

BESTIMMUNG DER WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG

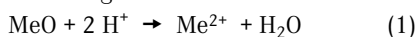
Sprödbrüche korrelieren mit Wasserstoffkonzentration

Mit Hilfe von Wellensicherungsringen lässt sich die Wasserstoffversprödung in galvanischen Prozessen bestimmen (siehe JOT 4.2007). Eine aktuelle Untersuchung zeigt, dass es eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten Sprödbrüchen der Wellensicherungsringe und der Wasserstoffkonzentration im Werkstoff gibt.

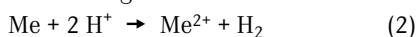
Wellensicherungsringe werden schon seit vielen Jahren zur Untersuchung der Wasserstoffversprödung in galvanischen Prozessen eingesetzt /1/. Wie jüngste Untersuchungen zeigen, lassen sich bei enger Zusammenarbeit von Anwender und Härter Herstellbedingungen erzielen, die die Einführung eines Testkits ermöglichen, mit dem reproduzierbare Messergebnisse erzielt werden /2/.

In galvanischen Prozessen gibt es verschiedene Quellen für die Wasserstoffversprödung. In der Vorbehandlung ist dies in erster Linie die Beize – deshalb sind hier hohe Säurekonzentrationen und kurze Tauchzeiten zu empfehlen – und die kathodische elektrolytische Entfettung. Diese sollte bei kritischen Bauteilen generell entfallen und durch eine anodische elektrolytische Entfettung ersetzt werden.

Im eigentlichen Beizprozess wird kein Wasserstoff geliefert, da hierbei Oxide abgelöst werden:



Kritisch ist hier jedoch der ungewünschte Säureangriff auf das Metall:



Dieser kann jedoch durch Zugabe geeigneter Inhibitoren deutlich reduziert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Inhibitoren nicht die Rekombination der adsorbierten Wasserstoffatome

behindern und somit ihr Eindiffundieren in den Werkstoff beschleunigen.

Die zweite Quelle stellt der elektrolytische Beschichtungsprozess dar. An der Kathode werden die entsprechenden Metallsalze abgeschieden:



Und in einer Nebenreaktion Wasserstoff gebildet:



Je geringer die Stromausbeute im Prozess ist, umso mehr Wasserstoff wird gebildet. Bei der Zinkabscheidung zeigen beispielsweise die drei typischen Verzinkungsprozesse sauer, alkalisch cyanfrei und cyanidisch Zink deutliche Unterschiede in der Stromausbeute. Sie nimmt von sauer Zink (> 90%) bis cyanidisch Zink (circa 60%) deutlich ab.

Aber nicht nur die gebildeten Wasserstoffmengen haben einen Einfluss auf die Wasserstoffversprödung, sondern auch Schichteigenschaften, wie Wasserdurchlässigkeit, Rissigkeit oder Porigkeit, sowie der Mechanismus der Wasserstoffabscheidung am abgeschiedenen Material. Auf den Einfluss des Grundwerkstoffes soll hier nicht näher eingegangen werden.

In dieser Arbeit wurde die Wasserstoffversprödung mittels des Wellensicherungsring-Testkits beispielhaft an Zink und Zinklegierungen untersucht.

Dabei wurden verschiedene Beizparameter gewählt.

Um die Eignung des Testkits zu untermauern, wurde die Wasserstoffkonzentration in der abgeschiedenen Schicht und im Werkstoff mit Hilfe der Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, kurz GDOES) untersucht /3/. Ein Vergleich des Versprödungsverhaltens der in den verschiedenen Prozessen beschichteten Wellensicherungsringe mit der gefundenen Wasserstoffverteilung sollte es erlauben, die verschiedenen galvanischen Verfahren hinsichtlich ihres Versprödungsrisikos zu klassifizieren.

