

---

# Sicheres Verzinken von gehärtetem Stahl

## Vermeidung der Wasserstoffversprödung

Rolf Jansen, SurTec GmbH, Untergasse 47, D-65468 Trebur

---

## Einleitung

### Entstehung des Wasserstoffs

- ▼ Wege des Wasserstoffs

Maßnahmen gegen das Eindringen von Wasserstoff:

- ▼ Mineralsäurebeizen
- ▼ Elektrolytische Reinigung
- ▼ Verzinkung

### Entfernung des Wasserstoffs durch Wärmebehandlung

- ▼ Grundlagen der Wärmebehandlung
- ▼ klassische zweistufige Methode
- ▼ einstufige Methode
- ▼ geschützte Wärmebehandlung
- ▼ Untersuchungen zur Diffusibilität von Zinkschichten

### Zusammenfassung

### ▼ Wasserstoff entsteht

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

#### durch kathodische Reduktion von

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

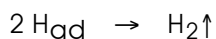
#### oder

- ◆ 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.

## Wege des Wasserstoffs

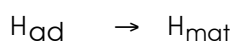
- ▼ Atomarer Wasserstoff braucht unbedingt einen Bindungspartner. Er ist deshalb äußerst reaktiv.
- ▼ Zur Not begnügt er sich mit den Eisenatomen der Werkstückoberfläche. Man spricht in diesem Fall von adsorbiertem (atomarem) Wasserstoff  $\text{H}_{\text{ad}}$ .
- ▼ Der adsorbierte Wasserstoff kann sich mit seinesgleichen zum  $\text{H}_2$ -Molekül **kombinieren** und steigt schließlich in Gasblasen auf:



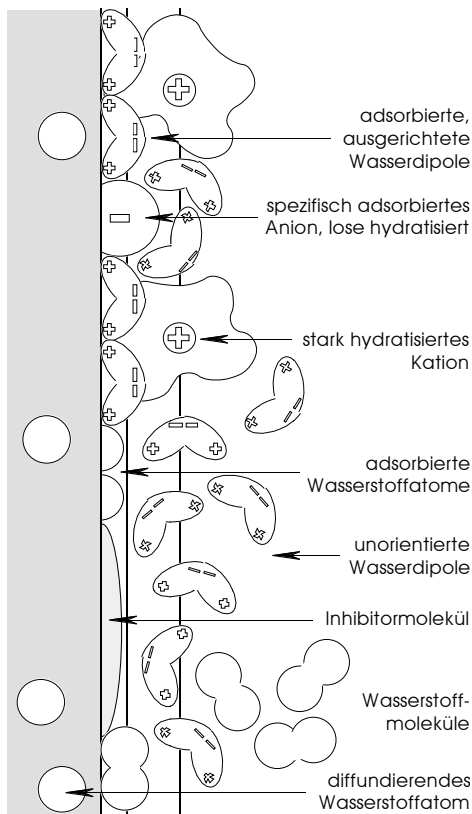
oder:



- ▼ Er kann aber auch in das Basismaterial **eindiffundieren** und dort das Gefüge schädigen:



- Die Kombination muß beschleunigt und die Diffusion muß behindert werden.



