

# Vermeidung der Wasserstoffversprödung bei der Verzinkung gehärteten Stahls

Patricia Preikschat und Dr. Rolf Jansen, SurTec GmbH, Zwingenberg

In verschiedenen Prozeßschritten entsteht bei der galvanischen Verzinkung von Stahl verfahrensbedingt Wasserstoff, nämlich beim Beizen, beim kathodischen elektrolytischen Entfetten sowie bei der eigentlichen Verzinkung. Der Wasserstoff kann in das Grundmetall eindiffundieren und insbesondere gehärtete Teile durch Wasserstoffversprödung soweit beeinträchtigen, daß sie unter Belastung brechen.

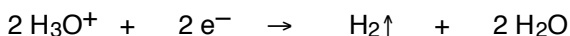
Wie sollte die Vorbehandlung, insbesondere die Beize gestaltet werden, um die Wasserstoffaufnahme zu minimieren? Gibt es Unterschiede bei den Zinkverfahren und wie wirken diese sich aus; können alle Elektrolyte eingesetzt werden? Wie läßt sich eingelagerter Wasserstoff am besten und sichersten austreiben, ohne die Zinkschicht zu zerstören?

Dieser Beitrag gibt Antworten auf diese Fragen und diskutiert Konzepte und Maßnahmen zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung.

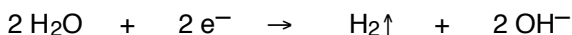
## 1 Entstehung des Wasserstoffs

Beim Beizen in Mineralsäuren, bei der kathodischen elektrolytischen Reinigung sowie bei der elektrolytischen Verzinkung kommt es zur Wasserstoffentwicklung. Dabei handelt es sich in allen Fällen um eine kathodische Reduktion. Beim Beizen in Mineralsäuren findet der zugehörige anodische Teilschritt – hier die Metallauflösung – an Ort und Stelle der Wasserstoffentwicklung statt, bei der elektrolytischen Reinigung und Verzinkung dagegen läuft die zugehörige anodische Sauerstoffentwicklung bzw. Zinkauflösung getrennt davon an den Anoden ab:

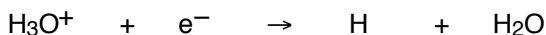
im Säuren:



im Alkalischen:



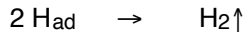
Die gezeigten Reaktionen erfolgen schrittweise, d.h. die Hydroniumionen werden einzeln entladen, bzw. die Wassermoleküle werden einzeln gespalten. Dabei entsteht in jedem Fall zunächst atomarer Wasserstoff:



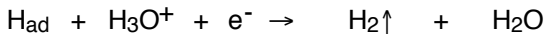
## 1.1 Wege des Wasserstoffs

Der atomare Wasserstoff benötigt unbedingt einen Bindungspartner und ist deshalb äußerst reaktiv. Bis er auf ein weiteres Wasserstoffatom trifft, begnügt er sich mit den Eisenatomen der Werkstückoberfläche als Bindungspartner. Man spricht in diesem Fall von adsorbiertem (atomarem) Wasserstoff  $H_{ad}$ . Der adsorbierte, atomare Wasserstoff kann sich mit seinesgleichen zum  $H_2$ -Molekül verbinden, das schließlich in Gasblasen aufsteigt und keine Gefahr mehr für den Werkstoff bedeutet. Er kann aber auch in das Basismaterial eindiffundieren und dort das Gefüge schädigen.

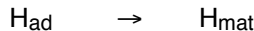
### Kombination zum gasförmigen $H_2$ :



oder:

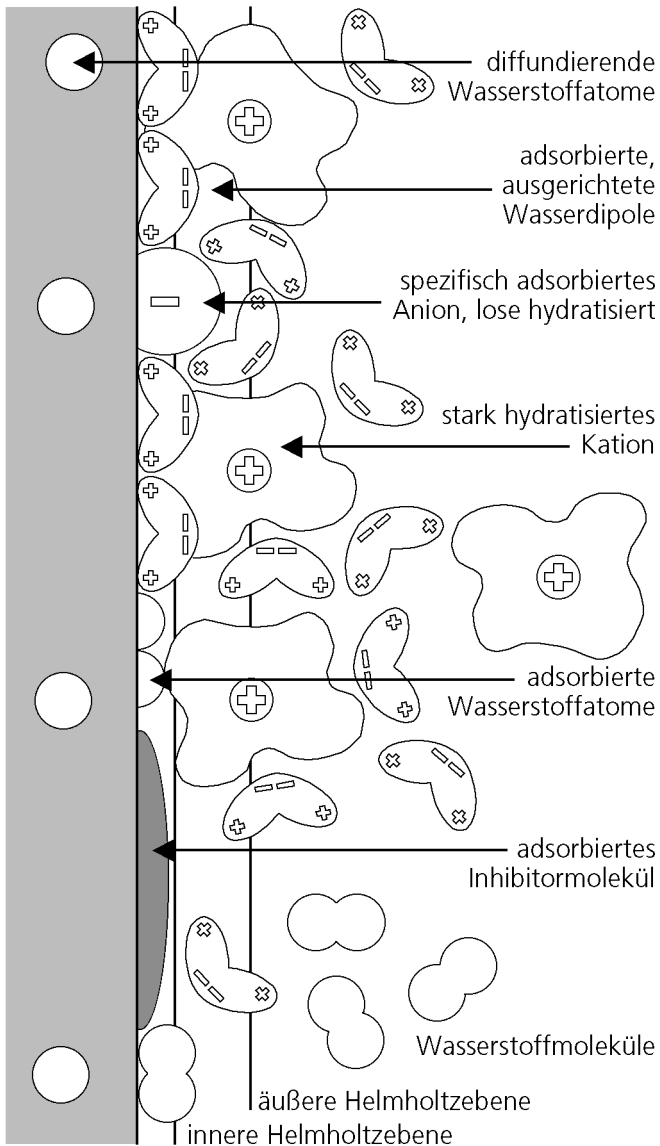


### Diffusion ins Materialinnere:



Metalloberflächen in Elektrolyten weisen generell eine Schicht aus adsorbierten Elektrolytbestandteilen, z. B. Wassermolekülen, Kationen, Anionen oder Organik (Inhibitoren, Tenside) auf, **Abb 1**. Der Bedeckungsgrad (das Verhältnis der mit einer Teilchensorte bedeckten Oberfläche zur Gesamtoberfläche) ist abhängig vom elektrochemischen Potential der Spezies, von der Temperatur sowie von den Konzentrationen aller Komponenten im Elektrolyten.

Den Diffusionsgesetzen entsprechend erfolgt der Transport von atomarem Wasserstoff ins Materialinnere um so schneller, je höher die Differenz zwischen der  $H_{ad}$ -Oberflächenkonzentration (= Bedeckungsgrad) und der H-Konzentration im Inneren ist. Das heißt, ein hoher Bedeckungsgrad mit atomarem Wasserstoff hat eine schnellere Wasserstoffaufnahme durch das Material zur Folge und umgekehrt. Entscheidend ist auch die Expositionszeit: bei kurzen Behandlungszeiten findet nur wenig Wasserstoff Gelegenheit, ins Material einzudringen.



**Abb 1:** Metalloberflächen in Elektrolyten sind immer mit adsorbierten Elektrolytbestandteilen bedeckt

## 2 Prüfung auf Wasserstoffversprödung und Prüfteile

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 eine Antwort geben:

- A** Genügen alle Teile einer Charge den Festigkeitsanforderungen  
**B** Sind alle Fertigungs- und Behandlungsschritte einwandfrei

Ergebnis der Prüfung	Aussage zu A	Aussage zu B
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 möglicherweise fehlerfrei
Gesamte Charge geprüft und sie erfüllt die Anforderungen	Charge war in Ordnung	Fertigungsprozeß ist (war) fehlerfrei

Die Tabelle zeigt, daß man eigentlich die gesamte Charge prüfen muß, 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	Aussage zu A	Aussage zu B
Wasserstoffaufnahme übersteigt kritisches Maß	(-)	(-)
Wasserstoffaufnahme bleibt unkritisch	(+)	(+)

Auch die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme liefert keine harten Ergebnisse im Sinne einer Qualitätskontrolle. Schon die Definition des kritischen Maßes ist sehr schwierig und birgt große Unsicherheiten in sich.

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

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,

so ließe sich anhand der Prüfergebnisse die für eine Qualitätskontrolle notwendige Sicherheit ableiten.

Ergebnis der Prüfung	Aussage zu A	Aussage zu B
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

Als Prüfteile kommen Sicherungsringe DIN 471, 5 × 0,6, 650 HV, die von Mitarbeitern der Zentralen Forschungsabteilung FV/PLO1 der Fa. BOSCH in Schwieberdingen zuerst vorgeschlagen wurden.

Jeweils 25 Sicherungsringe durchlaufen alle Behandlungsschritte der galvanischen Verzinkung inklusive Wärmebehandlung zusammen mit der eigentlichen Ware und werden schließlich mit einer Zange auf einen Glasstift mit exakt 5 mm



**Abb. 2:** Testkit Wasserstoffversprödung

Durchmesser aufgespannt. Die Zange besitzt eine Stellschraube, so daß ein Überdehnen der Ringe ausgeschlossen werden kann. Die Ringe müssen sich ohne zu brechen aufspannen lassen, und auch nach 24 h Lagerung dürfen sich keine Brüche zeigen.

Die Ringe eignen sich auch für die Untersuchung von einzelnen Behandlungsschritten z.B. zur Bewertung von Beizadditiven oder zur Überprüfung der Effektivität einer Wärmebehandlung.

