Verwendung von unlöslichen Anoden hatte häufig zur Folge, dass organische Bestandteile des Elektrolyts oxidiert wurden und Abbauprodukte entstanden, die die Abscheidung negativ

beeinflussten. Gelingt es in weiteren Arbeiten, die Anodentechnik, bspw. durch den Einsatz von Membrananoden, zu verbessern, ist dies ein wichtiger Schritt zur industriellen Umsetzung der galvanischen Abscheidung von Nickel-Legierungsschichten.

Mit den erzielten Ergebnissen konnte die erste Stufe auf dem Weg zu tribokorrosionsbeständigen, galvanischen Wälzlagerbeschichtungen im Labormaßstab erreicht werden. Die nächste Stufe im Anschluss an diese Arbeit sieht vor, die entwickelten Schichten auf Prüfstandslager zu übertragen, um deren Eignung unter dem realen Belastungskollektiv zu überprüfen. Durch eine erfolgreiche Übertragung der entwickelten Schichten auf Wälzlagerungen besteht die Möglichkeit, Meeresenergieanlagen wesentlich effizienter zu gestalten, da der Verzicht auf eine hermetische Kapselung eine deutliche Reduktion von Reibungsverlusten mit sich bringt. Des Weiteren bieten sich für die entwickelten Schichten eine Vielzahl weiterer Einsatzmöglichkeiten, die einen Ersatz für teure, hochbeständige Vollmaterialien ermöglichen würden.

---

## 9 Literaturverzeichnis

- Alves et al. 2010** Alves, Helena & Heubner, Ulrich L. 2010.  
3.05 - Aqueous Corrosion of Nickel and its Alloys.  
In: Cottis, Bob, *et al.* (Hrsg.): *Shreir's Corrosion*.  
Oxford : Elsevier, S. 1879–1915.  
ISBN 978-0-444-52787-5.  
DOI: 10.1016/B978-044452787-5.00092-5
- Argañaraz et al. 2011** Argañaraz, M. P. Quiroga, Ribotta, S. B., Folquer, M. E., Gassa, L. M., Benítez, G., Vela, M. E. & Salvarezza, R. C. 2011.  
Ni–W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance.  
*Electrochimica Acta* **56** (17), S. 5898–5903.  
DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.119
- Arunsunai Kumar et al. 2012** Arunsunai Kumar, K., Paruthimal Kalaignan, G. & Muralidharan, V. S. 2012.  
Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni–W alloy deposits.  
*Applied Surface Science* **259**, S. 231–237.  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.024
- Ashassi-Sorkhabi et al. 2002** Ashassi-Sorkhabi, Habib, Dolati, H., Parvini-Ahmadi, Naghi & Manzoori, Jamshid L. 2002.  
Electroless deposition of Ni–Cu–P alloy and study of the influences of some parameters on the properties of deposits.  
*Applied Surface Science* **185** (3–4), S. 155–160.  
DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00464-0
- Astariz et al. 2015** Astariz, Sharay & Iglesias, Gregório. 2015.  
The economics of wave energy: A review.  
*Renewable and Sustainable Energy Reviews* **45**, S. 397–408.  
DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.061
- Bahaj et al. 2003** Bahaj, AbuBakr S. & Myers, Luke E. 2003.  
Fundamentals applicable to the utilisation of marine current turbines for energy production.  
*Renewable Energy* **28** (14), S. 2205–2211.  
DOI: 10.1016/S0960-1481(03)00103-4
- Bauernhansl 2014** Bauernhansl, Thomas. 2014.  
Energieeffizienz als Wettbewerbsfaktor - Investitionen in die Zukunft.  
In: Fachgemeinschaft für effiziente Energieanwendung e.V. (Hrsg.): *Marktpartnerkongress der Energiewirtschaft 2014 : 4. und 5. November*.  
Berlin.

- Belkaid et al. 2011** Belkaid, Souad, Ladjouzi, Mohamed Arezki & Hamdani, Samir. 2011. Effect of biofilm on naval steel corrosion in natural seawater. *Journal of Solid State Electrochemistry* **15** (3), S. 525–537. DOI: 10.1007/s10008-010-1118-5
- Beltowska-Lehman et al. 1985** Beltowska-Lehman, Ewa & John, Subiah. 1985. Kinetics of electrodeposition of Ni-Sn alloy deposits from an acid chloride bath. *Surface Technology* **15** (3), S. 191–198. DOI: 10.1016/0376-4583(85)90061-5
- Blaabjerg et al. 2014** Blaabjerg, Frede, Liu, Hui & Loh, Poh. 2014. Marine energy generation systems and related monitoring and control. *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine* **17** (2), S. 27–32. DOI: 10.1109/MIM.2014.6810042
- Bömer et al. 2010** Bömer, Jens, Brodersen, Nils, Hunke, Daniel, Schüler, Vivian, Günther, Heinz, Weisse, Ralf, Fischer, Jochen, Schäffer, Martin & Gaßner, Hartmut. 2010. *Nutzung der Meeresenergie in Deutschland: Endbericht im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH*. Berlin, zuletzt geprüft am 7. Juni 2017. Verfügbar: [http://www.ecofys.com/files/files/ecofys\\_2010\\_meeresenergie\\_in\\_deutschland.pdf](http://www.ecofys.com/files/files/ecofys_2010_meeresenergie_in_deutschland.pdf)
- Brenner 1963a** Brenner, Abner. 1963. *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice Volume 2*. New York and London : Academic Press. ISBN 978-1-4831-9807-1
- Brenner 1963b** Brenner, Abner. 1963. *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice Volume 1*. New York and London : Academic Press. ISBN 978-1-4832-2310-0
- Brenner et al. 1947** Brenner, Abner, Burkhead, Polly & Seegmiller, Emma. 1947. Electrodeposition of Tungsten Alloys Containing Iron, Nickel, and Cobalt. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **39** (Research Paper RP1834), S. 351–383
- Brooman 2000a** Brooman, Eric W. 2000. Corrosion performance of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: Chromium—Part I. *Metal Finishing* **98** (7), S. 38–43. DOI: 10.1016/S0026-0576(00)82334-X

