

Testkit Wasserstoffversprödung

Patricia Preikschat • SurTec Deutschland GmbH • Zwingenberg

Themen

- Entstehung und Wege des Wasserstoffs, Funktion von Tensiden und Inhibitoren
- Vergleich von Beizen mit dem Testkit Wasserstoffversprödung
- Möglichkeiten und Grenzen der Methode

■ Wasserstoff entsteht

- in Mineralsäurebeizen, aber nur bei der Auflösung von Metall, nicht bei der von Salzen
- bei der kathodischen elektrolytischen Reinigung
- bei der galvanischen Verzinkung

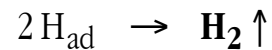
durch kathodische Reduktion von

- Hydroniumionen im Säuren: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$

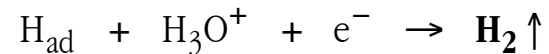
oder

- Wasser im Alkalischen: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$
- Im ersten Schritt entsteht immer äußerst reaktiver atomarer Wasserstoff, dem mehrere Wege zur Weiterreaktion offenstehen.

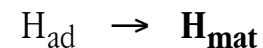
- Atomarer Wasserstoff benötigt unbedingt einen Bindungspartner, und er ist deshalb äußerst reaktiv.
- Zur Not begnügt er sich mit den Eisenatomen der Werkstückoberfläche. Man spricht in diesem Fall von adsorbiertem (atomarem) Wasserstoff H_{ad} .
- Der adsorbierte Wasserstoff kann sich mit seinesgleichen zum H_2 -Molekül kombinieren und steigt schließlich in Gasblasen auf:



- oder



- Er kann aber auch in das Basismaterial eindiffundieren und dort das Gefüge schädigen.

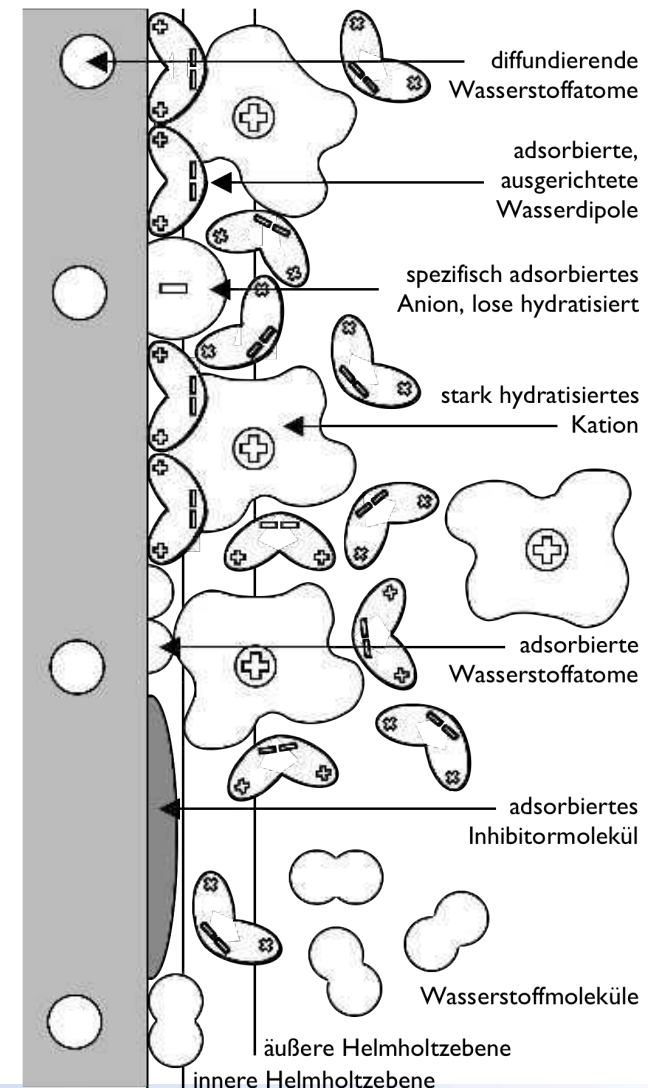


- Es gilt daher, die Kombination zu beschleunigen, und die Diffusion zu behindern.