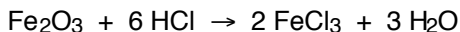
### 3 Maßnahmen gegen das Eindringen von Wasserstoff

Allgemein sollte der Bedeckungsgrad mit atomarem Wasserstoff bei den Prozeßschritten Beize, elektrolytische Entfettung und Verzinkung möglichst klein sein, und die Expositionszeiten sind jeweils so kurz wie möglich zu halten.

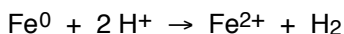
#### 3.1 Mineralsäurebeizen

Das Wasserstoffangebot in Mineralsäurebeizen ist sehr hoch, und die Expositionszeiten sind teilweise sehr lang. Hochfeste Teile sollten daher am besten überhaupt nicht gebeizt werden. Dennoch sind sie meist so stark verschmutzt bzw. passiv, daß sie sich ohne Beizschritt gar nicht weiterverarbeiten lassen. Daher sollte möglichst kurz gebeizt werden; nach einschlägigen Normen [1] darf bei kritischen Teilen die Beizdauer 5 min nicht überschreiten. Es ist besser, mit höherer Säurekonzentration kurz zu beizen als lang mit niedriger Konzentration. Ferner muß inhiert gebeizt werden.

Oxid- und Zunderschichten bzw. Rost wird in Säure ohne Wasserstoffentwicklung aufgelöst:



Wasserstoff entsteht erst, wenn die Säure das Grundmetall auflöst. Die Protonen sind das Oxidationsmittel. Sie oxidieren das Eisen und werden dabei selber zu elementarem Wasserstoff reduziert:



Geeignete Inhibitormoleküle werden durch die blanke Eisenoberfläche chemisorbiert, während sie auf oxidischen Oberflächenstellen nicht festgehalten werden. Auf diese Weise verhindern sie die Eisenauflösung und damit die Was-

serstoffentwicklung, ohne aber die eigentliche Aufgabe der Beize, nämlich die Auflösung von Oxiden, zu behindern.

Zudem wird der Bedeckungsgrad mit atomarem Wasserstoff durch geeignete Beizzusätze verringert, und die freie, durch Wasserstoff belegbare Oberfläche wird vermindert.

Inhibierte Beizen kann man jedoch nicht uneingeschränkt empfehlen. Es gibt Beizinhibitoren, die es dem atomaren Wasserstoff erschweren, sich zum molekularen Wasserstoff zu kombinieren (Promotoreffekt). Er wird somit praktisch zur Diffusion in das Eisen gezwungen.

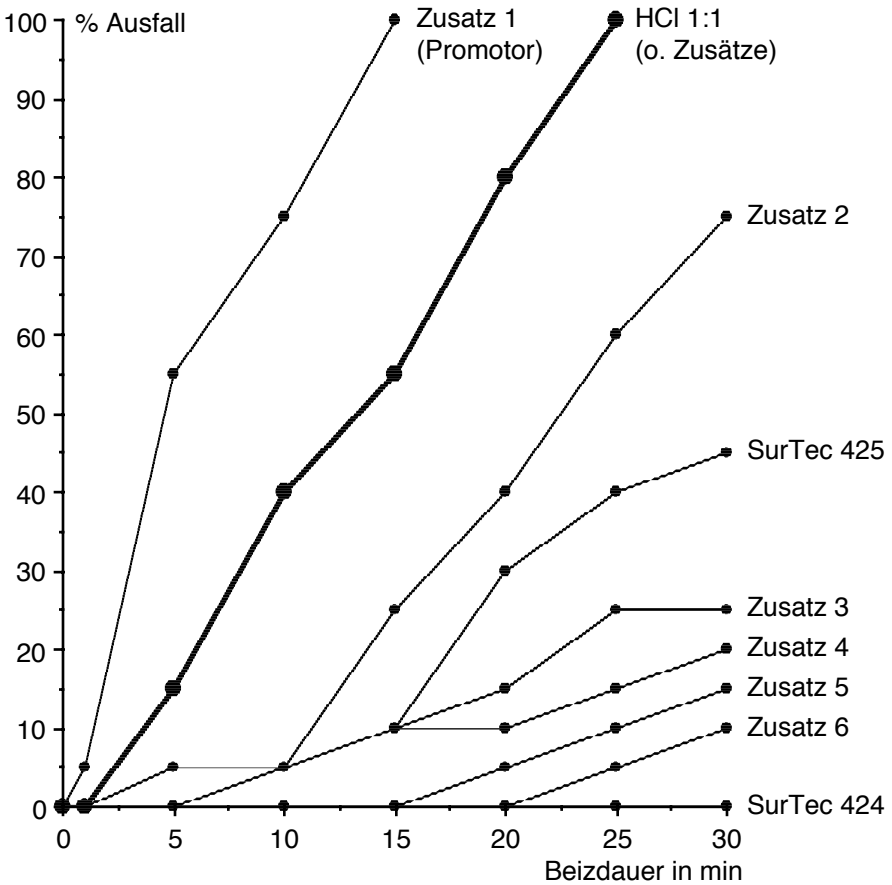
Die Wirkung von Beizadditiven kann mit dem in Kapitel 2 vorgestellten Testkit Wasserstoffversprödung untersucht werden. 25 unbeschichtete Sicherungsringe werden mit der Zange auf den Glasstift aufgespannt und in die Beize gelegt, **Abb. 3**. Hierzu verwendet man sinnvollerweise ein hohes Glasgefäß, weil die Sicherungsringe unter Umständen sehr heftig brechen und ihre Bruchstücke herausgeschleudert werden können. Es ist unbedingt eine Schutzbrille zu tragen. In Zeitabständen von 1 bis 5 min werden die Brüche gezählt und gegen die Zeit aufgetragen.