- 
- Brooman 2000b** Brooman, Eric W. 2000.  
Corrosion behavior of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: Cadmium. Part I.  
*Metal Finishing* **98** (4), S. 42–50.  
DOI: 10.1016/S0026-0576(00)81602-5
- Brooman 2001** Brooman, Eric W. 2001.  
Corrosion behavior of environmentally acceptable alternatives to nickel coatings.  
*Metal Finishing* **99** (6), S. 100–106.  
DOI: 10.1016/S0026-0576(01)81296-4
- Brooman 2004** Brooman, Eric W. 2004.  
Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: nickel-based candidates.  
*Metal Finishing* **102** (9), S. 75–82.  
DOI: 10.1016/S0026-0576(04)84678-6
- Brugger 1984** Brugger, Robert. 1984.  
*Die galvanische Vernicklung: Glanz- und Halbglanzvernicklung, Korrosionsfragen, Dickvernicklung, Nickelgalvanoplastik und Dispersionsschichten.*  
2., erw. und völlig neu bearbeitete Aufl.  
Saulgau : Eugen G. Leuze.  
Schriftenreihe Galvanotechnik; 12.  
ISBN 3-87480-009-1
- Chalmers 2007** Chalmers, Alan F. 2007.  
*Wege der Wissenschaft: Einführung in die Wissenschaftstheorie.*  
6., verb. Aufl.  
Berlin [u.a.] : Springer.  
ISBN 3540494901
- Chassaing et al. 1987** Chassaing, E., Vu Quang, K. & Wiart, R. 1987.  
Mechanism of copper-nickel alloy electrodeposition.  
*Journal of Applied Electrochemistry* **17** (6), S. 1267–1280
- Cherkaoui et al. 1988** Cherkaoui, Mohamed, Chassaing, E. & Vu Quang, K. 1988.  
Pulse plating of Ni-Cu alloys.  
*Surface and Coatings Technology* **34** (3), S. 243–252.  
DOI: 10.1016/0257-8972(88)90116-8
- Chianpairot et al. 2011** Chianpairot, Amnuaysak, Lothongkum, Gobboon, Schuh, Christopher A. & Boonyongmaneerat, Yuttanant. 2011.  
Corrosion of nanocrystalline Ni–W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt.% NaCl solutions.  
*Corrosion Science* **53** (3), S. 1066–1071.  
DOI: 10.1016/j.corsci.2010.12.001
- Clarke et al. 1971** Clarke, M. & Elbourne, R. G. 1971.  
The peculiarly low passivation potentials of some intermetallic tin compounds.



- Electrochimica Acta* **16** (11), S. 1949–1954.  
DOI: 10.1016/0013-4686(71)85149-6
- Cui et al. 2008** Cui, Xinwei & Chen, Weixing. 2008.  
Saccharin Effects on Direct-Current Electroplating Nanocrystalline Ni–Cu Alloys.  
*Journal of The Electrochemical Society* **155** (9), S. K133-K139.  
DOI: 10.1149/1.2948362
- Cuthbertson et al. 1953** Cuthbertson, J. W., Parkinson, N. & Rooksby, H. P. 1953.  
Electrodeposition of Tin-Nickel Alloy Plate from Chloride-Fluoride Electrolytes.  
*Journal of The Electrochemical Society* **100** (3), S. 107.  
DOI: 10.1149/1.2781091
- Czichos et al. 2010** Czichos, Horst & Habig, Karl-Heinz. 2010.  
*Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik ; mit 123 Tabellen.*  
3., überarb. und erw. Aufl.  
Wiesbaden : Vieweg + Teubner.  
Studium.  
ISBN 978-3-8348-0017-6
- DE 10 2008 061 877 B3 2010** Schmid, Klaus & Wiedemann, Erik, 2010.  
DE 10 2008 061 877 B3.  
*Vorrichtung zur Bestimmung von Prozessbedingungen bei der elektrochemischen Beschichtung eines Profilkörpers und Verfahren.*  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.
- DE 699 17 620 T2 1999** Rodriguez, Danielle, 2001.  
DE 699 17 620 T2.  
*Duktilität verbessernde Additive für Nickel-Wolframlegierungen*
- De Ma et al. 2009** De Ma, Shi, Zhao, Xia, Wang, Hong Ren & Duan, Ji Zhou. 2009.  
Research on the Antifouling Mechanisms of Copper and its Alloys.  
*Advanced Materials Research* **79-82**, S. 2179–2182
- Dearnley et al. 2004** Dearnley, Peter A. & Aldrich-Smith, Giles. 2004.  
Corrosion–wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels.  
*Wear* **256** (5), S. 491–499.  
DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00559-3
- Dengel 1973** Dengel, Dieter. 1973.  
Die wechselseitige Umrechnung von Vickers-und Knoop-Härtewerten im Kleinlastbereich.  
*Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **4** (7), S. 386–389.  
DOI: 10.1002/mawe.19730040708

