

Vermeidung der Wasserstoffversprödung in der Vorbehandlung Strategien und Testmethoden

Dr. Rolf Jansen • SurTec GmbH • 64673 Zwingenberg

- Entstehung des Wasserstoffs
- Wege des Wasserstoffs
- Maßnahmen gegen das Eindringen des Wasserstoffs
 - ◆ Mineralsäurebeizen
 - ◆ Elektrolytische Reinigung
 - ◆ Nacharbeit
- Prüfung auf Wasserstoffversprödung

■ Wasserstoff entsteht

- ◆ in Mineralsäurebeizen (außenstromlos)
- ◆ bei der kathodischen elektrolytischen Reinigung
- ◆ bei der galvanischen Verzinkung

durch kathodische Reduktion von



oder

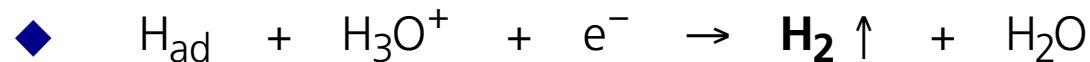


- Im ersten Schritt entsteht immer äußerst reaktiver atomarer Wasserstoff, dem mehrere **Wege** zur Weiterreaktion offenstehen.

- 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:



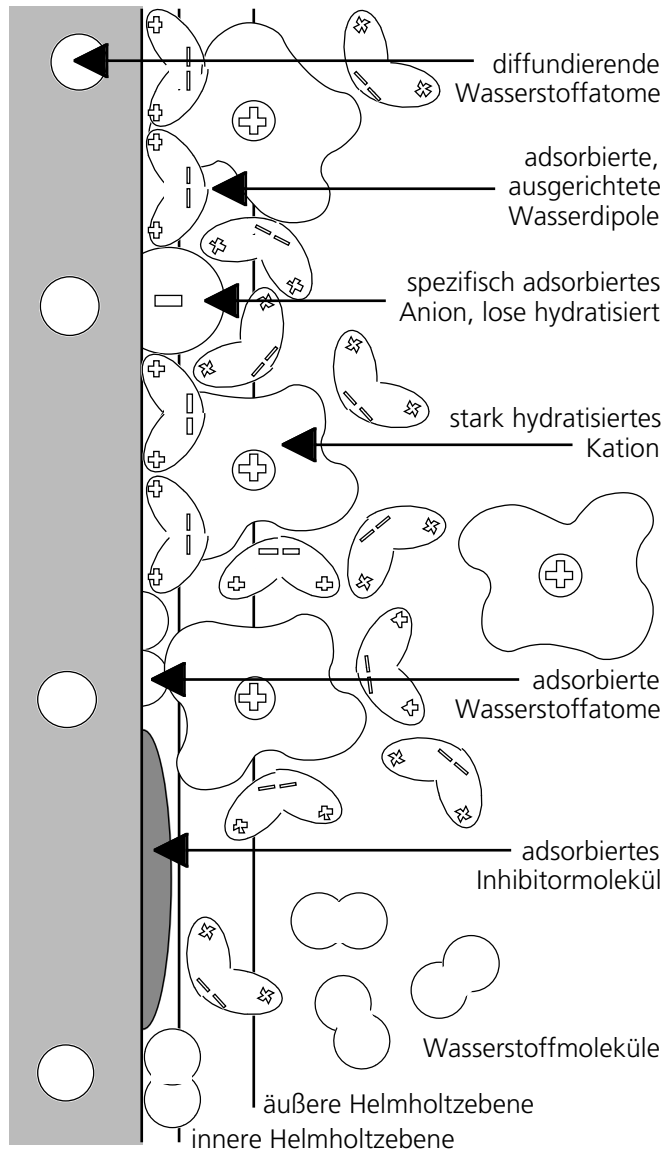
oder:



- 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**.