In **Abb. 4** sind die Ergebnisse von einigen solcher Versuche in halbkonzentrierter Salzsäure ohne und mit Beizzusätzen zusammengestellt. Die meisten Beizzusätze vermindern die Gefahr der Wasserstoffversprödung. Es gibt hier jedoch sehr große Unterschiede in der Wirksamkeit. Ein Additiv hat sich als Promotor für die Wasserstoffversprödung gezeigt.

Spezielle Abmischungen ausgewählter Inhibitoren und Netzmittel haben eine besonders gute Wirkung. Durch den gezielten Einsatz dieser Mischungen besteht die Möglichkeit, mit konzentrierter Salzsäure zu arbeiten, weil sie die Wasserstoffentwicklung und damit die Bildung von Aerosolen und HCl-Dämpfen stark unterdrücken. Auf diese Weise kann die Reinigungswirkung der Beize verstärkt und die Beizdauer kann trotzdem kurz gehalten werden.



**Abb. 3:** Sicherungsringe im Beizversuch



**Abb. 4:** Es gibt besser und schlechter geeignete Inhibitoren hinsichtlich der Wasserstoffaufnahme (Beizlösung bei allen Versuchen HCl 1:1 bei Raumtemperatur)

### 3.2 Elektrolytische Reinigung

Gehärtete Teile dürfen auf gar keinen Fall kathodisch gereinigt werden. Es darf nur anodisch elektrolytisch gereinigt werden. Das Wasserstoffangebot und die Expositionszeit bei einer kathodischen elektrolytischen Entfettung ist sehr hoch

und deshalb nach den einschlägigen Normen für kritische Teile verboten. Auch Polwechsel ist nicht zulässig.

### **3.3 Zinkbad**

Zink wirkt als Diffusionsbarriere für atomaren Wasserstoff, und so wird oft vermutet, daß die Wasserstoffentwicklung bei der elektrolytischen Verzinkung nur kritisch sei, solange sich noch keine deckende Zinkschicht aufgebaut hat. Tatsächlich nehmen jedoch auch wasserstoffarm vorbehandelte Teile während der Verzinkung Wasserstoff auf, insbesondere in alkalischen Elektrolyten.

Schwachsaure Elektrolyte haben eine höhere Stromausbeute als die alkalischen Elektrolyttypen, d. h. es wird insgesamt weniger Wasserstoff entwickelt. Andererseits sind die für eine vollständige Bedeckung und damit maximale Diffusionsgeschwindigkeit erforderlichen Mengen an Wasserstoff so gering, daß sie auch im schwachsauren Elektrolyten ohne weiteres erreicht werden können.

Die Auswirkung des Elektrolyttyps und der Badzusammensetzung auf die Einwanderung von Wasserstoff muß im Zusammenhang mit Stromausbeute und Metallverteilung diskutiert werden. Alle Maßnahmen die zur Erhöhung der Stromausbeute führen wirken sich günstig aus. Durch eine bessere Metallverteilung werden auch die Stellen im niedrigen Stromdichtebereich schneller mit Zink gedeckt, wodurch die Wasserstoffaufnahme geringer wird.

### **3.4 Nacharbeit**

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 zwingend einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Die Vorgehensweise ist in jedem Fall mit dem Auftraggeber abzustimmen.

## **4 Wärmebehandlung zur Austreibung von Wasserstoff**

### **4.1 Grundlagen der Wärmebehandlung**

Viele Metalle, darunter auch Eisen, sind in der Lage, atomaren Wasserstoff unter Bildung der entsprechenden Metallhydride zu lösen. Dadurch ändert sich das Gefüge des Materials, es wird spröder. Die eigentliche Schädigung wird durch Zugspannungen, auch Zugeigenspannung, ausgelöst. Fehlstellen im Gefüge fördern diesen Prozeß noch weiter, und so können kritische Teile regelrecht gesprengt werden.