Probenbleche: Gebeizt – verzinkt – passiviert

Als Basismaterial dienten verzinkte Stahlbleche mit einer Kantenlänge von 7 x 10 cm und einer Dicke von 0,3 mm (Hullzellebleche). Sie weisen eine ausreichend große Fläche auf. Außerdem sind sie stabil genug, so dass sie sich bei der GDOES-Messung nicht verbiegen. Die Stahlbleche wurden als erstes gebeizt, um die Zinkschicht, die als Korrosionsschutz aufgebracht ist, zu entfernen. Die Beizdauer betrug zwei beziehungsweise fünf Minuten in einer inhibierten 17 Volumenprozentigen Salzsäure-Lösung (2,5 Vol.-% SurTec 424). Nach zwei Minuten war die Zinkschicht entfernt.

Nach dem Beizen wurden die Stahlbleche gespült und zwei Minuten bei 5 A/dm² anodisch entfettet (7 Gew.-% SurTec 170), mit VE-Wasser gespült und für 20 Sekunden in eine fluoridhaltige Dekapierung (7 Vol.-% SurTec 481) getaucht. Nach erneutem Spülen in VE-Wasser erfolgten die Beschichtungen

in den verschiedenen Zink-beziehungs-weise Zinklegierungsprozessen (Tabelle 1). Zum Einsatz kamen ein alkalisches Zinkverfahren (SurTec 704), ein cyanidisches Zinkverfahren (SurTec 728), ein saures Zinkverfahren (SurTec 758) und als Legierungsprozess ein alkalisches Zink-Eisenverfahren (SurTec 712) sowie ein alkalisches Zink-Nickelverfahren (SurTec 715).

Nach den Beschichtungen wurden die Bleche mit VE-Wasser gespült, in 1-prozentiger Salpetersäure aktiviert und in einer Dickschichtpassivierung (12,5 Vol.-% SurTec 680) passiviert.

Messungen der Wasserstoffkonzentration

Die Bestimmungen der Wasserstoffkonzentration erfolgten mit Hilfe der GDOES Messungen in Berlin an der Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung an einem Glimmentladungs-Spektrometer (Typ GDS 750 QDP von Leco-Technik GmbH). Zur Optimierung der Tiefenauflösung wurden die Entladungsparameter (I, U) variiert. Eine Spannung von $U_{dc} = 700$ V und ein Strom von $I_{dc} = 20$ mA führten zu den besten Ergebnissen. Der Durchmesser des analysierten Bereichs betrug 4 mm, er wird durch die Anode vorgegeben. Die Messungen erfolgten in der Mitte des Bleches.

Vorbereitung der Wellensicherungsringe

Die Wellensicherungsringe wurden für 17 Stunden bei 200 °C angelassen (wärmebehandelt) /2/. Für die fünf untersuchten Beschichtungsprozesse wurden je 100 g Wellensicherungsringe in eine Trommel gefüllt, für zehn Minuten heiß entfettet (5 Gew.-% SurTec188 und 1 Vol.-% 092) und im Anschluss gründlich mit VE-Wasser gespült. Die weiteren Prozessschritte erfolgten in den gleichen Prozesslösungen, die auch für die Vorbehandlung der Stahlbleche eingesetzt wurden. Es gab geringe Unterschiede bei der Behandlungsdauer. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt. Nach dem Beschich-

	alk. Zink	cyan. Zink	sauer Zink	Zink-Eisen	Zink-Nickel
Beizdauer	2/5 min	2/5 min	2/5 min	2/5 min	2/5 min
Anodische Entfettung [5 A/dm ²]	2 min	2 min	2 min	2 min	2 min
Dekapierung	20 s	20 s	20 s	20 s	20 s
Beschichtung	2 A/dm ² 30 min	1 A/dm ² 30 min	1,5 A/dm ² 20 min	2 A/dm ² 55 min	2 A/dm ² 20 min
Aufhellung 0,5 Vol% HNO ₃	10 s	10 s	10 s	10 s	10 s
Passivierung (12,5 Vol% SurTec 680)	pH 1,8 60 °C 60 s	pH 1,8 60 °C 60 s	pH 1,8 60 °C 60 s	pH 1,8 60 °C 60 s	pH 2,37 60 °C 60 s
Schichtdicke	8 µm	8 µm	8 µm	9 µm	5 µm