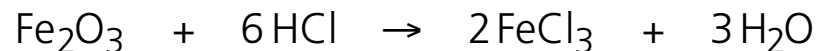
- Metalloberflächen in Elektrolyten sind immer mit adsorbierten Elektrolytbestandteilen bedeckt.
- Alle Bestandteile des Elektrolyten konkurrieren um die freien Oberflächenplätze.
- Das Ausmaß der Bedeckung durch eine Teilchensorte – der **Bedeckungsgrad** – ist abhängig:
 - ◆ von den Konzentrationen 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.**

- Auch in der Beize entsteht der Wasserstoff nach einem elektrochemischen Mechanismus. Der dazugehörige anodische Teilprozeß ist die Eisenauflösung und findet an gleicher Stelle statt.
- Durch Beizeinhibitoren wird die Metallauflösung gebremst und damit gleichzeitig das Wasserstoffangebot gesenkt.
- Der Bedeckungsgrad des atomaren Wasserstoffs kann durch geeignete Beizzusätze (Tenside und Inhibitoren) verringert werden.
- Tenside erleichtern das Abreißen der Wasserstoffbläschen, vermindern dadurch den Wasserstoffpartialdruck, fördern somit die Kombinationsreaktion und erniedrigen schließlich indirekt den H_{ad} -Bedeckungsgrad.
- Einige Substanzen katalysieren die Kombinationsreaktion, andere inhibieren sie und fördern dadurch die Wasserstoffeinlagerung (Promotoren).

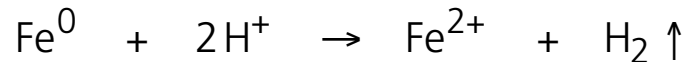
- Es besteht Gefahr bei falschen Beizzusätzen, bei deren Überdosierung und/oder bei zu schwacher Beize. Um die gewünschte Reinigungswirkung zu erzielen, wird die Beizezeit verlängert, so daß mehr Wasserstoff eindringt als ohne Zusatz, deshalb:

Beizdauer bei hochkritischen Teilen maximal 5 min

- Die eigentliche Reinigungsaufgabe der Beize, **die Entzunderung**, erfolgt ohne Wasserstoffentwicklung:

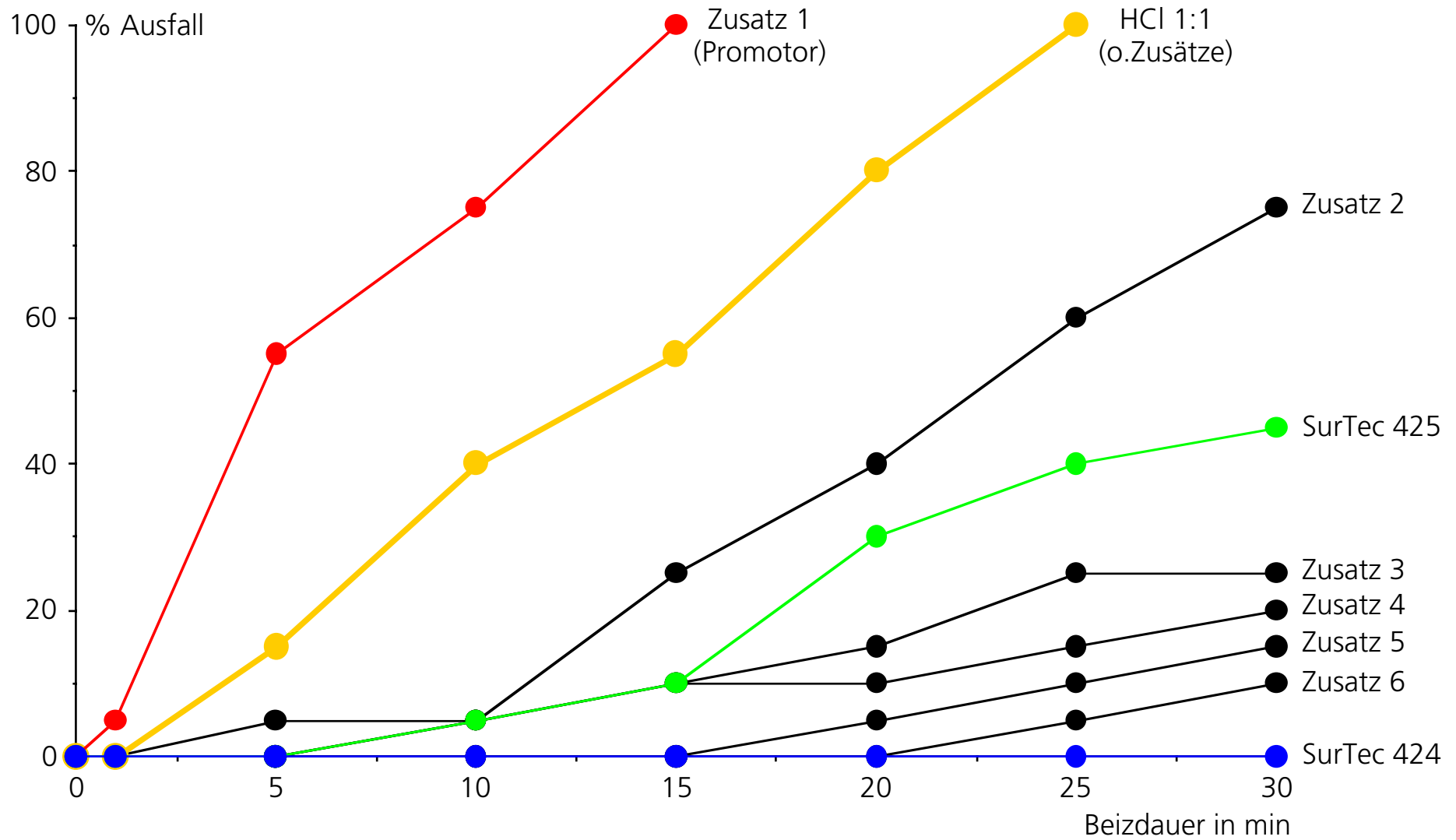


Wasserstoff entsteht erst, wenn die Säure das Grundmaterial (Eisen) auflöst:



- Inhibitoren, die spezifisch auf das blanke Eisen reagieren (hier ist die Oberfläche schon 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.





- Die kathodische Reinigung, auch mit Polwechsel, ist absolut verboten.
- Gehärtete Teile dürfen nur anodisch elektrolytisch gereinigt werden.
- Die anodische Entfettung soll im Anschluß an die Beize erfolgen, und sie soll bei höherer Temperatur ($> 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) betrieben werden. Dadurch wird Wasserstoff, der in der Beize in die Teile eingedrungen ist, zum Teil wieder ausgelagert.

- Hin und wieder kommt es vor, daß Teile fehlerhaft beschichtet wurden und somit entzinkt und erneut beschichtet werden müssen.
- Bei gehärteten Teilen ist hier besondere Sorgfalt angebracht. Das Entzinken geschieht üblicherweise in einer Salzsäurebeize unter heftigster Wasserstoffentwicklung.
- Dabei kann man an den ersten freigelegten Stellen des Stahls eine besonders heftige Wasserstoffentwicklung beobachten. Das liegt an der geringeren Wasserstoffüberspannung von Eisen im Vergleich zu Zink.
- Das bedeutet aber auch gleichzeitig, daß selbst der beste Beizinhibitor in dieser Situation unwirksam ist. Die Teile nehmen also Unmengen von Wasserstoff auf und dürfen nicht ohne weiteres neu verzinkt und ausgeliefert werden.
- Gehärtete **entzinkte** Teile müssen **vor der erneuten Beschichtung** zwingend einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Die Vorgehensweise ist in jedem Fall mit dem Auftraggeber abzustimmen.

- Gehärtete Teile werden im allgemeinen nach der Beschichtung geprüft, ob sie durch Wasserstoffversprödung geschädigt wurden.
- Je nach Teilesorte werden Verspannungs-, Zug- oder Biegeversuche an den Bauteilen durchgeführt.
- Da es sich um eine zerstörende Prüfung handelt wird immer nur eine kleine Auswahl (Los) einer Charge zur Prüfung herangezogen.
- Dennoch soll die Prüfung auf folgende Fragen Antworten geben:
 - A** Genügen **alle** Teile einer Charge den Festigkeitsanforderungen?
 - B** Sind **alle** Fertigungs- und Behandlungsschritte einwandfrei?

Ergebnis der Prüfung	Genügen alle Teile einer Charge den Festigkeitsanforderungen?	Sind alle Fertigungs- und Behandlungsschritte einwandfrei?
Einige Teile erfüllen die Anforderungen nicht	Charge ist nicht in Ordnung	Fehler im Prozeß (Kreuzversuche notwendig)
Gesamtes Los erfüllt die Anforderungen	Charge ist möglicherweise in Ordnung	Fertigungsprozeß ist/war möglicherweise fehlerfrei
Gesamte Charge geprüft und sie erfüllt die Anforderungen	Charge war in Ordnung	Fertigungsprozeß ist/war fehlerfrei

- Eigentlich muß die gesamte Charge geprüft werden, um Aussage A mit absoluter Sicherheit treffen zu können. Das Dilemma ist, daß man das nicht kann, weil man auf diese Weise die Charge gleichzeitig zerstört.