Das Eindringen von Wasserstoff ins Grundmetall kann bei den verschiedenen Prozeßschritten der galvanischen Verzinkung minimiert, aber nie ganz vermieden werden. Solange der Wasserstoff atomar im Eisen gelöst ist, kann er aber bis zu einem gewissen Grade wieder ausgetrieben werden. Dabei ist zu beachten, daß sich im Anschluß an die galvanische Behandlung der Hauptanteil des eingewanderten Wasserstoffs noch in der Nähe der Phasengrenze Eisen/Zink befindet. Dadurch besteht ein hohes Konzentrationsgefälle in Richtung Phasengrenze, das zu Anfang für eine schnelle Ausgasung sorgen könnte. Mit dem Abbau des Konzentrationsgefälles sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit.

Auf der anderen Seite besteht auch ein Konzentrationsgefälle in Richtung Materialinneres, das dazu führt, daß ein Teil des Wasserstoffs tiefer in das Material einwandert, was ebenfalls die Konzentrationsunterschiede ausgleicht, so daß die Wanderungsgeschwindigkeit sinkt. Daraus ergibt sich, daß die Wärmebehandlung so schnell wie möglich einsetzen sollte, um das hohe Anfangskonzentrationsgefälle in Richtung Oberfläche auszunutzen.

### **4.2 Klassische zweistufige Methode (alte DIN-Methode)**

Nach einer Anschlagverzinkung von 3-4  $\mu\text{m}$  Zink wird bei der für das Werkstück erforderlichen Temperatur (i. d. R. 180-200 °C) für ca. zwei Stunden wärmebehandelt und anschließend auf Endschichtstärke weiterverzinkt, anschließend erneut wärmebehandelt und schließlich chromatiert. Diese Verfahrensweise birgt jedoch Risiken:

1. Die Schichtstärke ist bereits höher als errechnet, es wird dadurch zu kurz getempert, Wasserstoff verbleibt im Werkstoff.
2. Die Zinkschicht wird bei höheren Temperaturen (> 215 °C) je nach Verfahren stärker angegriffen, was zu Mattigkeit und optischen Nachteilen und in schlimmeren Fällen bereits zu Blasenbildung führen kann.

3. Die Zinkschicht ist zu dünn; nach dem 1. Tempern kommt beim Aktivieren stellenweise wieder Eisen mit Säure in Berührung und wird hierbei und bei der Weiterverzinkung erneut mit Wasserstoff beladen.

Der Hauptnachteil der zweistufigen Methode ist jedoch die aufwendige Verfahrensweise und die wesentlich längere benötigte Arbeitszeit; oft wird deshalb auf die zweite Wärmebehandlung verzichtet und damit das Risiko des insgesamt zu kurzen Austreibens in Kauf genommen. So sind jedoch das Aussehen der Zinkschicht und der Chromatierung in der weiteren Abfolge problemlos zu gewährleisten.

### 4.3 Einstufige Methode

Seit einiger Zeit ist bekannt, daß die Wasserstoffdiffusionssperre Zink so undurchlässig nicht ist, und daß, ausreichend hohe Temperaturen und lange Zeit vorausgesetzt, mit sehr hoher Sicherheit auch nachträglich noch entgast werden kann. Bei der einstufigen Methode wird auf Endschichtstärke, d. h. teilweise bis zu 20  $\mu\text{m}$  verzinkt, getrocknet und bei 210-240 °C getempert.

Die Temperatur läßt sich jedoch nicht beliebig steigern. Bei 225 °C beginnt die verstärkte Luftoxidation des Zinks. Außerdem hat Zink bei diesen Temperaturen schon einen nennenswerten Dampfdruck. Für eine sinnvolle einstufige Wärmebehandlung liegt somit die oberste Grenze bei 225 °C. Als Risiken dieser Verfahrensweise sind zu nennen:

1. Es wird möglicherweise zu kurz getempert.
2. Bei zu hoher Wasserstoffbeladung kann es zu Blasenbildung in der Zinkschicht kommen, indem sich ein Stau an der Phasengrenze Eisen/Zink bildet (diese Gefahr läßt sich erheblich verringern, wenn das Werkstück – entgegen den wirtschaftlichen Erfordernissen – langsam aufgeheizt wird, das u. U. zu schnelle Ausgasen am Anfang verläuft dann verhaltener.)
3. Bei Temperaturen oberhalb 220 °C und bei längeren Haltezeiten schon ab 200 °C wird die Zinkschicht oxidativ durch Luftsauerstoff angegriffen. Der Angriff kann sich entlang von Poren bis in die Tiefe der Zinkschicht erstrecken und so das Aussehen beeinträchtigen. Die Teile werden matt und grau. Dadurch kann zudem der Korrosionsschutz einer nachträglich aufgetragenen Chromatierung deutlich geringer ausfallen.