- 
- Deters 2012** Deters, Ludger. 2012.  
Reibung, Verschleiß und Schmierung.  
In: Steinhilper, Waldemar & Sauer, Bernd (Hrsg.): *Konstruktions-  
onselemente des Maschinenbaus 2*.  
Berlin, Heidelberg : Springer, S. 1–68.  
ISBN 978-3-642-24302-8.  
DOI: 10.1007/978-3-642-24303-5\_1
- Deters et al. 2002** Deters, Ludger, Fischer, Alfons, Santner, Erich & Stolz, Ulrich.  
2002.  
*Arbeitsblatt 7 Tribologie Verschleiß, Reibung: Definitionen, Be-  
griffe, Prüfung*.  
Aachen : Gesellschaft für Tribologie e.V. GfT, zuletzt geprüft  
am 7. Juni 2017.  
Verfügbar: [http://gft-ev.de/wp-  
content/uploads/2014/07/2002\\_AB\\_7\\_Tribologie.pdf](http://gft-ev.de/wp-content/uploads/2014/07/2002_AB_7_Tribologie.pdf)
- DIN EN 10025-2:2004** Deutsches Institut für Normung. 2004.  
*Warmgewalzte Erzeugnisse aus Baustählen - Teil 2: Technische  
Lieferbedingungen für unlegierte Baustähle: Deutsche Fassung  
EN 10025-2:2004*.  
Berlin
- DIN EN ISO 8044:1999** Deutsches Institut für Normung. 1999.  
*Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und  
Definitionen (ISO 8044: 1999)*.  
Berlin
- DIN EN ISO 9227:2006** Deutsches Institut für Normung. 2006.  
*Korrosionsprüfung in künstlichen Atmosphären - Salzsprühne-  
belprüfungen (ISO 9227:2006); Deutsche Fassung EN ISO  
9227:2006*.  
Berlin
- Dos Santos et al. 2007** Dos Santos, L., Lemos Salta, M. & Fonseca, I. 2007.  
The electrochemical behaviour of bronze in synthetic seawater.  
*Journal of Solid State Electrochemistry* **11** (2), S. 259–266.  
DOI: 10.1007/s10008-006-0102-6
- Dvorak et al. 1973** Dvorak, A., Prusek, K. & Vrobel, L. 1973.  
Möglichkeiten zur Messung der Eigenspannung galvanischer  
Überzüge.  
*Metalloberfläche* **27** (8), S. 284–288
- ECHA 2016** European Chemicals Agency. 2016.  
*Candidate List of substances of very high concern for Authorisa-  
tion*, zuletzt geprüft am 14. Oktober 2016.  
Verfügbar: <https://echa.europa.eu/candidate-list-table>
- Efird 2008** Efird, K. Daniel. 2008.  
*The Interrelation of corrosion and fouling of metals in sea wa-  
ter: Dieses Dokument basiert auf einer Veröffentlichung, die von  
K. D. Efird auf der NACE Tagung in Toronto, Kanada 1975*

vorgestellt wurde, zuletzt geprüft am 14. Oktober 2016.

Verfügbar:

<https://www.copper.org/applications/marine/cuni/pdf/EfirdFouling.pdf>

**Elsener et al. 2008**

Elsener, Bernhard, Crobu, Maura, Scorciapino, Mariano & Rossi, Antonella. 2008.

Electroless deposited Ni–P alloys: corrosion resistance mechanism.

*Journal of Applied Electrochemistry* **38** (7), S. 1053–1060.

DOI: 10.1007/s10800-008-9573-8

**EN ISO 4516:2002**

Deutsches Institut für Normung. 2002.

*Metallische und andere anorganische Überzüge - Mikrohärtprüfung nach Vickers und Knoop (ISO 4516:2002) Deutsche Fassung EN ISO 4516:2002.*

Berlin

**Esteban et al. 2012**

Esteban, Miguel & Leary, David. 2012.

Current developments and future prospects of offshore wind and ocean energy: Energy Solutions for a Sustainable World, Special Issue of International Conference of Applied Energy, ICA2010, April 21-23, 2010, Singapore.

*Applied Energy* **90** (1), S. 128–136.

DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.06.011

**Eurostat 2015**

Eurostat. 2015.

*Net electricity generation, 1990–2013 (thousand GWh): Statistics Explained*, zuletzt geprüft am 5. Oktober 2016.

Verfügbar: [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Net\\_electricity\\_generation,\\_1990%E2%80%932013\\_\(thousand\\_GWh\)\\_YB15-de.png](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Net_electricity_generation,_1990%E2%80%932013_(thousand_GWh)_YB15-de.png)

[http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Net\\_electricity\\_generation,\\_1990%E2%80%932013\\_\(thousand\\_GWh\)\\_YB15-de.png](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Net_electricity_generation,_1990%E2%80%932013_(thousand_GWh)_YB15-de.png)

**Fink et al. 1931**

Fink, Colin G. & Jones, Frank L. 1931.

The Electrodeposition of Tungsten from Aqueous Solutions.

*Transactions of The Electrochemical Society* **59** (1), S. 461.

DOI: 10.1149/1.3497829

**Fritz 2002**

Fritz, Thomas Michael. 2002.