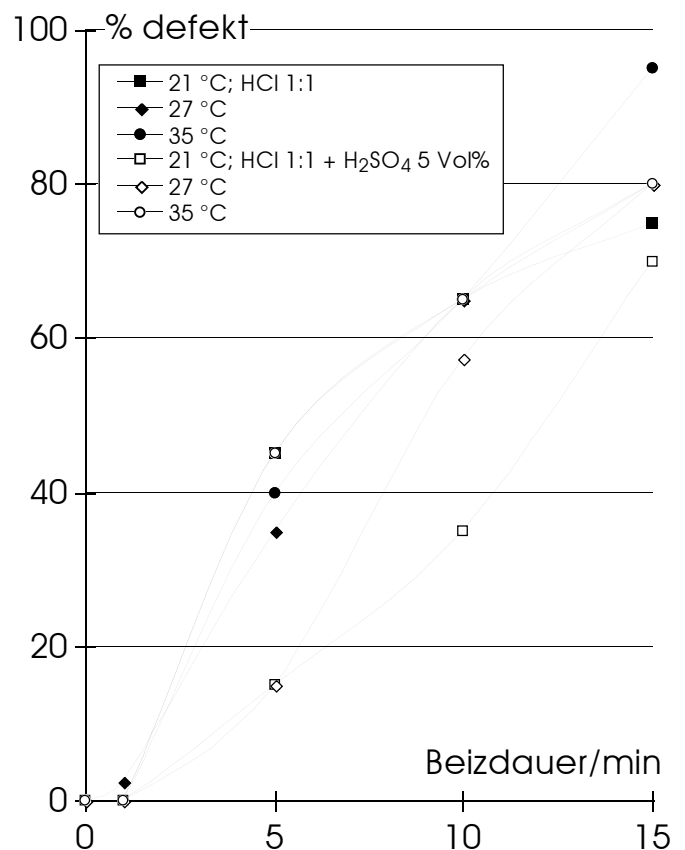
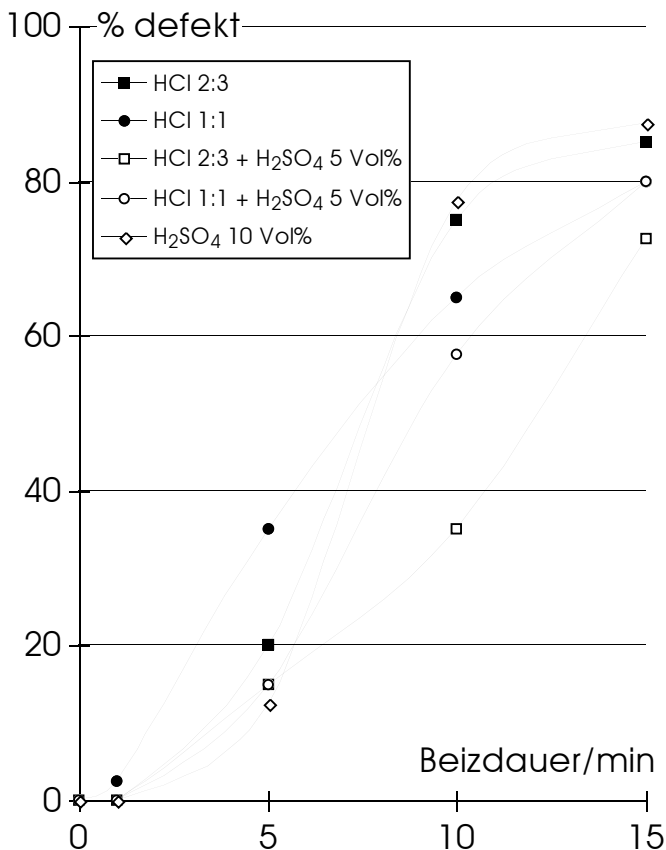
- ▼ Metalloberflächen in Elektrolyten sind immer mit adsorbierten Elektrolytbestandteilen bedeckt.
- ▼ Alle Bestandteile des Elektrolyten konkurrieren um die freien Oberflächenplätze.
- ▼ Das Ausmaß der Bedeckung durch eine Teilchensorte — der **Bedeckungsgrad** — ist abhängig von:
  - ◆ den Konzentrationen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