Diese einstufige Methode ist dadurch gekennzeichnet, daß erst nach erfolgter Wärmebehandlung chromatiert wird; die Teile müssen zur Aktivierung und Chromatierung nochmals in die Anlage. Die Bearbeitungskosten sind dennoch

deutlich geringer als bei der zweistufigen Methode, und trotz weniger Prozeßschritten ist die Prozeßsicherheit höher. Die Wiederbelastung mit Wasserstoff in einer zweiten Beschichtungsstufe ist ausgeschlossen. Durch die hohe Temperatur ist aber möglicherweise die Zinkoberfläche geschädigt worden.

#### **4.4 Ein neuer Ansatz: Geschützte Wärmebehandlung**

Die Möglichkeit, die Wärmebehandlung am Ende der galvanischen Prozeßfolge, d. h. nach der Chromatierung durchzuführen, wird erstmalig durch neuere hitzebeständige, dreiwertige Blauchromatierungen eröffnet. Diese Chromatschichten überstehen eine Wärmebehandlung bis 215 °C über 24 h und schützen somit zuverlässig die darunterliegende Zinkschicht. Glanz und Farbe des Schichtsystems bleiben weitestgehend erhalten.

Mit der Methode der geschützten Wärmebehandlung wird das einstufige Verzinken sicher; die Vorteile können genutzt werden, ohne die Zinkoberfläche zu gefährden.

Bei der Temperung von verzinkten und blauchromatierten Teilen geht je nach Temperatur und Dauer grundsätzlich ein gewisser Anteil des Korrosionsschutzes verloren. Um bei blaupassivierten Trommelteilen auch nach der Temperung einen der DIN 50 961 entsprechenden Korrosionsschutz zu behalten, sollten zwei Dinge beachtet werden:

1. Beim Tempern wird die Schicht dünner. Zu tempernde Teile sollten daher vorteilhaft etwas dicker chromatiert werden (längere Tauchzeit und/oder höhere Badkonzentration), so daß sie ungetempert grünstichig bis leicht gelbstichig wirken. Nach der Temperung sind die Teile dann rein blau und haben aufgrund der dickeren Chromatschicht einen besseren Korrosionsschutz.
2. Der Wassergehalt der Chromatschicht sollte langsam entweichen. Eine Tempermethode, bei der die Teile in den kalten Ofen eingefahren werden und dort langsam auf die Endtemperatur gebracht werden, ist optimal. Beim Einbringen der Teile in einen vorgeheizten Ofen entweicht das Wasser explosionsartig und zieht die Chromatschicht bei dieser Gelegenheit stärker in Mitleidenschaft.

Vorteilhaft ist vor allem, daß die Zinkschicht während der geschützten Wärmebehandlung vor dem oxidativen Angriff durch Luftsauerstoff geschützt ist. Die Qualität des Zinks ist deutlich besser als bei einer ungeschützten Wärmebehandlung.

Gelb-, Oliv- und Schwarzchromatierungen können nach wie vor nicht vor dem Tempern aufgebracht werden, da sie bei der hohen Temperatur zerstört werden. Der Vorteil der geschützten Wärmebehandlung läßt sich dennoch nutzen, weil blauchromatierte Teile problemlos nachträglich gelb-, oliv- oder schwarzchromatiert werden können.

#### **4.5 Diffusibilität von Zinkschichten**

Wirkt sich der Elektrolyttyp auf die Diffusibilität der Zinkschicht aus? Aus der Praxis und der Literatur kann man immer wieder unterschiedliche Befunde entnehmen. Tendenziell besteht die Auffassung, daß Zinkschichten aus cyanidischen Elektrolyten gut, solche aus cyanidfrei-alkalischen dagegen schlechter und die aus sauren eigentlich gar nicht zu entgasen seien. So sind auch nach bisherigen Normen glänzende Schichten und saure Elektrolyte zwar nicht verboten, aber doch sondergenehmigungspflichtig.

Ein Einfluß des Elektrolyttyps auf die Diffusibilität ist eigentlich überraschend, da die elektrolytisch abgeschiedene Zinkschicht aus sehr reinem Zink besteht. Analytisch findet man extrem wenig eingebauten Kohlenstoff, d. h. eingebaute Organik, eher noch eingebautes Eisen, v. a. bei alkalischen Elektrolyten, so könnte ein praktisch gefundener Unterschied nur auf die Morphologie der Schicht zurückzuführen sein. Und da gibt es in der Tat verfahrensbedingte Unterschiede.

##### **4.5.1 Praktische Untersuchung: Effusionsverhalten von Zinkschichten aus verschiedenen Elektrolyten**

Um die zuvor diskutierte Frage zu klären, wurde die unten beschriebene Versuchsreihe mit verschiedenen Verzinkungsverfahren durchgeführt.