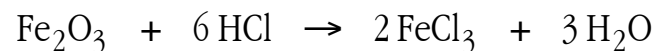
Maßnahmen gegen das Eindringen von Wasserstoff

4

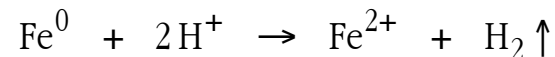
- Metalloberflächen in Elektrolyten sind immer mit adsorbierten Elektrolytbestandteilen bedeckt.
- Alle Bestandteile des Elektrolyten konkurrieren um die freien Oberflächenplätze.
- Das Ausmaß der Bedeckung durch eine Teilchensorte – der **Bedeckungsgrad** – ist abhängig:
 - von den Konzentrationen aller Elektrolytbestandteile
 - vom chemischen Potential (chemische Affinität) aller Teilchen zur Oberfläche
 - vom elektrischen Potential an der Phasengrenze
 - weniger von Temperatur und Druck
- Der atomare Wasserstoff dringt aus dem adsorbierten Zustand in das Materialinnere ein.
- **Der Bedeckungsgrad von H_{ad} muß klein bleiben, damit nur wenig in das Material eindringen kann.**



- Inhibitoren verringern Metallauflösung, Tenside erleichtern Blasenbildung (verringern Partialdruck)
- Gefahr bei falschen Beizzusätzen, besonders bei zu schwacher Beize: Um die gewünschte Wirkung zu erzielen, wird die Beizzeit verlängert, so daß mehr Wasserstoff eindringt als ohne Zusatz, daher **Beizdauer bei hochkritischen Teilen maximal 5 min**
- Die eigentliche Reinigungsaufgabe der Beize, **die Entzunderung**, erfolgt ohne Wasserstoffentwicklung:



- Wasserstoff entsteht erst, wenn die Säure das Grundmaterial (Eisen) auflöst:

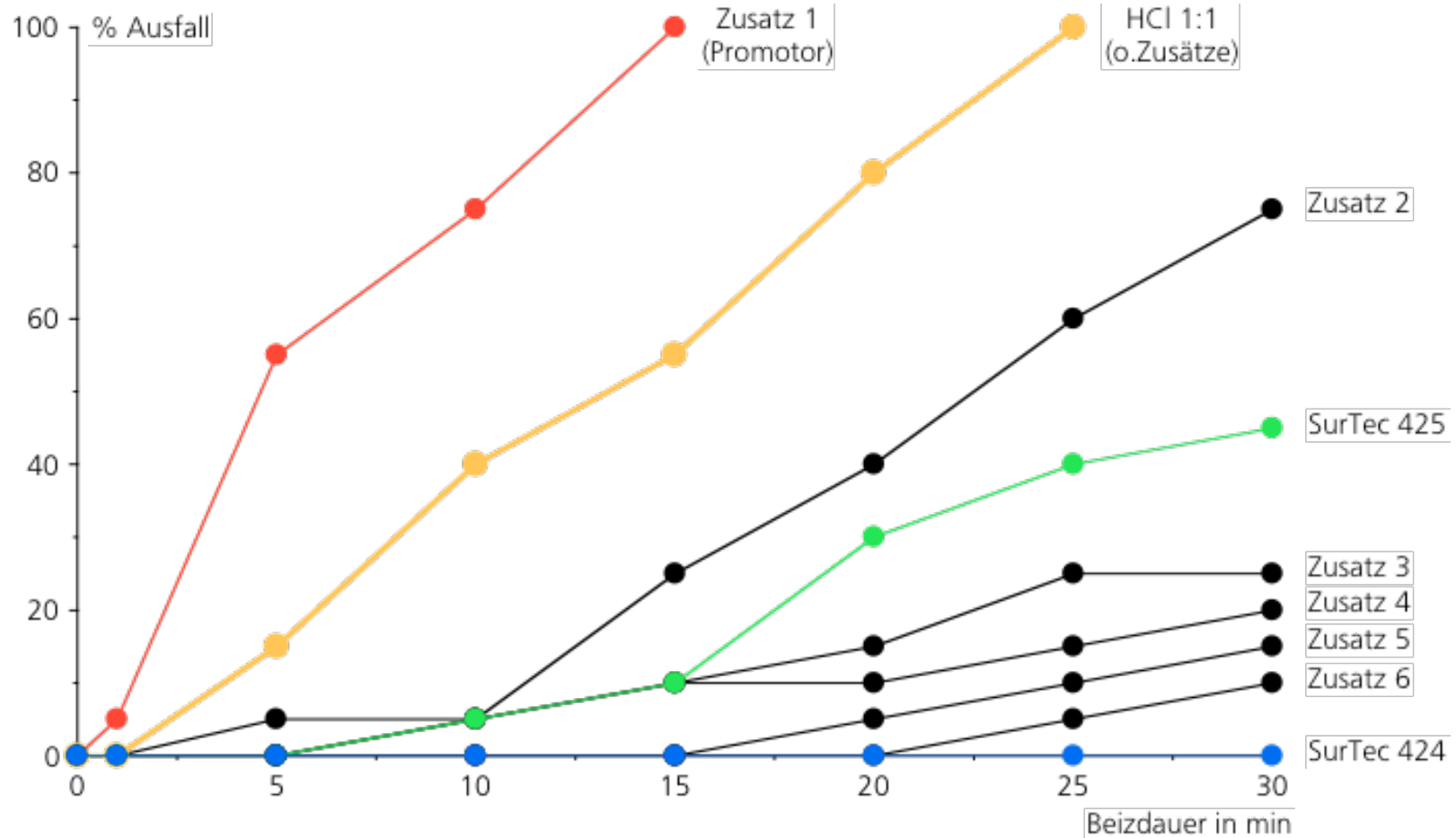


- Inhibitoren, die spezifisch auf das blanke Eisen reagieren (hier ist die Oberfläche bereits sauber), wirken sich **nicht** negativ auf den Reinigungseffekt aus, im Gegenteil, die Beizwirkung wird auf die kritischen Stellen z.B. in Poren konzentriert.
- Zur Überprüfung von Beizen kann das **Testkit** Wasserstoffversprödung eingesetzt werden. Das sind sehr harte (650-680 HV) absichtlich zu kurz angelassene Sicherungsringe.