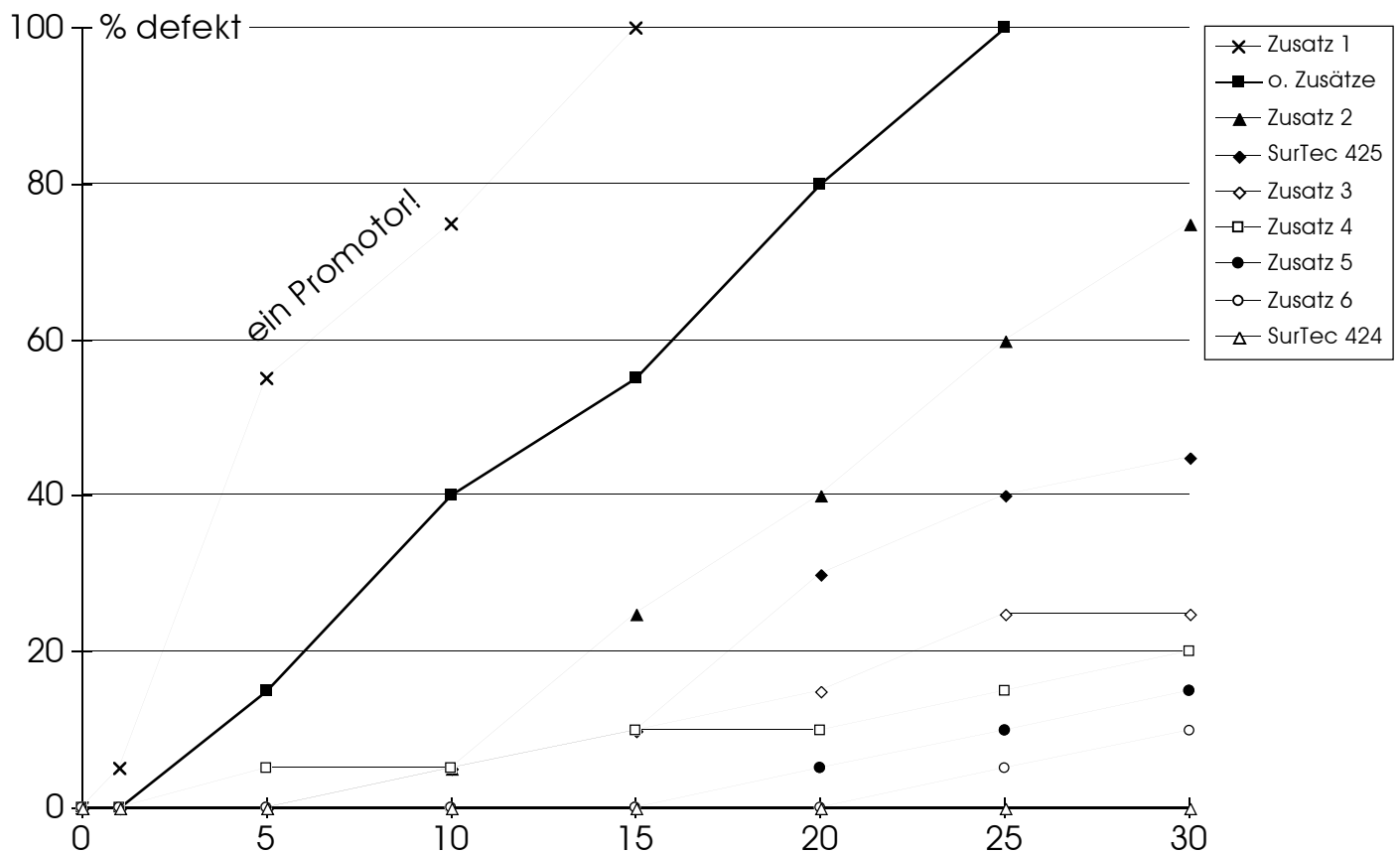
□ **Mineralsäurebeizen**

- ▼ 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 Beizinhibitoren 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).

- ▼ Gefahr bei falschen Zusätzen, bei Überdosierung und/oder bei zu schlapper 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 nämlich ohne Wasserstoffentwicklung.
- ▼ Inhibitoren, die spezifisch auf das blanke Eisen reagieren (da ist die Oberfläche ja schon sauber), wirken sich nicht negativ auf den Reinigungseffekt aus, im Gegenteil, die Beizwirkung wird auf die verzunderten Stellen, z. B. in Poren und Vertiefungen, konzentriert.
- Zur Entwicklung eines Beizzusatzes speziell für hochkritische Teile wurden Beizversuche an extrem harten (650-680 HV) absichtlich zu kurz angelassenen Sicherungsringen durchgeführt.

Beizen ohne Zusätze





Maßnahmen gegen das Eindringen von Wasserstoff

- ▼ Es gibt gravierende Unterschiede bei der Wirkung von Tensiden und Inhibitoren auf die Wasserstoffaufnahme.
  - ◆ So vermindert Urotropin die Wasserstoffaufnahme dramatisch, indem es die Kombinationsreaktion katalysiert. Die Eisenauflösung und damit die sichtbare Wasserstoffentwicklung werden jedoch nicht gesenkt, sondern sogar gesteigert.
  - ◆ Andere Zusätze blockieren nicht nur die Eisenauflösung sondern auch die Kombinationsreaktion. Die Wasserstoffbeladung der Teile ist größer, obwohl die Gasentwicklung kaum sichtbar ist.
- ▼ Es gibt dramatische Synergieeffekte zwischen Tensiden und Inhibitoren. Manche Tenside wirken auch antagonistisch.
- ▼ Die Reinigungswirkung der Beize muß erhalten bleiben.
- ▼ Die Inhibitoren müssen sich in den nachfolgenden Schritten leicht entfernen lassen. Die Zusätze müssen mit dem Zinkbad kompatibel sein.
- **SurTec 424 wurde mit Blick auf alle diese Anforderungen optimiert.**