- |                |   |
|----------------|---|
| Prüfmaterial:  | Speziell gefertigte, hochkritische Sicherungsringe nach DIN 471, 5 × 0,6 mm, 650 HV, absichtlich zu kurz angelassen.  |
| Vorbehandlung: | Pro Elektrolyttyp wurden jeweils 950 Sicherungsringe 10 min alkalisch entfettet, 5 min kathodisch gereinigt, 5 min in 1:1 HCl ohne Inhibitor gebeizt, erneut 20 s kathodisch und 20 s anodisch gereinigt, 3 min in 5 % HCl dekapiert. |

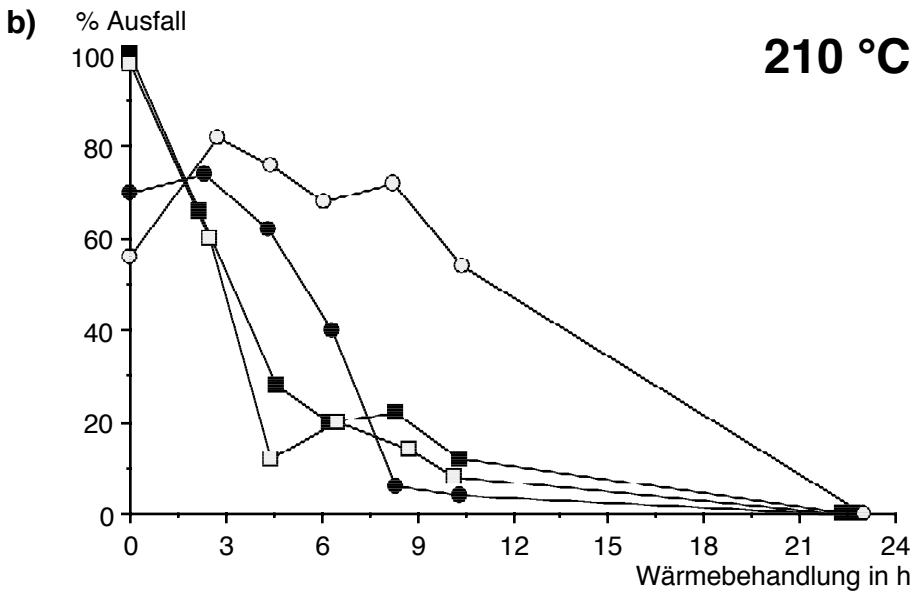
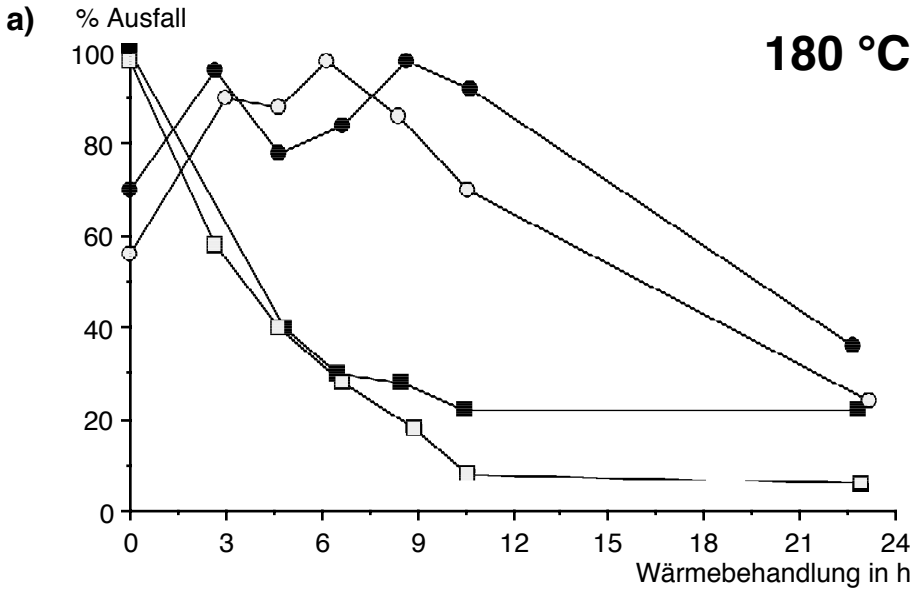
Verzinken:	Ohne Zwischenentsprödung unmittelbar nach dieser absichtlich stark wasserstoffbelastenden Vorbehandlung in der Trommel im jeweiligen Elektrolyten mit $0,5 \text{ A/dm}^2$ bis zu einer Schichtdicke von $\geq 17 \mu\text{m}$ verzinkt.
Testelektrolyte:	Es wurden Standardansätze folgender Elektrolyttypen verwendet: cyanidfreies alkalisches Glanzzinkverfahren niedrigcyanidisches Glanzzinkverfahren schwachsaures Glanzzinkverfahren schwachsaures Mattzinkverfahren Die drei Glanzzinkverfahren waren etwa auf den gleichen Glanzgrad (guter Glanz, kein Speckglanz) eingestellt, das technische Zink war matt bis höchstens halbgläzend.
Wärmebehandlung:	Bei 180, 210 und 225 °C über 2, 4, 6, 8, 10 und 22 Stunden
Prüfung:	Durch Aufziehen der Sicherungsring auf einen Prüfdorn (je 50 pro Verfahren, Temperatur und Entnahmezeitpunkt); ohne Wärmebehandlung brechen hierbei die Teile aus den alkalischen Elektrolyten zu 100 %.