*Charakterisierung galvanisch abgeschiedener Nickel- und Nickel-Wolfram-Schichten für mikrotechnische Anwendungen.*

Aachen, Dissertation

**Gaida et al. 1996**

Gaida, Bernhard & Assmann, Kurt. 1996.

*Technologie der Galvanotechnik.*

1. Aufl.

Saulgau/Württ : Leuze.

Lehrbuchreihe Galvanotechnik.

ISBN 3874801144

**Gamburg et al. 2011**

Gamburg, Yuliy D. & Zangari, Giovanni. 2011.

*Theory and practice of metal electrodeposition.*

- 
- New York : Springer.  
ISBN 978-1-4419-9668-8
- Gao et al. 2004** Gao, Yan, Zheng, Zhi Jun, Zhu, Min & Luo, Cheng Ping. 2004. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni–P and Ni–W–P alloys with various structures. *Materials Science and Engineering: A* **381** (1–2), S. 98–103. DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.077
- Ghosh et al. 2000** Ghosh, Sunil Kumar., Grover, A. K., Dey, Gautum Kumar & Totlani, M. K. 2000. Nanocrystalline Ni–Cu alloy plating by pulse electrolysis. *Surface and Coatings Technology* **126** (1), S. 48–63. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00520-X
- Ghosh et al. 2005** Ghosh, Sunil Kumar., Grover, A. K., Dey, Gautam Kumar & Suri, Ashok Kumar. 2005. Synthesis of Corrosion-resistant Nanocrystalline Nickle-copper Alloy Coatings by Pulse-plating Technique. *Defence Science Journal; Vol 55, No 1 (2005): Naval Materials Science and Technology*
- Giga et al. 2006** Giga, Akihito, Kimoto, Yoshihisa, Takigawa, Yorinobu & Higashi, Kenji. 2006. Demonstration of an inverse Hall–Petch relationship in electro-deposited nanocrystalline Ni–W alloys through tensile testing. *Scripta Materialia* **55** (2), S. 143–146. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.03.047
- Graßl et al. 2003** Graßl, Hartmut, Kokott, Juliane, Kulesa, Margareta & Luther, Joachim. 2003. *Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit*. Berlin : Springer. Welt im Wandel. ISBN 3-540-40160-1
- Green et al. 1998** Green, Todd A., Russell, Andrea E. & Roy, Sudipta. 1998. The Development of a Stable Citrate Electrolyte for the Electrodeposition of Copper-Nickel Alloys. *Journal of The Electrochemical Society* **145** (3), S. 875–881. DOI: 10.1149/1.1838360
- Grote et al. 2005** Grote, Karl-Heinrich, Feldhusen, J. & Dubbel, Heinrich. 2005. *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*. 21., neubearbeitete und erw. Aufl. Berlin, New York : Springer. ISBN 3540221425
- Groysman 2010** Groysman, Alec. 2010. *Corrosion for everybody*. Dordrecht, New York : Springer. ISBN 978-90-481-3476-2

- Grünwald et al. 2004** Grünwald, Ernest, Varhelyi, Csaba & Varhelyi, Csaba jun. 2004.  
Komplexverbindungen in der Galvanotechnik - Teil 1.  
*Galvanotechnik* **95** (2), S. 324–334
- Hansal et al. 2014** Hansal, Wolfgang E. G., Sandaluche, Gabriela, Hansal, Selma, Grman, V., Lampke, Thomas & Puegner, M. 2014.  
Pulse-Plating nickelbasierter Legierungen.  
*Galvanotechnik* (3), S. 482–498
- Hays 2007** Hays, George F. 2007.  
*Now is the Time* : World Corrosion Organization, zuletzt geprüft am 7. Juni 2017.  
Verfügbar: [http://corrosion.org/wco\\_media/nowisthetime.pdf](http://corrosion.org/wco_media/nowisthetime.pdf)
- Heitz 1994** Heitz, E. 1994.  
Mikrobielle Werkstoffzerstörung - Grundlagen: Grundvorgänge der Korrosion.  
*Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* **45** (1), S. 17–20.  
DOI: 10.1002/maco.19940450107
- Huang et al. 2009** Huang, Ching An, Lin, Che Kuan & Chen, Chao Yu. 2009.  
Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath.  
*Surface and Coatings Technology* **203** (24), S. 3686–3691.  
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.05.047
- Huth 2011** Huth, Stefan. 2011.  
10 - Metallic materials for tribocorrosion systems.  
In: Landolt, Dieter & Mischler, Stefano (Hrsg.): *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings : Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*.  
Sawston, Cambridge : Woodhead Publishing, S. 265–295.  
ISBN 978-1-84569-966-6
- IHA 2015** International hydropower association.  
*2015 Hydropower Status Report*.  
London : International Hydropower Association Limited, zuletzt geprüft am 11. Oktober 2017.  
Verfügbar:  
<https://www.hydropower.org/sites/default/files/publications-docs/2015%20Hydropower%20Status%20Report%20double%20pages.pdf>
- Ilschner et al. 2010** Ilschner, Bernhard & Singer, Robert F. 2010.  
Korrosion und Korrosionsschutz: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik*.  
Berlin, Heidelberg : Springer, S. 179–208.  
ISBN 978-3-642-01733-9