**☐ Elektrolytische Reinigung**

- **Gehärtete Teile dürfen nur anodisch elektrolytisch gereinigt werden. Die kathodische Reinigung, auch mit Polwechsel, ist absolut verboten!**

**☐ Verzinkung**

- ▼ Zink wirkt als Diffusionssperrschicht für atomaren Wasserstoff.
- ▼ Je nach Metallverteilung und Teilegeometrie ist die Wasserstoffentwicklung bei der elektrolytischen Verzinkung bis zu mittleren Schichtdicken von 1-3  $\mu\text{m}$  kritisch.
- ▼ Schwachsaure Verfahren haben eine höhere Stromausbeute als die alkalischen Elektrolyttypen. Letztere haben aber eine bessere Metallverteilung.
- Hinsichtlich des Wasserstoffangebots spielt die Verzinkung jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Alle Elektrolyttypen sind einsetzbar.

**Entfernung des Wasserstoffs durch Wärmebehandlung****☐ Grundlagen der Wärmebehandlung**

- ▼ Bei hoher Temperatur ist die Löslichkeit von atomarem Wasserstoff in Eisen geringer. Der Wasserstoff wird deshalb ausgetrieben.
- ▼ Bei Raumtemperatur ist Zink eine Diffusionssperre für Wasserstoff.
- ▼ Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Zink steigt jedoch mit der Temperatur exponentiell an, so daß bei hohen Temperaturen ab 180 °C der Wasserstoff in endlicher Zeit durch eine Zinkschicht diffundiert.
- ▼ Je dicker die Schicht, umso länger dauert der Diffusionsvorgang.

□ **Klassische zweistufige Methode**

- ❶ Verzinkung (3-4  $\mu\text{m}$ )
- ❷ Wärmebehandlung (2-4 h, 180–200 °C)
- ❸ Verzinkung auf Endschichtdicke
- ❹ (Wärmebehandlung)
- ❺ Chromatierung

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ optisch einwandfreies Ergebnis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ teuer</li> <li>◆ Prozeßsicherheit problematisch</li> <li>◆ Ausfallrate größer als bei den einstufigen Verfahren!</li> </ul>

□ **Einstufige Methode**

- ❶ Verzinkung auf Endschichtdicke (auch bis 20  $\mu\text{m}$ )
- ❷ Wärmebehandlung (10-24 h, 210–240 °C)
- ❸ Chromatierung

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ weniger Verfahrensschritte</li> <li>◆ gute Prozeßsicherheit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ schlechtere Chromatierbarkeit</li> <li>◆ Korrosionsschutz?</li> <li>◆ optische Beeinträchtigungen</li> <li>◆ Haftungsprobleme</li> <li>◆ nach der Wärmebehandlung muß die Ware nochmals in die Anlage</li> </ul>

### □ Geschützte Wärmebehandlung

- ❶ Verzinkung auf Endschichtdicke (auch bis 20  $\mu\text{m}$ )
- ❷ Temperbeständige dreiwertige Blauchromatierung SurTec 662
- ❸ Wärmebehandlung (10-24 h, 210–240 °C)
- ❹ evtl. Gelb-, Schwarz- oder Olivchromatierung

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ weniger Verfahrensschritte</li> <li>◆ gute Prozeßsicherheit</li>   <li>◆ gute Nachchromatierbarkeit</li> <li>◆ optisch einwandfreies Ergebnis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Haftungsprobleme</li> <li>◆ Korrosionsschutz der Blauchromatierung läßt etwas nach (DIN wird dennoch sicher erreicht)</li> </ul>

