

OPTIMIERTE WELLENSICHERUNGSRINGE

Wasserstoffversprödung einfach und sicher bestimmen

Zur Bestimmung der Wasserstoffversprödung bei galvanischen Prozessen kommen seit einigen Jahren Wellensicherungsringe zum Einsatz, die jedoch bislang nicht immer reproduzierbare Resultate lieferten. Die folgende Untersuchung zeigt auf, wie Wellensicherungsringe für Testkits hergestellt werden müssen, damit diese reproduzierbare Ergebnisse liefern.

Die Bestimmung der Wasserstoffversprödung bei galvanischen Prozessen mit Hilfe von Wellensicherungsringen bereitete bislang immer wieder Probleme wegen der schlechten Reproduzierbarkeit /1/. Ein Grund war, dass die Härten der gelieferten Wellensicherungsringe schwankten.

Die Ringe werden zur Bestimmung der Wasserstoffversprödung dem galvanischen Prozess unterzogen und anschließend auf einen Glasstab aufgezogen, wobei sie mittels einer Zange aufgeweitet werden und sich dabei eine definierte Biegezugspannung einstellt. Dann wird die Bruchrate der Ringe über die Zeit ermittelt. Sie ist ein direkter Hinweis auf eine vorhandene Wasserstoffversprödung.

Eine andere Messmethode besteht darin, die Ringe direkt auf einen Glasstab aufzuziehen und sie zum Beispiel einer Beize auszusetzen. Die Bruchrate gibt hierbei Aufschluss über das Risiko zur Wasserstoffversprödung in der Beize.

In jüngster Zeit wurden neben den Wellensicherungsringen mit einem Durchmesser von 5 mm auch solche mit einem Durchmesser von 28 mm verwendet. Sie haben den Vorteil, dass sie erheblich weniger empfindlich auf eine Aufweitung reagieren /2/. Bei den kleineren Wellensicherungsringen führt schon eine geringe Aufweitung zu

einer sehr hohen Biegezugspannung, während bei den großen Wellensicherungsringen die Aufweitung um ein 10-Faches größer sein kann. Allerdings benötigen die großen Wellensicherungsringe ein spezielles Aufweitegerät. Dieses ist zurzeit kostspielig und noch nicht am Markt erhältlich. Der Vorteil der kleinen Wellensicherungsringe ist, dass sie vor Ort, beispielsweise in Galvaniken, verwendet werden können. Für sie sind im Test keine aufwendigen Maschinen notwendig. Es werden nur ein geschliffener Glasstab, eine Zange und entsprechend eingestellte Wellensicherungsringe benötigt.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, durch Ermittlung der notwendigen Toleranzen und Parameter eine gute Reproduzierbarkeit des günstigen und leicht zu handhabenden Testkits zu erreichen. Eine enge Zusammenarbeit mit der Härterei stellt sicher, dass die Wellensicherungsringe immer identischen Härtebedingungen unterliegen. Zudem müssen die Anlassbedingungen (die Bedingungen für die Wärmebehandlung) festgelegt werden. Darauf wurde ein besonderes Augenmerk gelegt.

Mechanismus und Ursachen der Wasserstoffversprödung

Wasserstoff ist das leichteste und kleinste Element und kann daher relativ leicht durch Diffusion in Metalle

eindringen und durchdiffundieren. Hierbei wirken verschiedene Mechanismen. Wasserstoffversprödung entsteht, wenn in den metallischen Werkstoffen durch Korrosion atomarer Wasserstoff gebildet wird, der schneller in den Werkstoff hinein diffundiert, als er sich an der Oberfläche zu nicht diffusionsfähigen Wasserstoff (H_2)-Molekülen zusammenfügt.