- 
- Jalota 2001** Jalota, Satish K. 2001.  
Tin-nickel alloy plating.  
*Metal Finishing* **99** (Supplement 1), S. 320–323.  
DOI: 10.1016/S0026-0576(01)85292-2
- Jelinek 1997** Jelinek, Thomas W. 1997.  
*Praktische Galvanotechnik: Ein Lehr- und Handbuch ; mit 93 Tabellen im Text, einem speziellen Tabellenteil.*  
5., erw. und neue überarb. Aufl.  
Saulgau/Württ. : Leuze.  
Lehrbuchreihe Galvanotechnik.  
ISBN 387480108x
- Jellesen et al. 2005** Jellesen, Morten Stendahl & Møller, Per. 2005.  
The electrochemical deposition of tin-nickel alloys and the corrosion properties of the coating.  
*Plating and surface finishing* **92** (10), S. 36–41
- Jiménez et al. 2008** Jiménez, Humberto, Gil, Linda, Staia, Mariana H. & Puchi-Cabrera, Eli Saúl. 2008.  
Effect of deposition parameters on adhesion, hardness and wear resistance of Sn–Ni electrolytic coatings.  
*Surface and Coatings Technology* **202** (10), S. 2072–2079.  
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.071
- Kanani 2000** Kanani, Nasser. 2000.  
*Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren, Praxis.*  
München : Hanser.  
ISBN 3-446-21024-5
- Kanani 2007** Kanani, Nasser. 2007.  
*Chemische Vernicklung: Nickel-Phosphor-Schichten ; Herstellung - Eigenschaften - Anwendungen ; mit 120 Tabellen.*  
1. Aufl.  
Bad Saulgau : Leuze.  
Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung; 39.  
ISBN 9783874802291
- Kornwachs 2012** Kornwachs, Klaus. 2012.  
*Strukturen technologischen Wissens: Analytische Studien zu einer Wissenschaftstheorie der Technik.*  
Berlin : edition sigma.  
ISBN 3836035855
- Lačnjevac et al. 2012** Lačnjevac, Uroš, Jović, Borka M. & Jović, Vladimir D. 2012.  
Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath.  
*Journal of The Electrochemical Society* **159** (5), S. D310.  
DOI: 10.1149/2.042205JES
- Lampke et al. 2007** Lampke, Thomas, Steinhäuser, Siegfried, Richter, D. & Wielage, Bernhard. 2007.  
Theoretische und praktische Betrachtungen zur Abscheidung

verschiedener Schichttypen am Beispiel von galvanisch Nickel.  
*Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **38** (1), S. 23–31, zuletzt geprüft am 14. Mai 2014.  
DOI: 10.1002/mawe.200600073

**Landolt et al. 2001**

Landolt, Dieter, Mischler, Stefano & Stemp, M. 2001.  
Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal.  
*Electrochimica Acta* **46** (24-25), S. 3913–3929.  
DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00679-X

**Lee 2013**

Lee, Hung Bin. 2013.  
Synergy Between Corrosion and Wear of Electrodeposited Ni–W Coating.  
*Tribology Letters* **50** (3), S. 407–419.  
DOI: 10.1007/s11249-013-0134-x

**Lee et al. 2011**

Lee, Hung Bin, Wu, Dong Sing, Lee, Chun Ying & Lin, Chao Sung. 2011.  
Synergy between corrosion and wear of electrodeposited Ni–P coating in NaCl solution.  
*Tribology International* **44** (12), S. 1603–1609.  
DOI: 10.1016/j.triboint.2011.04.011

**Lima-Neto et al. 2010**

Lima-Neto, Pedro de, Correia, Adriana N., Santana, Renato A. C., Colares, Regilany P., Barros, Eduardo B., Casciano, Paulo N. S. & Vaz, Gustavo L. 2010.  
Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni–W coatings.  
*Electrochimica Acta* **55** (6), S. 2078–2086.  
DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.037

**Lin et al. 1992**

Lin, Kwang-Lung, Hsu, Chan-Jung, Hsu, I-M & Chang, Jieh-Ting. 1992.  
Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating.  
*Journal of Materials Engineering and Performance* **1** (3), S. 359–361.  
DOI: 10.1007/BF02652390

**McCafferty 2010**

McCafferty, Edward. 2010.  
*Introduction to corrosion science*.  
New York : Springer.  
ISBN 978-1-4419-0454-6

**Mildenberger et al. 1998**

Mildenberger, R., Venskutonis, A., Aubertin, F., Breme, J. & Schwitzgebel, G. 1998.  
Electrochemically Deposited Ni-Sn Alloys: A <sup>119</sup>Sn Mössbauer Study.  
*Hyperfine Interactions* **112** (1), S. 151–154.  
DOI: 10.1023/A:1011065400749

**Mizushima et al. 2006**

Mizushima, Io, Tang, Peter T., Hansen, Hans N. & Somers, Marcel A. J. 2006.  
Residual stress in Ni–W electrodeposits.