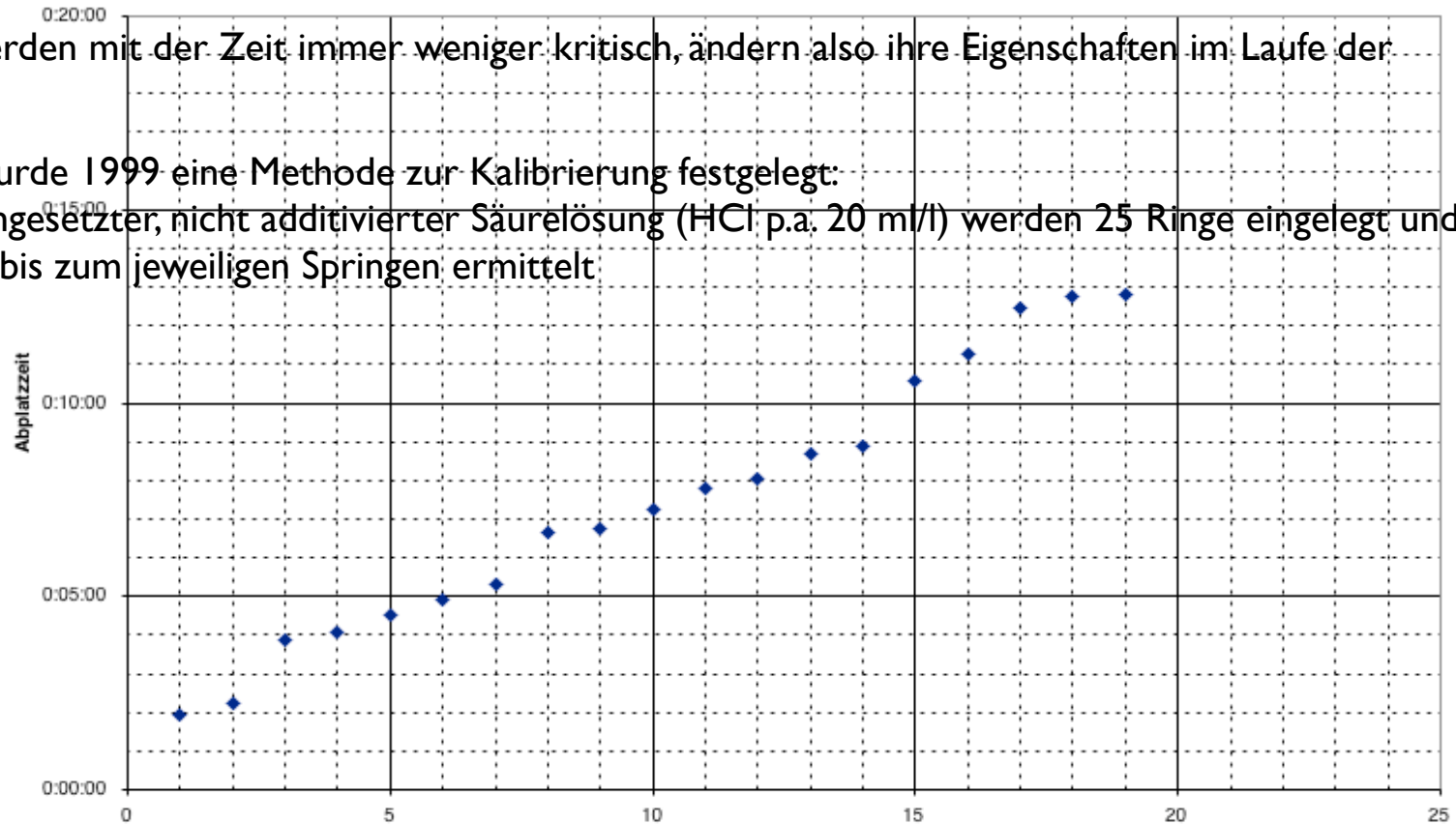
Ergebnisse vergleichender Untersuchungen

7



- Methode ist gut geeignet für parallele (möglichst gleichzeitige) **Vergleiche**

- SurTec kauft gehärtete, aber NICHT ANGELASSENE Sicherungsringe beim Hersteller
- diese werden mit der Zeit immer weniger kritisch, ändern also ihre Eigenschaften im Laufe der Monate
- daher wurde 1999 eine Methode zur Kalibrierung festgelegt:
in neu angesetzter, nicht additiver Säurelösung (HCl p.a. 20 ml/l) werden 25 Ringe eingelegt und die Zeit bis zum jeweiligen Springen ermittelt