Tabelle 1: Vorbehandlungs- und Beschichtungsparameter der Bleche für die GDOES-Messungen

	alk. Zink	cyan. Zink	sauer Zink	Zink-Eisen	Zink-Nickel
Heißentfettung	10 min	10 min	10 min	10 min	10 min
Beizdauer	3 min	3 min	3 min	3 min	3 min
Anodische Entfettung [5 A/dm ²]	3 min	3 min	3 min	3 min	3 min
Dekapierung	1 min	1 min	1 min	1 min	1 min
Beschichtung	1 A/dm ² 50 min	1 A/dm ² 50 min	1 A/dm ² 50 min	1 A/dm ² 75 min	0,5 A/dm ² 50 min
Schichtdicke	8-10 µm	8-10 µm	8-10 µm	8-10 µm	5 µm

Tabelle 2: Vorbehandlungs- und Beschichtungsparameter für die Wellensicherungsringe

ten wurden die Ringe zuerst mit Stadt-wasser und anschließend mit VE-Wasser gewaschen, der Tommel entnommen und mittels Heißluft getrocknet.

Direkt im Anschluss erfolgte die Untersuchung des Sprödbruchverhaltens /2/. Hierzu wurden 25 Wellensicherungsringe auf einen Glasstab aufgezogen und eine halbe Stunde lang das Bruchverhalten beobachtet. Danach mussten die Wellensicherungsringe mittels einer Zange vom Glasstab abgezogen werden. Die Gesamtzahl der gebrochenen Ringe ergab sich aus der in der halben Stunde beobachteten Anzahl gebrochener Ringe und der Ringe, die beim Ablösen vom Glasstab einen Bruch aufwiesen.

Neben den Messungen direkt im Anschluss an die Beschichtung erfolgte eine Untersuchung des Bruchverhaltens über einen längeren Zeitraum. Auch hierbei wurden jeweils 25 Wellensicherungsringe auf einen Glasstab aufgezo-

gen und sofort nach dem Aufziehen, nach 24 Stunden und nach 72 Stunden für 30 Minuten untersucht.

Zur Ermittlung ihres Langzeitlagerverhaltens wurden die Wellensicherungsringe über längere Zeit in einer verschlossenen Plastiktüte aufbewahrt. Alle zwei Wochen wurde das Bruchverhalten wie oben beschrieben ermittelt. Ein Teil der Sicherungsringe wurde direkt nach der Beschichtung einem Temperprozess nach DIN ISO 9588 [30] (24 h, 180 °C) unterzogen und auf die gleiche Weise untersucht.

Wasserstoffkonzentration von Schichteigenschaften abhängig

Bild 1 zeigt beispielhaft das Tiefenprofil eines alkalisch verzinkten Stahlbleches. Der Chrompeak und die Maxima von Zink und Wasserstoff an der Beschichtungsoberfläche werden durch die Passivierungsschicht verursacht. Innerhalb der Zinkschicht steigt die Wasserstoff-

konzentration geringfügig an. Allerdings wird der Verlauf der Zink- und Wasserstoffsignale in der Zinkschicht durch die Passivierungsschicht beeinflusst, was zu geringen Intensitätsschwankungen innerhalb der Zinkschicht führt.

Als Phasengrenze wird der Schnittpunkt Zink/Eisen gewählt. Hier erreicht die Wasserstoffkonzentration ein weiteres Maximum. Im Grundmaterial nimmt die Wasserstoffkonzentration recht schnell ab.