Aufgrund seiner sehr geringen Masse und Größe liegt die Vermutung nahe, dass er eine sehr hohe Beweglichkeit im Kristallgitter des Eisens besitzt. Damit überhaupt eine Wasserstoffdiffusion zustande kommen kann, muss ein Platzwechselmechanismus im Eisengitter stattfinden /3/ (Bild 1). Aufgrund seiner geringen Größe unterliegt der Wasserstoff dem Zwischengitterdiffusionsmechanismus. Dieser Vorgang läuft bei Elementen mit kleinen Atomradien einfacher und auch schneller ab als bei Elementen mit großen Atomradien.

Werkstoffschäden können nur auftreten, wenn verschiedene Faktoren zusammenwirken. Es muss ein entsprechendes Wasserstoffangebot vorliegen. Ebenfalls muss der Wasserstoffeintritt (Absorption) gewährleistet werden und der Wasserstoff muss zum Ort der Versprödung im Werkstoff selbst transportiert werden. Bei einer Spannungsrissskorrosion muss zusätzlich noch eine mechanische Kraft auf

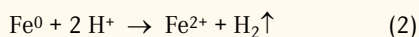
das Werkstück einwirken /4/. Diese Situation wird bei Verwendung des Wasserstoffversprödungs-Testkits herbeigeführt (Bild 2).

An der Grenzschicht zwischen Metall und Elektrolyten (wässriges Medium) gibt es Schwierigkeiten bei der Untersuchung der verantwortlichen Reaktion und den Auswirkungen auf die Entstehung und Absorption von Wasserstoff. Bei der Oberflächenbeschichtung müssen insbesondere die elektrolytische Entfettung, Beize und das Beschichtungsverfahren untersucht werden. Das Beizen in Salzsäure, Schwefelsäure oder auch Phosphorsäure stellt die größte Wasserstoffquelle dar. Besonders bei hochfesten Stahlteilen muss auf den Beizschritt geachtet werden. Hier ist ganz wichtig, dass der Beizschritt so kurz wie notwendig durchgeführt wird.

Beim Beizen werden die Oxid- und Zunderschichten beziehungsweise Rost von der Säure ohne Wasserstoffentwicklung aufgelöst (1):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Der Wasserstoff entsteht erst, wenn die Säure das Grundmetall auflöst (2). Die Protonen wirken hier als Oxidationsmittel. Sie oxidieren das Eisen und werden selbst zu elementarem Wasserstoff reduziert.



Diese Wasserstoffentwicklung verläuft über mehrere Teilschritte /6/:

1.) Als erstes bewegen sich die in der Flüssigkeit vorhandenen H^+ -Ionen zur Metalloberfläche hin. Dies wird als vorgelagerte Transportreaktion bezeichnet.

2.) Durch die im Metallgitter frei beweglichen Metallelektronen werden die Wasserstoffionen, die sich an die Metalloberfläche angelagert haben, zu adsorbiertem atomarem Wasserstoff. Der entscheidende Schritt bei dieser

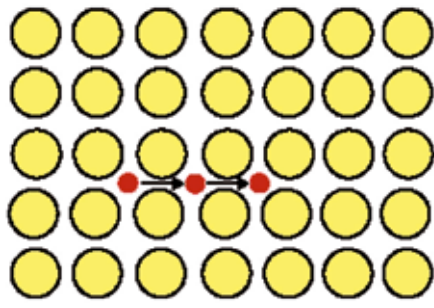


Bild 1: Schematische Darstellung der Diffusion: der Wasserstoff diffundiert über die Zwischen-gitterplätze im Eisengitter /3/

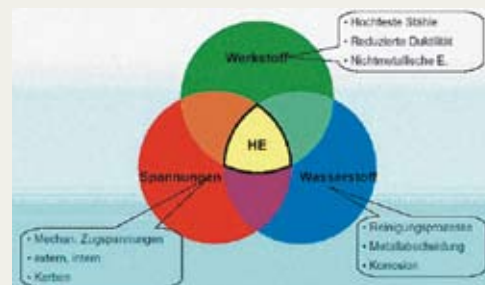


Bild 2: Die Wasserstoffversprödung ist von mehreren Faktoren abhängig. (Quelle: Bedingungen für die Wasserstoffversprödung /5/, mit freundlicher Genehmigung Prof. Paatsch)

Reaktion ist der Übertritt elektrischer Ladungen durch die Phasengrenze Metall/Lösung.