---

*Charge Transfer at Electrochemical Interfaces "Two Hundred Years of Electrolisis" Selection of Papers from the Theodor Grotthuss Electrochemistry Conference* **51** (27), S. 6128–6134.  
DOI: 10.1016/j.electacta.2005.11.053

- MTV 2015a** MTV Metallveredelung GmbH & Co. KG. 2015.  
*Datenblatt - MProtect.*  
Solingen : MTV Metallveredelung GmbH & Co. KG, zuletzt geprüft am 13. Februar 2016.  
Verfügbar: [https://www.mtv-gmbh.com/wp-content/uploads/2015/08/MProtect\\_D.pdf](https://www.mtv-gmbh.com/wp-content/uploads/2015/08/MProtect_D.pdf)
- MTV 2015b** MTV Metallveredelung GmbH & Co. KG. 2015.  
*Datenblatt - NiL35.*  
Solingen : MTV Metallveredelung GmbH & Co. KG, zuletzt geprüft am 20. Juni 2016.  
Verfügbar: [https://www.mtv-gmbh.com/wp-content/uploads/2016/02/NiL35\\_D.pdf](https://www.mtv-gmbh.com/wp-content/uploads/2016/02/NiL35_D.pdf)
- Mueller et al. 2005** Mueller, Markus A. & Baker, Nick J. 2005.  
Direct drive electrical power take-off for offshore marine energy converters.  
*Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy* **219** (3), S. 223–234.  
DOI: 10.1243/095765005X7574
- Nohse et al. 1981** Nohse, Walter & Benninghoff, Hanns. 1981.  
*Tabellenbuch Galvanotechnik.*  
5. Aufl.  
Saulgau (Württ.) : Leuze.  
Galvanotechnik.  
ISBN 3-87480-002-4
- Nowak 1991** Nowak, Welville B. 1991.  
Thin metallic films for corrosion control.  
In: McGuire, G. E., McIntyre, D. C., & Hofmann, S. (Hrsg.):  
*Metallurgical Coatings and Thin Films 1991.*  
Oxford : Elsevier, S. 71–77.  
ISBN 978-0-444-89455-7
- Oriňáková et al. 2006** Oriňáková, Renáta, Turoňová, Andrea, Kladeková, Daniela, Gálová, Miriam & Smith, Roger. 2006.  
Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys.  
*Journal of Applied Electrochemistry* **36** (9), S. 957–972.  
DOI: 10.1007/s10800-006-9162-7
- Pellicer et al. 2011** Pellicer, Eva, Varea, Aïda, Pané, Salvador, Sivaraman, Kartik M., Nelson, Bradley. J., Suriñach, Santiago, Baró, María D. & Sort, Jordi. 2011.  
A comparison between fine-grained and nanocrystalline electro-deposited Cu–Ni films. Insights on mechanical and corrosion



performance.

*Surface and Coatings Technology* **205** (23–24), S. 5285–5293.  
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.05.047

**Perakh 1976**

Perakh, Mark. 1976.

Dilatometric determination of spontaneous macrostress in deposits I. General consideration; equipment.

*Surface Technology* **4** (6), S. 527–537, zuletzt geprüft am 12. April 2013.

DOI: 10.1016/0376-4583(76)90047-9

**Popper 2002**

Popper, Karl. 2002.

Logik der Forschung.

In: Zoglauer, Thomas (Hrsg.): *Technikphilosophie*.

Freiburg : Karl Alber, S. 87–102.

ISBN 9783495480106

**Powell et al. 2011**

Powell, Carol & Webster, Peter. 2011.

*Copper Alloys for Marine Environments*.

Hemel Hempstead, UK : Copper Development Association, zuletzt geprüft am 7. Juni 2017.

Verfügbar: <https://www.copper.org/applications/marine/cuni/pdf/pub206.pdf>

**Princeton Applied Research 2016** Princeton Applied Research. 2016.

*Application Note CORR-1 - Basics of Corrosion Measurement*.  
Oak Ridge, zuletzt geprüft am 18. Juni 2016.

Verfügbar:

<http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>

**Rabizadeh et al. 2011**

Rabizadeh, Taher & Allahkaram, Saeed Reza. 2011.

Corrosion resistance enhancement of Ni–P electroless coatings by incorporation of nano-SiO<sub>2</sub> particles.

*Materials & Design* **32** (1), S. 133–138.

DOI: 10.1016/j.matdes.2010.06.021

**Raub 1980**

Raub, Ernst. 1980.

Die Grundlagen der galvanischen Abscheidung von Legierungen.

*Galvanotechnik* **71** (4), S. 326–334

**Refaey et al. 2006**

Refaey, Saeed A. M., Taha, Fouad & Hasanin, Tamer H. A. 2006.

Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn–Ni alloy in NaCl solutions.

*Electrochimica Acta* **51** (14), S. 2942–2948.

DOI: 10.1016/j.electacta.2005.09.033

**REN21 2015**

REN21. 2015.

*Renewables 2015 Global Status Report*.

Paris, zuletzt geprüft am 22. Januar 2016.

Verfügbar: <http://www.ren21.net/wp->

---

content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015\_Onlinebook\_low1.pdf