Da die Vorbehandlung bei allen Beschichtungsprozessen identisch war, sind die zu beobachtenden Unterschiede einzig auf die abgeschiedene Schicht und deren Eigenschaften zurückzuführen. Es zeigt sich, dass die Wasserstoffkonzentration in allen Fällen an der Phasengrenze Passivierung/Zink und Zink/Eisen ein Maximum annimmt, nur beim Zink/Nickellegierungsprozess tritt dieses Maximum nicht auf (Bild 2).

Die Wasserstoffkonzentration (Intensität) in der Beschichtung, aber auch im Substrat, variiert stark mit dem eingesetzten Beschichtungsprozess (Tabelle 3). Die höchste Intensität zeigt das alkalische Zinkverfahren gefolgt vom „alkalischen“ Zink/Eisenprozess, cyanidisch Zink und sauer Zink. Der „alkalische“ Zink/Nickelprozess unterscheidet sich deutlich von diesen vier. Die Wasserstoffkonzentration ist sowohl in der Zink/Nickelschicht als auch im Eisensubstrat deutlich geringer.

Die Beizdauer (zwei beziehungsweise fünf Minuten) hat bei allen Prozessen keinen Einfluss auf die eingelagerten Wasserstoffmengen. Die zu Beginn auf den Stahlblechen vorhandene Zinkschutzschicht ist nach zwei Minuten komplett entfernt. Die blanke Stahlblechoberfläche wird jedoch von dem Inhibitor wirkungsvoll geschützt.

Bei allen untersuchten Prozessen nimmt die Wasserstoffkonzentration im Grundmaterial relativ schnell ab. Die Tiefenfilmmessungen erfolgten zwei Tage nach der Beschichtung. Nach dieser kurzen Zeit hat sich der Wasserstoff noch nicht gleichmäßig im Grundmaterial verteilt, sondern befindet sich nahe

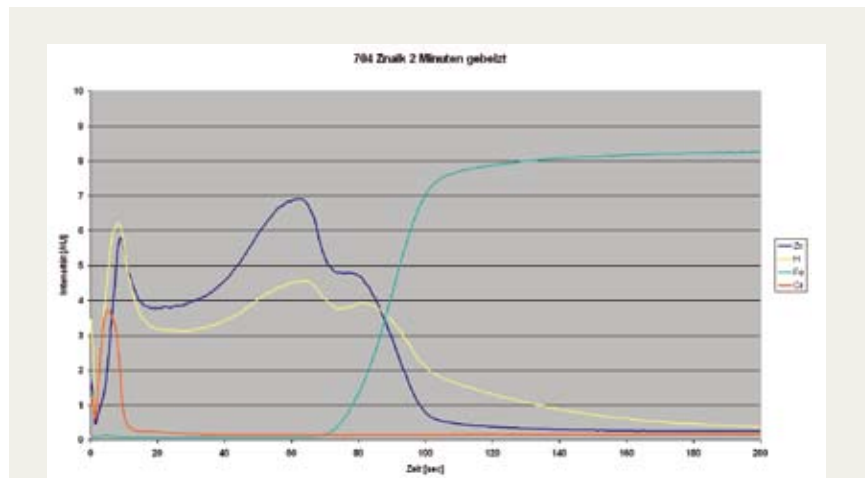


Bild 1: Hier ist das Tiefenprofil eines alkalisch verzinkten Stahlbleches erkennbar