3.) Ein Teil, des so aufgenommenen Wasserstoffs diffundiert dann in das Metallgitter. Dies geschieht analog dem Mechanismus der Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase.

4.) Parallel dazu verläuft eine Rekombination des adsorbierten atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff.

Der in den Werkstoff eindiffundierte Wasserstoff kann nicht mehr ohne Weiteres aus dem Medium heraus diffundieren, da nach dem Beizen eine galvanische Schicht aufgebracht wird, die in vielen Fällen eine Diffusionssperre darstellt. Im Rahmen der Metallabscheidung kann ebenfalls Wasserstoff aus dem Elektrolyten in das Werkstück eindringen. Je höher die Konzentration an adsorbiertem Wasserstoff (H_{ad}) an der Oberfläche, umso stärker wird der ato-

mare Wasserstoff in den Werkstoff eindringen.

Besonderen Einfluss üben hier die Verunreinigungen, Ablagerungen von Korrosionsprodukten oder Rückständen, aber auch der Verarbeitungszustand der Metalle aus. Da in der heutigen Zeit zunehmend Legierungen eingesetzt werden, muss auch der Einfluss von metallischen und nichtmetallischen Elementen, die in das Metall eingelagert sind, berücksichtigt werden.

Die Mikrostruktur der Eisenwerkstoffe ist ein entscheidender Faktor für den Wasserstofftransport im Werkstoff. Die Diffusionsgeschwindigkeit, wie auch die Löslichkeit des Wasserstoffs im Werkstoff hängen ganz entscheidend vom Vorhandensein so genannter Wasserstofffallen, wie Versetzungen, Korngrenzen, Leerstellen, Fremdatomen oder Mikrorissen ab. Ihre Zahl kann ganz unterschiedlich sein. Sie wird maßgeblich

von Spannungs- und Dehnungszustand beeinflusst /4/.

Inhibitoren verhindern die Wasserstoffbildung

Um das Phasengrenzgeschehen zu beeinflussen, werden den Beizen häufig Inhibitoren zugesetzt, die die Wasserstoffbildungsrate senken und/oder die Phasengrenzaktivität des atomaren Wasserstoffs vermindern /2/. Inhibitoren beeinflussen die anodische Metallauflösung und die kathodische Wasserstoffbildung. Dennoch ist nicht jeder Inhibitor, der diese Eigenschaften erfüllt, geeignet. Wenn auch die Wasserstoffrekombination stark gehemmt wird, diffundiert der gesamte entstandene Wasserstoff in den Werkstoff ein.

Bei Schwefelwasserstoff (H_2S)-haltigen Medien muss man besondere Vorsicht walten lassen, da sie den Wasserstoffeintritt an der Grenzschicht zum Werkstoff stark erhöhen können, was

eine Gefahr für die Lebensdauer des Werkstoffs darstellt.

Anlassen bei unterschiedlichen Bedingungen

Die verwendeten Wellensicherungsringe nach DIN 471 wurden beim Hersteller nach definierten Vorgaben gehärtet. Sie dürfen auf keinen Fall phosphatiert sein, da dieses einen entscheidenden Einfluss auf die Härte hat. Gehärtet wurden die Wellensicherungsringe in einem Durchlaufofen für drei Minuten bei 820 °C. Das Abschrecken erfolgte direkt im Anschluss in Isomax 166 Öl.

Die gehärteten Wellensicherungsringe wurden unter Variation von Zeit und Temperatur angelassen und anschließend einem Versprödungstest in Salzsäure unterzogen. Die ermittelte Bruchrate wurde mit früheren Chargen verglichen. Ziel des Anlassens der Wellensicherungsringe ist es, sie in einen Zustand zu bringen, dass sie weder zu spröde noch zu weich sind. Bei zu hoher Sprödigkeit brechen die Ringe schon beim Aufziehen auf den Glasstab, bei einer zu geringen Sprödigkeit brechen sie auch in der uninhibierten Beize nicht.