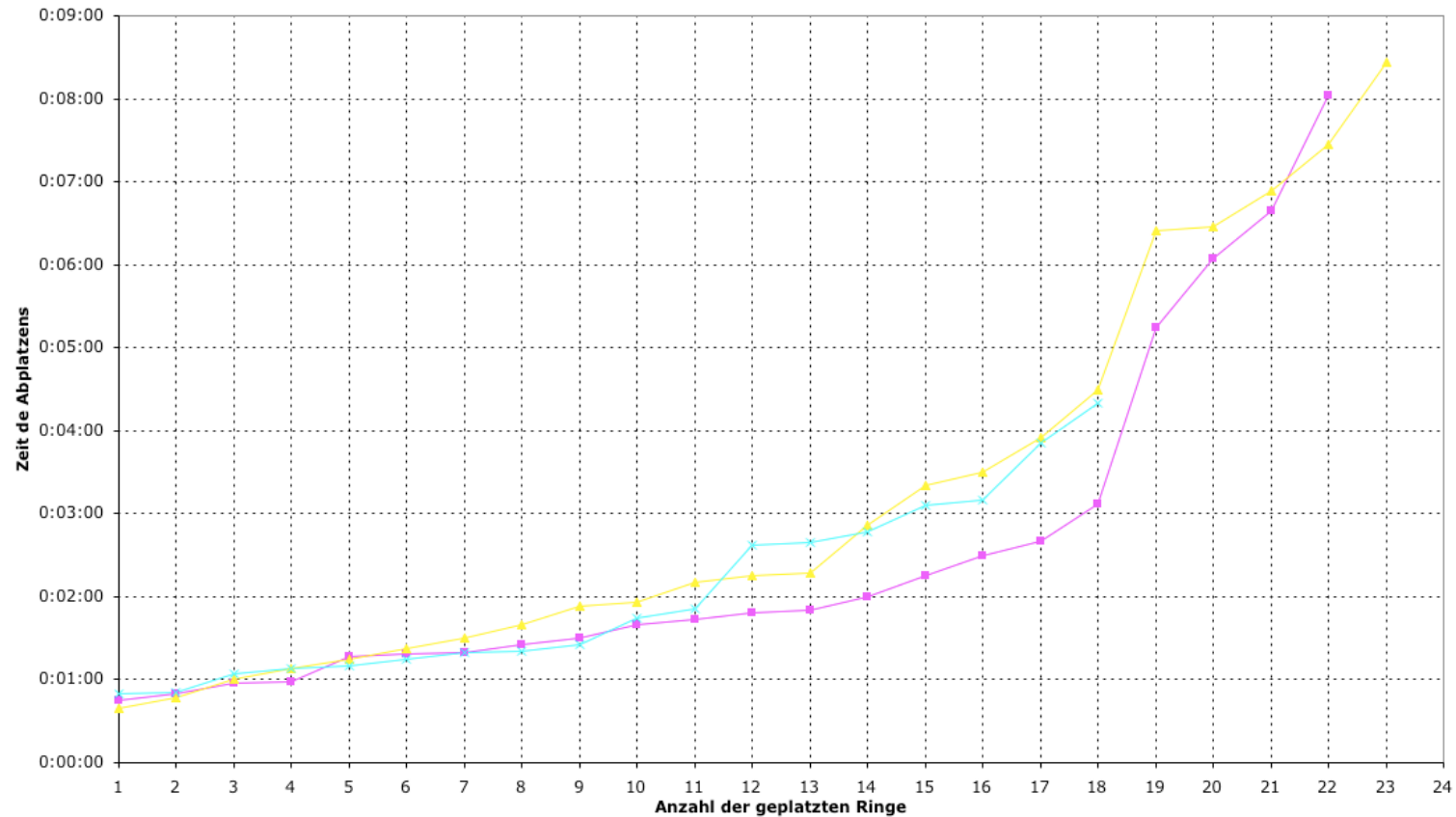


- vor Tests oder vor der Auslieferung werden kleine Portionen bei uns so angelassen, daß sie möglichst genau dieser Sollkurve entsprechen; zu kritische werden getempert, zu milde verworfen

- keine Maschine erforderlich
- jede/r kann es (bei ausreichender Geduld und Sorgfalt)
- Vergleichbarkeit innerhalb gleicher Ringcharge sehr gut
- Vergleichbarkeit verschiedener Chargen und damit verschiedener Testepochen trotz Kalibrierung nicht so gut wie mit anderen Methoden
- Quantifizierung wird sicherer bei großer Statistik:
 - 25 Ringe bei Beizversuchen
 - 50 Ringe bei der Untersuchung von Elektrolyten
 - 15 Ringe pro Versuch ist absolutes Minimum
- Reaktion fast immer kritischer als bei anderen Methoden

Ringe im Anlieferungszustand (drei Kurven aus der gleichen Charge)

10



- die Ringe sind wesentlich kritischer, aber nicht immer gleich der Verlauf ist oft nicht linear
- Problem: der Hersteller sträubt sich mehr und mehr, nicht angelassene Ringe zu produzieren

- wir haben wieder Ringe, der im großen und ganzen der alten Kurve entsprechen
- dennoch gibt es mehr Ausreißer (Erstbrecher auch bei perfekter Inhibierung) als früher

daher:

- geschliffener statt gezogener Glasstab
- Suche nach anderen Ringlieferanten (Material?)
- Erproben neuer Dimensionen (geringerer Fehler)
- Vergleich mit Schröder-Rentrop/TUD-Methode