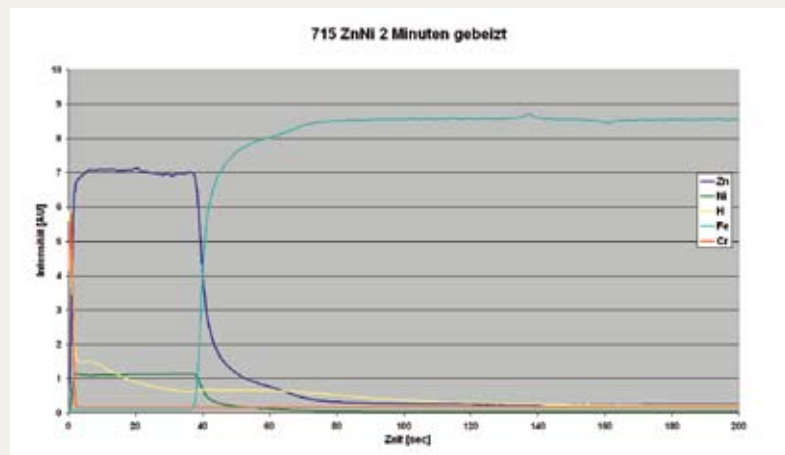


Bild 2: Lediglich beim Zink/Nickellegierungsprozess tritt an der Phasengrenze kein Maximum der Wasserstoffkonzentration auf

Verfahren	Beizzeit [min]	Intensität [AU] an der Phasengrenze	Intensität [AU] 10 s nach Phasengrenze
alk. Zink	2	3,7	2,3
alk. Zink	5	3,5	2,3
sauer Zink	2	2	1,2
sauer Zink	5	2,1	1,3
cyan. Zink	2	3,0	1,8
cyan. Zink	5	2,9	1,8
Zink/Nickel	2	0,8	0,8
Zink/Nickel	5	0,8	0,8
Zink/Eisen	2	3,6	2,3
Zink/Eisen	5	3,6	2,3

Tabelle 3: Intensität des Wasserstoffsignals bei den verschiedenen Beschichtungsarten

an der Grenzfläche zur abgeschiedenen Schicht.

Die GDOES-Messungen können untereinander verglichen werden, da die Bedingungen bei allen Messungen iden-

tisch waren. Die Zeiten sind keine Absolutwerte, gleiche Zeit bedeutet aber gleiche Sputtertiefe.

Listet man die Verfahren nach der erreichten Stromausbeute beim Beschich-

tungsprozess auf, so zeigt sich deutlich, das sauer Zink mit der höchsten Stromausbeute (>90 %) den geringsten Wasserstoffeinbau im Stahl hat. Die anderen Verfahren zeigen Stromausbeuten zwischen 60 und 70 %, der Wasserstoffeinbau ist hier ungefähr gleich.

Eine deutliche Ausnahme bildet der Zink/Nickelprozess. Obwohl er eine niedrige Stromausbeute aufweist (50 bis 60 %), ist die Wasserstoffkonzentration in der Schicht am geringsten. Hierfür werden in der Literatur verschiedene Gründe genannt. Eine der vorherrschenden Theorien besagt, dass sich zu Beginn der Abscheidung an der Eisenoberfläche eine nickelreiche Schicht ausbildet. Auf dieser scheidet sich Zink gleichmäßiger ab, es findet keine längere Wasserstoffentwicklung an der Eisenoberfläche statt, wie es in den Poren bei der Zinkabscheidung geschieht. Die Nickelschicht zwischen Eisen und Zink kann als Wasserstofffalle wirken und nach und nach den im Eisen befindlichen Wasserstoff sammeln. Zink stellt im Gegensatz zu Eisen und Nickel eine Diffusionsbarriere dar /4/.

Gute Übereinstimmung mit den Wasserstoffprofilen

Das Bruchverhalten der Wellensicherungsringe aus den verschiedenen Prozessen in Abhängigkeit von der Lagerzeit ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Es zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Wasserstoffprofilen im Eisenwerkstoff. Der saure Zinkprozess zeigt beim Vergleich der Zinkverfahren die geringsten Ausfallraten. Beim Zink/Nickelprozess brechen keine Ringe. Es fällt auf, dass bei sauer Zink und beim Zink/Eisenprozess die Brüche zunehmen, je länger die Wellensicherungsringe gelagert werden, wohingegen bei den anderen Verfahren die Bruchzahl nahezu konstant bleibt.