### □ Untersuchungen zur Diffusibilität von Zinkschichten

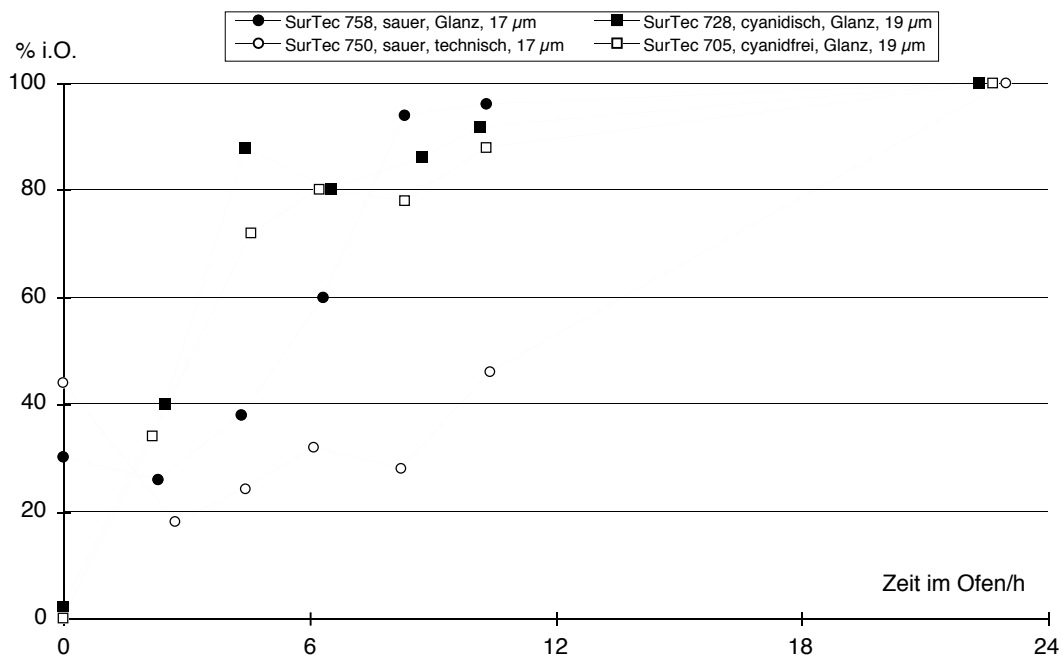
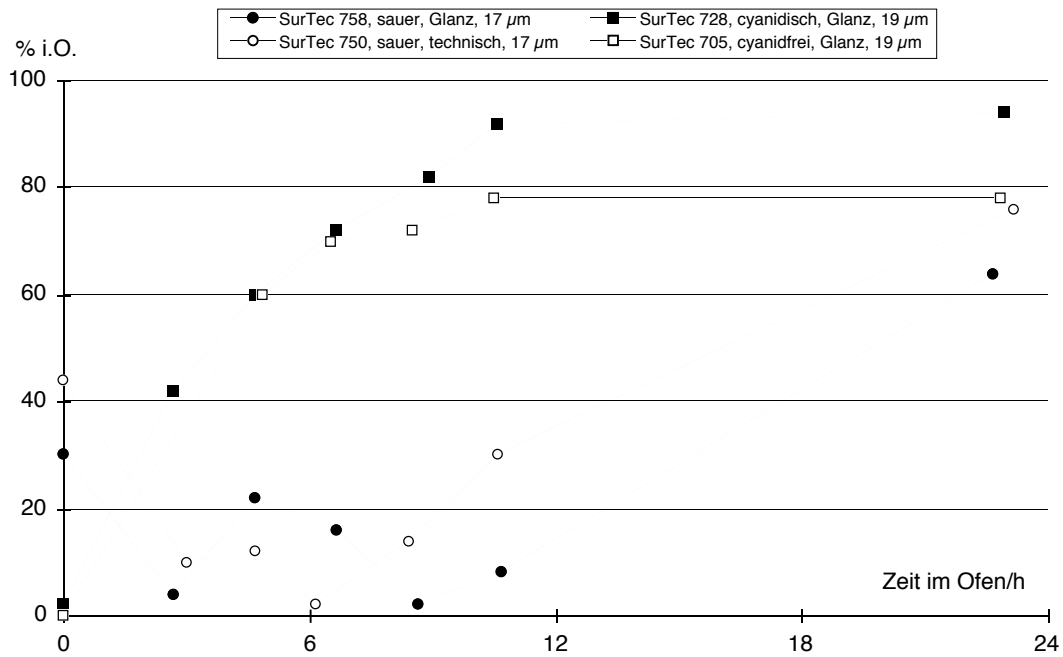
- ▼ Unterschiede bei der Diffusibilität von Zinkschichten aus unterschiedlichen Verzinkungsverfahren ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Schichtmorphologie.