Da das Härten der Wellensicherungsringe in mehreren Chargen verläuft, ist der Test jeder einzelnen Charge erforderlich. Hierzu wurden 100 Wellensicherungsringe in Isopropanol entfettet und anschließend vorsichtig auf einem Blech ausgebreitet und bei der entspre-



Bild 3: Zange (links) zum Aufziehen der Wellensicherungsringe und Versprödungstest (rechts): in der Säurelösung liegt der Glasstab mit aufgezogenen Wellensicherungsringen /7/.

chender Temperatur und Zeit im Ofen angelassen. Beim Ausbreiten auf dem Blech ist darauf zu achten, dass die Wellensicherungsringe nach Möglichkeit nicht übereinander liegen.

Versprödung in der Beize sichtbar

Nach dem Abkühlen wurden die Versprödungstests durchgeführt. 25 Wellensicherungsringe wurden auf einen geschliffenen Glasstab mit einem Durchmesser von 5 mm ± 0,02 mm aufgezogen und in eine Lösung mit 2 Volumenprozent Salzsäure (HCl) bei 25 °C getaucht. Beim Aufspannen ist eine zu starke Aufweitung zu vermeiden, da sich die Ringe dann plastisch verformen. Eine entsprechend eingestellte Zange und Glasstäbe, die auf ein genaues Maß geschliffen werden und eine möglichst kleine Toleranz aufweisen, sind notwendig (Bild 3). Die oben angeführte Salzsäure-Lösung wird

im weiteren Verlauf als die uninhibierte Lösung bezeichnet. In dieser Lösung müssen alle Wellensicherungsringe innerhalb einer halben Stunde vom Glasstab abplatzen oder zumindest brechen.

Anschließend wurden 25 weitere Wellensicherungsringe auf einen Glasstab aufgezogen und in eine Lösung, die aus 1:1 Salzsäure und Wasser mit 2,5 Volumenprozent SurTec 424 (Inhibitor) besteht, getaucht. Diese Lösung wird im weiteren Verlauf als die inhibierte Lösung bezeichnet. Hier sollte innerhalb einer halben Stunde kein Wellensicherungsring abplatzen oder brechen, wenn die Ringe optimal angepasst werden. Drei bis fünf defekte Wellensicherungsringe gegen Ende des Versuches sind noch akzeptabel. Sollten mehr Wellensicherungsringe brechen, so sind diese zu spröde eingestellt.

Anlassbedingungen	Charge 1		Charge 2		Charge 3	
	uninhibiert	inhibiert	uninhibiert	inhibiert	uninhibiert	inhibiert
250°C 17 Stunden	4	0	12	0	9	1
250°C 5 Stunden	11	1	11	1	21	1
200°C 17 Stunden	24	3	25	2	22	2

Tabelle 1: Ergebnisse der angelassenen Wellensicherungsringe in inhibierter und uninhibierter Salzsäure. In der Tabelle ist die Zahl der jeweils abgeplatzten Wellensicherungsringe angegeben. Auf den Glasstab wurden jeweils 25 Stück aufgezogen.

Während des halbstündigen Tests in der uninhibierten Beize wurden die Zeiten notiert, bei denen die Wellensicherungsringe vom Glasstab abplatzten beziehungsweise brachen und in einem Diagramm dargestellt. Die optimale Temperatur und Zeit für das Anlassen war gefunden, wenn in der inhibierten Beize kein, beziehungsweise weniger als fünf Wellensicherungsringe brachen und die Kurve in der uninhibierten Beize außerdem möglichst weitgehend mit früheren Kurvenverläufen übereinstimmte. Die Beizversuche wurden im zeitlichen Abstand wiederholt, um die Lagerstabilität der so behandelten Wellensicherungsringe zu untersuchen. Dieser Zeitraum umfasste drei Monate.