- Riedel 1989** Riedel, Wolfgang. 1989.  
*Funktionelle chemische Vernicklung.*  
Saulgau/Württ : E.G. Leuze.  
Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung; 20.  
ISBN 3-87480-044-X
- Rode et al. 2005** Rode, Sabine, Henninot, Christophe & Matlosz, Michael. 2005.  
Complexation Chemistry in Nickel and Copper-Nickel Alloy  
Plating from Citrate Baths.  
*Journal of The Electrochemical Society* **152** (4), S. C248-C254.  
DOI: 10.1149/1.1869980
- Röhrig 2008** Röhrig, Klaus. 2008.  
*Guss aus hochkorrosionsbeständigen Nickel-Basislegierungen.*  
Erkrath, zuletzt geprüft am 7. März 2013.  
Verfügbar:  
[http://www.kug.bdguss.de/fileadmin/content/Publikationen-Normen-Richtlinien/Guss\\_aus\\_hoch\\_korr.best.\\_Nickelleg.pdf](http://www.kug.bdguss.de/fileadmin/content/Publikationen-Normen-Richtlinien/Guss_aus_hoch_korr.best._Nickelleg.pdf)
- Romankiewicz et al. 2007** Romankiewicz, Katja, Schmid, Klaus & Metzner, Martin. 2007.  
Eigenspannungen als wichtige Kenngröße in der Oberflächen-  
technik.  
*Galvanotechnik* **98** (10), S. 2366–2376
- Roos et al. 2002** Roos, Eberhard & Maile, Karl. 2002.  
*Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prü-  
fung.*  
Berlin [u.a.] : Springer.  
Engineering online library.  
ISBN 3540435999
- Roy 2013** Roy, Manish. 2013.  
*Surface engineering for enhanced wear performance.*  
Vienna, London : Springer.  
ISBN 978-3-7091-0100-1
- Sahoo et al. 2011** Sahoo, Prasanta & Das, Suman Kalyan. 2011.  
Tribology of electroless nickel coatings – A review.  
*Materials & Design* **32** (4), S. 1760–1775.  
DOI: 10.1016/j.matdes.2010.11.013
- Santos et al. 2007** Santos, Claudia Beatriz dos, Holeczek, Harald, Romankiewicz,  
Katja & Zoppas Ferreira, Jane. 2007.  
Modell der Oberflächenveränderung beim Tribokorrosionstest  
unter potentiostatischen und potentiodynamischen Bedingungen.  
*Galvanotechnik* **98** (12), S. 2945–2951
- Schaeffler 2016** Schaeffler Technologies GmbH & Co. KG. 2016.  
*Abschlussbericht zum BMWi-Projekt "POSEIDON" im Rahmen  
des 5. Energieforschungsprogramms des BMWi mit dem Titel*

*"Energieeffizienz durch Standzeiterhöhung von Lagern unter tribokorrosiven Betriebsbedingungen.*

Herzogenaurach

**Schmid 2011**

Schmid, Klaus. 2011.

Elektrolytprüfstand - die Hullzelle geht in die dritte Dimension: Teil 2: Praktischer Einsatz am Beispiel der Nickellegierungsabscheidung von Ni-Co und Ni-Fe.

*Galvanotechnik* (3), S. 503–513

**Schmid et al. 2009**

Schmid, Klaus, Wiedemann, Erik & Schwanzer, Peter. 2009.

Elektrolytprüfstand - die Hullzelle geht in die dritte Dimension Teil 1: Einführung und Systemaufbau.

*Galvanotechnik* **100** (11), S. 2491–2498

**Schwanzer et al. 2016**

Schwanzer, Peter, Kölle, Stefan, Feige, Katja & Bauernhansl, Thomas. 2016.

Beschichtung für extreme Einsatzbedingungen: Teil 2: Technik zur vollflächigen Beschichtung von Lagerringen.

*WOMag* (4), S. 18–22

**Sheibani Aghdam et al. 2015**

Sheibani Aghdam, A., Allahkaram, S. R. & Mahdavi, S. 2015.

Corrosion and tribological behavior of Ni–Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)–Ni (II) bath.

*Surface and Coatings Technology* **281**, S. 144–149.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.006

**Sommer et al. 2010**

Sommer, Karl, Heinz, Rudolf & Schöfer, Jörg. 2010.

*Verschleiß metallischer Werkstoffe: Erscheinungsformen sicher beurteilen.*

Wiesbaden : Vieweg+Teubner.

ISBN 978-3-8351-0126-5

**Sriraman et al. 2006**

Sriraman, K. R., Ganesh Sundara Raman, S. & Seshadri, S. K. 2006.

Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys.

*Materials Science and Engineering: A* **418** (1–2), S. 303–311.

DOI: 10.1016/j.msea.2005.11.046

**Sriraman et al. 2007**

Sriraman, K. R., Ganesh Sundara Raman, S. & Seshadri, S. K. 2007.

Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys.

*Materials Science and Engineering: A* **460-461**, S. 39–45.

DOI: 10.1016/j.msea.2007.02.055

**Srivastava et al. 1979**

Srivastava, Ram D. & Nigam, Sudhir K. 1979.

Theories of alloy deposition: A brief survey.

*Surface Technology* **8** (5), S. 371–384.