Eine weitere Methode Aussagen über eine mögliche Wasserstoffversprödung zu erhalten ist die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme durch die Teile.

Ergebnis der Prüfung	Genügen alle Teile einer Charge den Festigkeitsanforderungen?	Sind alle Fertigungs- und Behandlungsschritte einwandfrei?
Wasserstoffaufnahme übersteigt kritisches Maß	möglicherweise nein	nein
Wasserstoffaufnahme bleibt unkritisch	möglicherweise ja	möglicherweise ja

- Schon die Definition des kritischen Maßes birgt große Unsicherheiten in sich.
- Die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme liefert keine harten Ergebnisse im Sinne einer Qualitätskontrolle.

- Als weitere Möglichkeit bleibt, geeignete Prüfteile mit der Ware zusammen zu beschichten und beide durch Verspannungs-, Zug- oder Biegeversuche zu testen.

- Folgende Voraussetzungen sollen erfüllt sein:
 - ① die Prüfteile würden erheblich empfindlicher auf eine Wasserstoffaufnahme reagieren als die Ware,
 - ② die Prüfteile würden zusammen mit der Ware alle Behandlungsschritte durchlaufen,
 - ③ die Prüfteile wären bei der Oberflächenbehandlung vergleichbar,
 - ④ Schädigungen an den Prüfteilen würden sich sicher feststellen lassen,
 - ⑤ die Prüfteile und ein Teil der Ware mit geeigneter Losgröße würden gemeinsam geprüft werden,

Ergebnis der Prüfung	Genügen alle Teile einer Charge den Festigkeitsanforderungen?	Sind alle Fertigungs- und Behandlungsschritte einwandfrei?
Prüfteile mit Schäden, Los der Ware ohne Schäden	Ware ist möglicherweise nicht in Ordnung	Wahrscheinlich Fehler im Prozeß
Prüfteile und Los der Ware mit Schäden	Ware ist nicht in Ordnung	Fehler im Prozeß
Alle Prüfteile ohne Schäden, Los der Ware ohne Schäden	Ware ist sehr wahrscheinlich in Ordnung	Fertigungsprozeß ist sehr wahrscheinlich fehlerfrei
Alle Prüfteile ohne Schaden, Los der Ware mit Schäden	Ware ist nicht in Ordnung	Fehler im Prozeß Prüfteile sind ungeeignet

- Bei Verwendung geeigneter Prüfteile läßt sich anhand der Prüfergebnisse die für eine Qualitätskontrolle notwendige Sicherheit ableiten.

- ① Empfindlichkeit
 - ✓ Sehr harte Ringe mit geringer Restelastizität
 - ✓ Kritisches Oberflächen/Volumenverhältnis
 - ✗ **Problem:** Die Empfindlichkeit der Ringe läßt auf Dauer nach (Alterung)

- ② Durchfahren der Ringe durch die Anlage
 - ✗ **Probleme:** Aufhängung bei Gestellanlagen bzw. Einbringung in Trommelanlagen

- ③ Vergleichbarkeit der Oberflächenbehandlung
 - ✗ **Probleme:** Elektrische Kontaktierung
Ausrichtung zu den Anoden, Schichtverteilung

- ④ Testmethode
 - ◆ Aufziehen der Ringe auf einen Prüfdorn mit 5 mm Ø (nach der Behandlung)
 - ◆ Jeweils 20-50 Ringe verwenden zwecks Statistik
 - ◆ Auszählen der Brüche

- Kurz und gut inhibiert beizen.
- Die inhibierte Beize überprüfen.
- Nur anodisch elektrolytisch reinigen.
- Erst die Beize, dann die anodische Reinigung
- Die anodische Reinigung bei > 50 °C betreiben.
- Wärmebehandlung von entzinkten Teile vor der erneuten Beschichtung.
- Entzinken der Warenträger vor dem Beschicken mit neuer Ware.