Optimierung der Anlassbedingungen

Um die Bestimmung der Anlassbedingungen für die Wellensicherungsringe darzustellen, werden exemplarisch drei Chargen aus dem Jahre 2006 behandelt und mit älteren Chargen von 1999 und 2000 verglichen. Die Anlassbedingungen bei diesen beiden Chargen betragen 3 Stunden bei 300 °C. Ein Messzeitraum von 30 Minuten ist erforderlich, um das Verhalten von mindestens 90 Prozent der Ringe zu erfassen. Die Härten der verschiedenen Ringe lagen in der Größenordnung von 600 ± 50 HV.

Das Anlassen der Chargen aus 2006 für 17 h bei 250 °C (Tabelle 1) führt zwar bei der inhibierten Beize zu dem gewünschten Ergebnis, bei der uninhibierten Beize weicht das Ergebnis jedoch stark von denen aus den Jahren 1999 und 2000 ab. Nach dem Anlassen haben die Ringe nicht mehr die nötige Sprödigkeit. Daraus folgt, dass bei gleichen Härtebedingungen durchaus andere Anlassparameter notwendig sind, um zum gleichen Versprödungsverhalten zu gelangen. Geringfügige Veränderungen in der Stahlzusammensetzung und in dem Härteprozess können hierfür die Ursachen sein.

Um eine höhere Härte zu erhalten, wurden die Anlassbedingungen auf fünf

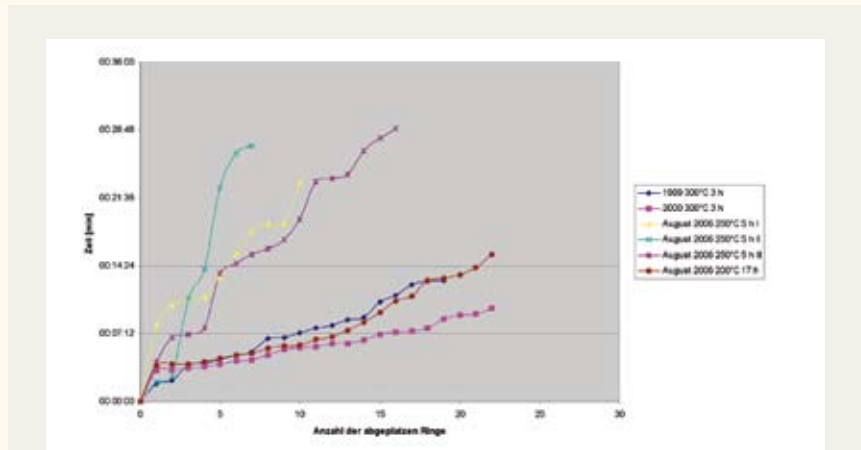


Bild 4: Vergleich von Chargen, die mit einer zu hohen Temperatur (250 °C, 5 h) angelassen worden sind, und solchen, die mit korrekter Temperatur angelassen wurden