DOI: 10.1016/0376-4583(79)90001-3

- 
- Strauch 1987** Strauch, Alexander. 1987.  
*Galvanotechnisches Fachwissen*.  
2., überarbeitete Auflage.  
Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- Survilienė et al. 2012** Survilienė, S., Češūnienė, A., Jasulaitienė, V. & Jurevičiūtė, I. 2012.  
The use of XPS for study of the surface layers of CrNi alloys electrodeposited from the Cr(III) + Ni(II) bath.  
*Applied Surface Science* **258** (24), S. 9902–9906.  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.06.048
- Tikana et al. 2003** Tikana, Ladji, Dago, L. G. & Heßing, Christian. 2003.  
Tribokorrosionsverhalten von mehrphasigen Bronzen.  
*Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **34** (5), S. 509–513.  
DOI: 10.1002/mawe.200390101
- Truran 2013** Truran, Peter. 2013.  
*Practical applications of the philosophy of science: Thinking about research*.  
Cham, New York : Springer.  
SpringerBriefs in philosophy.  
ISBN 978-3-319-00452-5
- Uihlein et al. 2016** Uihlein, Andreas & Magagna, Davide. 2016.  
Wave and tidal current energy – A review of the current state of research beyond technology.  
*Renewable and Sustainable Energy Reviews* **58**, S. 1070–1081.  
DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.284
- Ulrich et al. 1976** Ulrich, Peter & Hill, Wilhelm. 1976.  
Wissenschaftstheoretische Grundlagen der Betriebswirtschaftslehre.  
*Zeitschrift für Ausbildung und Hochschulkontakt* **5** (7), S. 304–309
- US 3,247,082 1966** Du Rose, Arthur H., 1966.  
US 3,247,082.  
*Electrodeposition of corrosion resistant coating*
- US 4,167,459 1979** Lee, Agnes Y., Falke, Wilbert L. & Schwaneke, Alfred E., 1979.  
US 4,167,459.  
*Electroplating with Ni-Cu alloy*
- US 4,461,680 1983** Lashmore, David S., 1984.  
US 4,461,680.  
*Process and bath for electroplating nickel-chromium alloys*.  
1983
- Virtanen 2011** Virtanen, Sannakaisa. 2011.  
1 - Corrosion and passivity of metals and coatings.  
In: Landolt, Dieter & Mischler, Stefano (Hrsg.): *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings : Woodhead Publishing Series*

*in Metals and Surface Engineering.*  
Sawston, Cambridge : Woodhead Publishing, S. 3–28.  
ISBN 978-1-84569-966-6

**Wagramjan 1966**

Wagramjan, A. T. 1966.  
Legierungen des Wolframs und Molybdäns mit Metallen der Eisengruppe.  
In: Dettner, Heinz W. (Hrsg.): *Verfahren für die galvanische und stromlose Metallabscheidung*, Bd. 2.  
München : Hanser, S. 551–560

**Wegst et al. 2010**

Wegst, C. W. & Wegst, M. 2010.  
*Stahlschlüssel: Key to steel = La clé des aciers = Chiave dell'acciaio = Llave del acero = Stålnyckel.*  
Ed. 2010.  
Marbach : Verlag Stahlschlüssel Wegst.  
ISBN 978-3-922599-26-5

**Wiberg et al. 1995**

Wiberg, Egon & Wiberg, Nils. 1995.  
*Lehrbuch der anorganischen Chemie.*  
101., verb. und stark erw. Aufl.  
Berlin : Walter de Gruyter.  
ISBN 3110126419

**Wood 2007**

Wood, Robert J. K. 2007.  
Tribocorrosion of coatings: a review.  
*Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (18), S. 5502–5521.  
DOI: 10.1088/0022-3727/40/18/S10

**Wood 2010**

Wood, Robert J.K. 2010.  
2.15 Tribocorrosion.  
In: Cottis, Bob, *et al.* (Hrsg.): *Shreir's Corrosion.*  
Oxford : Elsevier, S. 1005–1050.  
ISBN 978-0-444-52787-5

**Wood et al. 2010**

Wood, Robert J. K., Bahaj, AbuBakr S., Turnock, Stephen R., Wang, Ling & Evans, Martin. 2010.  
Tribological design constraints of marine renewable energy systems.  
*Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **368** (1929), S. 4807–4827.  
DOI: 10.1098/rsta.2010.0192

**Yamasaki et al. 1998**

Yamasaki, Tohru, Schloßmacher, Peter, Ehrlich, Karl & Ogino, Yoshikiyo. 1998.  
Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization: Selected Papers from the NATO Advanced Study Institute (ASI) on Nanostructured Materials.  
*Nanostructured Materials* **10** (3), S. 375–388.  
DOI: 10.1016/S0965-9773(98)00078-6

- 
- Zemanová et al. 2011** Zemanová, Matilda, Krivosudská, M., Chovancová, Marta & Jorík, Vladimír. 2011.  
Pulse current electrodeposition and corrosion properties of Ni–W alloy coatings.  
*Journal of Applied Electrochemistry* **41** (9), S. 1077–1085.  
DOI: 10.1007/s10800-011-0331-y
- Zemanová et al. 2014** Zemanová, Matilda, Kopacikova, Viera & Kozankova, Jana. 2014.  
Corrosion Behaviour of Ni-W Alloy Coatings.  
*Galvanotechnik* **105** (5), S. 914–921
- Ziebell et al. 2012** Ziebell, Tiffany D. & Schuh, Christopher A. 2012.  
Residual stress in electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten coatings.  
*Journal of Materials Research* **27** (09), S. 1271–1284.  
DOI: 10.1557/jmr.2012.51

Das große technische Potential der Meeresenergie wird aufgrund hoher Energieerzeugungskosten nur in sehr geringem Umfang genutzt. Der Verzicht auf eine Kapselung der Wälzlager in Meeresenergieanlagen könnte durch Reduzierung der Reibungsverluste einen deutlich effizienteren und wirtschaftlicheren Betrieb dieser Anlagen ermöglichen. Ohne eine Kapselung sind die Wälzlager allerdings direkt dem korrosiven Meerwasser ausgesetzt. In Kombination mit der gleichzeitig auftretenden starken tribologischen Belastung resultiert ein tribokorrosives Beanspruchungskollektiv.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines galvanisch abscheidbaren Schichtsystems und des dazugehörigen Beschichtungsverfahrens im Labormaßstab, mit dem der Wälzlagerstahl 100Cr6 vor der tribokorrosiven Belastung in Meerwasser geschützt werden kann.