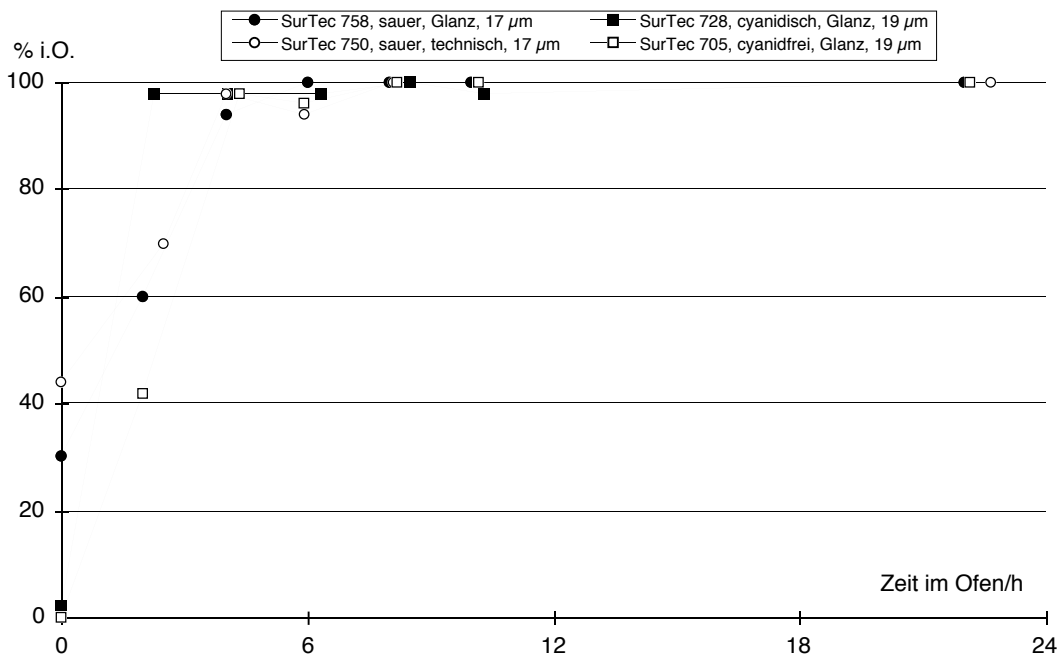
#### ▼ Im Test:

- ◆ schwachsaures Glanzzinkverfahren
- ◆ schwachsaures technisches Verzinkungsverfahren
- ◆ cyanidisch alkalisches Glanzzinkverfahren
- ◆ cyanidfrei alkalisches Glanzzinkverfahren

#### ▼ Methode:

- ◆ Beladung von extra harten Sicherungsringen mit Wasserstoff (böse Vorbehandlung)
- ◆ Trommelverzinkung im jeweiligen Elektrolyten
- ◆ Wärmebehandlung bei 180, 210 oder 225 °C
- ◆ In Zeitabständen von 2 h Aufziehen von jeweils 50 Ringen auf Edelstahldorne
- ◆ Auszählen der Defekte nach 48 h





## Zusammenfassung

- Den Untersuchungen zufolge, können selbst überkritische, gehärtete Teile sicher verzinkt werden. Zu beachten ist:
  - ▼ Die Oberfläche sollte frei von in der Härterei eingebrannten Rückständen sein, um kurze Beizezeiten zu ermöglichen.
  - ▼ Speziell optimierte Beizzusätze wie SurTec 424 sollten verwendet werden. Die Beizedauer sollte aber dennoch 5 min nicht überschreiten.
  - ▼ Die kathodische elektrolytische Reinigung ist verboten.
  - ▼ Jedes der vier getesteten Zinkverfahren ist geeignet.
 

Die Diffusibilität der Schichten aus den alkalischen Verfahren SurTec 728 und SurTec 705 war besser, dagegen war das Wasserstoffangebot bei dem sauren Glanzverfahren SurTec 758 geringer und bei der technischen Verzinkung mit SurTec 750 am geringsten.
  - ▼ Die Nachbehandlung erfolgt vorteilhaft mit der temperbeständigen dreiwertigen Bleichromatierung SurTec 662, um eine geschützte Wärmebehandlung zu ermöglichen.

- ▼ Die Wärmebehandlung sollte sich möglichst zeitnah anschließen.
- ▼ Die einstufige Methode bietet eine höhere Prozeßsicherheit. Die maximale Schichtdicke beträgt 16-20  $\mu\text{m}$ .
- ▼ Die Wärmebehandlung sollte bei Temperaturen zwischen 210 und 215 °C erfolgen und mindestens 8 h lang dauern.
- ▼ Nach der geschützten Wärmebehandlung lassen sich die Teile problemlos gelb-, schwarz- oder olivchromatieren.