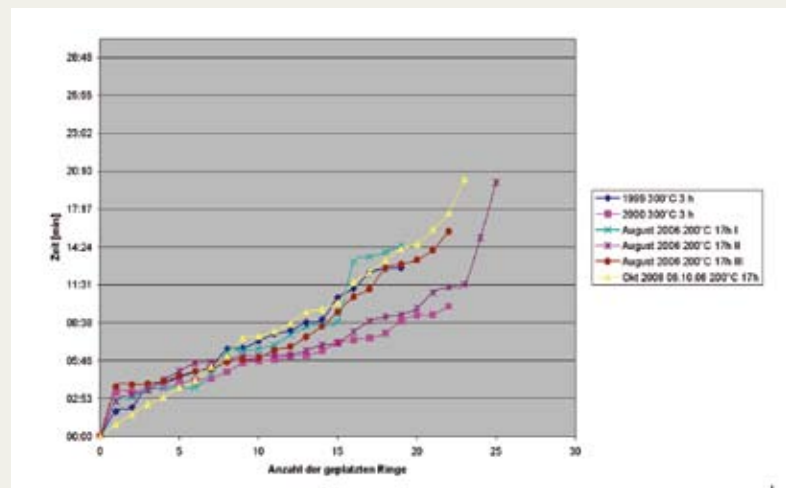


Bild 5: Nach geänderten Anlassbedingungen (17 h bei 200 °C) ergibt sich eine Kurve, die denen der älteren Chargen annähernd entspricht

Stunden bei 250 °C verkürzt (Bild 4). Wieder verhält sich die inhibierte Beize wie gewünscht, eine Charge der Uninhibierten entspricht schon ungefähr den Vorgaben, die anderen beiden weichen jedoch immer noch stark ab. Die Ringe sind immer noch zu weich. Die Anlassbedingungen müssen entsprechend verändert werden. Nach 17 h bei 200 °C ergibt sich eine Kurve, die denen der älteren Chargen annähernd entspricht (Bild 5) auch die inhibierte Beize entspricht den Vorgaben.

Lagerungstest positiv

Nachdem die optimalen Anlassbedingungen gefunden waren, wurden die drei Chargen aus 2006 entsprechend

behandelt und nach bestimmten Zeiten dem Versprödungstest in uninhibierter und inhibierter Beize ausgesetzt. Bild 6 zeigt, dass sich das Versprödungsverhalten über einen Zeitraum von drei Monaten nicht gravierend verändert hat. Dies ist für den Wasserstoffversprödungstest von großer Wichtigkeit, da es erlaubt, größere Mengen an Wellensicherungsringen zu behandeln und sie dann zu einem späteren Zeitpunkt einzusetzen.

Wellensicherungsringe, die unangelassen gelagert und dann frisch angelassen wurden haben sich ebenfalls nicht deutlich verändert. Ein Anlassen von Chargen aus 2006 in mehrwöchigem Abstand führte bei gleichen

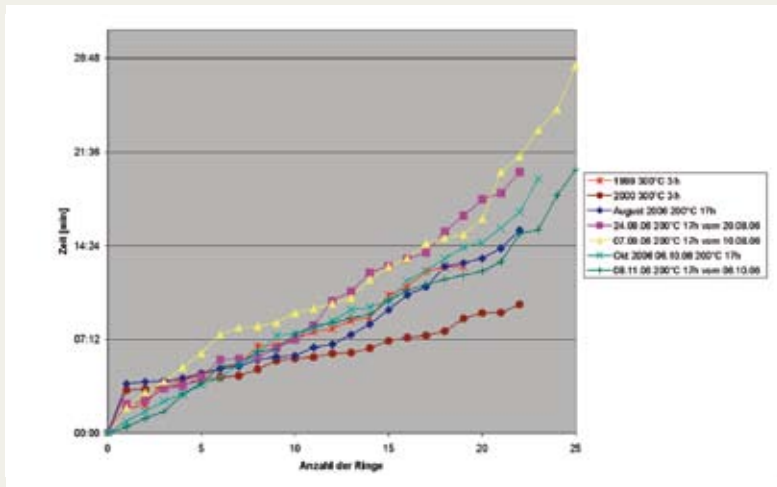


Bild 6: Das Versprödungsverhalten der Wellensicherungsringe ändert sich innerhalb von drei Monaten kaum