Um zu untersuchen, wie sich die Wellensicherungsringe unter Spannung über einen längeren Zeitraum verhalten, wurden wieder 25 Wellensicherungsringe direkt nach dem Beschichten auf einen Glasstab aufgezogen, nach

Lagerzeit	alk. Zink 10 µm	cyan. Zink 10 µm	sauer Zink 10 µm	Zink Eisen 10 µm	Zink Nickel 5 µm
0	15	8	1	2	0
7 Tage	13	7	1	3	0
2 Wochen	15	5	3	5	0
1 Monat	16	7	1	5	0
2 Monate	11	6	7	9	0

Tabelle 4: Einfluss der Lagerungszeiten: Beim Zinkverfahren ergeben sich die geringsten Ausfallraten, beim Zink/Nickelprozess brechen keine Ringe.

	alk. Zink 10 µm	cyan. Zink 10 µm	sauer Zink 10 µm	Zink Eisen 10 µm	Zink Nickel 5 µm
sofort	16	10	1	5	0
+ 24 h	3	2	5	4	0
+ 72 h	1	1	0	2	0
insgesamt	20	13	6	11	0

Tabelle 5: Untersuchung der Wellensicherungsringe, die über einen längeren Zeitraum unter Spannung stehen

30 Minuten kontrolliert und dann nicht vom Glasstab abgezogen (Tabelle 5).

Das Ergebnis deckt sich mit den vorherigen. Erneut zeigt der Zink/Nickelprozess keinen Ausfall. Die Messdauer von 30 Minuten unmittelbar nach dem Beschichten ist ausreichend, um das Sprödbruchverhalten eines Prozesses zu charakterisieren.

Bei dem Teil der beschichteten Wellensicherungsringe, die 24 Stunden bei 180 °C getempert waren, kam es in keinem Prozess zu einem Ausfall. Durch das Tempern wurde die eingelagerte Wasserstoffkonzentration im Stahl soweit verteilt oder ausgetrieben, dass die kritische Konzentration unterschritten wurde.

Testkit geeignet

Das Testkit zur Wasserstoffversprödung kann sowohl für die Untersuchung als auch zur Entwicklung neuer Beschichtungsprozesse angewendet werden. Die im Tiefenprofil gemessenen Wasserstoffkonzentrationen der untersuchten Beschichtungsprozesse stimmen sehr gut mit dem Sprödbruchverhalten der Wellensicherungsringe überein.

Wie schon aus der Praxis bekannt – und mit dem Testkit wirkungsvoll nach-

gewiesen – ist eine Wärmebehandlung nach der Beschichtung erforderlich, um Sprödbrüche zu verhindern. Eine Ausnahme bilden die Zink-Nickelschichten. Hier werden auch bei ausbleibender Wärmebehandlung keine Sprödbrüche beobachtet. Dies deckt sich sowohl mit den gefundenen niedrigen Wasserstoffkonzentrationen als auch mit den Ergebnissen aus dem Testkit. ─

Literatur

- /1/ Robert Bosch GmbH, Fachliche Hinweise N67F 800 00/3
- /2/ Verbesserung der Prozessfähigkeit mit dem Testkit Wasserstoffversprödung, I. Friede und P. Hülser, JOT-spezial 4-2007, S. XII-XVI
- /3/ Die Rolle des Wasserstoffs in der Galvanotechnik, Prof. W. Paatsch, BAM, Galvanotechnik 12/2005, Eugen G. Leutze Verlag
- /4/ Lohrengel et.al., Insitut für Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Projekt: Wasserstoffversprödung unter besonderer Berücksichtigung von Zink-Nickel, Vortrag am 23.11.2006 beim DGO Arbeitskreis Wasserstoffversprödung

Die Autoren:

Iris Friede, Dr. Peter Hülser,
SurTec Deutschland GmbH, Zwingenberg,
Tel. 06251 1717-0,
ph@surtec.com, www.surtec.com