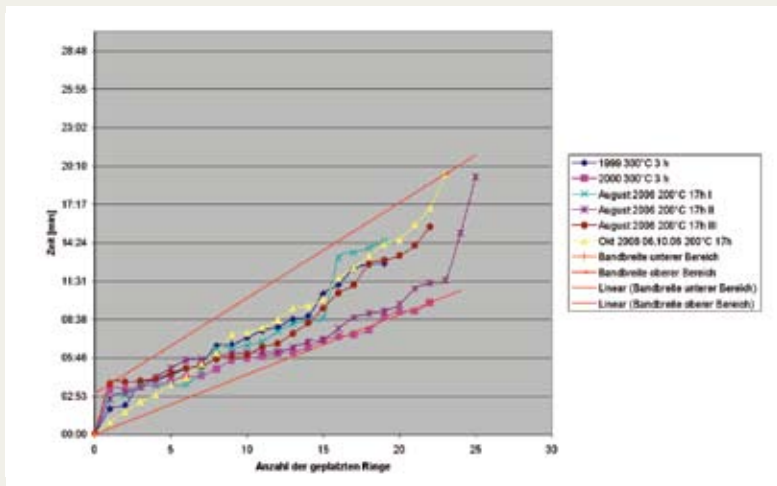


Bild 7: Die Anlassbedingungen müssen so gewählt werden, dass ihr Versprödungsverhalten innerhalb der gezeigten Grenzen liegt

Anlassparametern zu vergleichbaren Werten. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Wellensicherungsringe nach dem entsprechenden Härten und Anlassen ein reproduzierbares Versprödungsverhalten zeigen. Damit wird es möglich, galvanische Prozesse auf ihre Versprödungsgefahr hin zu untersuchen, beziehungsweise bei laufenden Prozessen das Versprödungsrisiko zu minimieren oder auszuschließen.

Optimierter Testkit

Das manuelle Testkit zur einfachen und praktischen Überprüfung auf Wasserstoffversprödung hat sich seit Jahren

bewährt. Es kann entweder prozessnah oder direkt im Prozess eingesetzt werden. Bisher ergaben sich aber stets Kalibrierungsprobleme bei unterschiedlichen Produktionschargen. Daher waren seine Einsatzmöglichkeiten doch begrenzt.

Es konnte nun gezeigt werden, dass einmal angelassene Ringe in ihren Versprödungseigenschaften über einen längeren Zeitraum stabil bleiben. Auch ein späteres Anlassen der Ringe einer Charge führt bei gleichen Anlassbedingungen zu reproduzierbaren Ergebnissen. Bei neuen Chargen müssen die Anlassbedingungen so gewählt werden,

dass ihr Versprödungsverhalten innerhalb der in Bild 7 gezeigten Grenzen liegt, die sich aus Chargen vergangener Jahre ergab. Die hier gezeigten Ergebnisse haben das Testkit Wasserstoffversprödung reproduzierbar gemacht. Damit entfallen die bisherigen Probleme, und es ist universell einsetzbar.

In einer weiteren Veröffentlichung wird gezeigt werden, wie dieser Test auf die unterschiedlichen Beschichtungsverfahren anzuwenden ist. ─

Literatur

- /1/ Robert Bosch GmbH, Fachliche Hinweise N67F 800 00/3
- /2/ Ina Schröder-Rentrop: Entwicklung eines praxisgeeigneten Prüfverfahrens zur Bewertung des Wasserstoffgefährdungspotentials von Salzsäuren und Vergleich der Wirksamkeit von Inhibitoren, Shaker Verlag, Band 2/2005
- /3/ Dr.-Ing. Peter Sommer: Dem Wasserstoff auf der Spur 1, Wärmebehandlungsmarkt 3/1999
- /4/ Guido Gerhard Juilfs: Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegiertem Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrads und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien, Dissertation an der TU Hamburg-Harburg; www.energieportal24.de/modules.php?name=Downloads&d.op=MostPopular
- /5/ Prof. Wolfgang Paatsch: Vermeidung von Wasserstoffversprödung bei der Beschichtung hochfester Stähle, Vortrag beim 13. Leipziger Fachseminar am 16. März 2006
- /6/ Dr.-Ing. Simone Schwarz: Dem Wasserstoff auf der Spur 2, Wärmebehandlungsmarkt 4/1999
- /7/ SurTec Technischer Brief 08, www.surtec.com

Die Autoren:

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