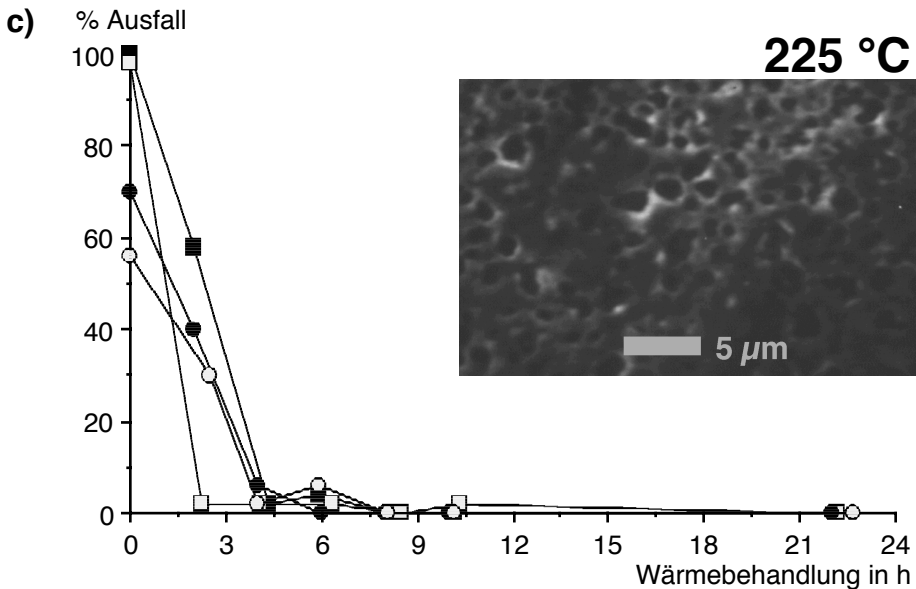
## 2.5.2 Auswertung

Das höhere Wasserstoffangebot der alkalischen Elektrolyte wurde experimentell bestätigt: hier brechen ohne Wärmebehandlung 100 % der Teile, beim sauren Glanzzink ca. 70 % und bei der technischen Verzinkung sogar nur etwa 56 % (s. jeweils die Ausfallrate zum Zeitpunkt 0 in **Abb 5 a-c**).

Bei der niedrigen Wärmebehandlungstemperatur schnitt das cyanidische Verzinkungsverfahren trotz gleichen Glanzgrades etwas besser ab. Generell war 180 °C jedoch nicht ausreichend; auch nach 22 Stunden fand bei keinem Verfahren eine vollständige Entsprödung statt, wohingegen die Wärmebehandlung bei 210 °C nach 22 h bei allen Zinkverfahren zum gewünschten Erfolg führte.

Erst bei 225 °C waren alle Teile nach 6-8 h vollständig entsprödet. Im Nachhinein zeigte sich jedoch, daß die Zinkschichten bei dieser Temperatur stark geschädigt wurden. Es kam zu Poren mit etwa  $1 \mu\text{m} \varnothing$  (**Abb 5c**), durch die der Wasserstoff zwar leicht entweichen konnte, die aber nicht tolerabel sind.





**Abb. 5:** Auswirkung der Wärmebehandlungsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen auf die Wasserstoffversprödung von verzinkten Sicherungsringen.

- 19 µm cyanidfrei alkalisch glanzverzinkt
  - 19 µm cyanidisch glanzverzinkt
  - 17 µm schwachsauer glanzverzinkt
  - 17 µm schwachsauer mattverzinkt
- a) bei 180 °C sind alkalische Elektrolyte besser als schwachsaure, alle vier sind jedoch nicht ausreichend diffusibel.
- b) bei 210 °C gleicht sich das Effusionsverhalten an; alle vier Verfahren erfordern deutlich mehr als 10 Stunden, bis die Ausfallrate auf 0 geht.
- c) bei 225 °C werden die Zinkschichten durch den ausgetriebenen Wasserstoff perforiert. Die Ausfallrate geht zwar in kurzer Zeit auf 0, die Zinkschichten sind aber stark geschädigt (REM-Aufnahme).

Ein Temperatur von 225 °C ist demnach zu hoch für die Wärmebehandlung. Bei 210 °C reicht für die drei Glanzzinkverfahren eine Wärmebehandlungsdauer von ca. 12 h aus. Das Mattzinkverfahren schneidet ganz schlecht ab. Allgemein hat sich gezeigt, daß die Diffusibilität von Glanzzink besser ist als von Mattzink. Gehärtete Teile sollen also glanzverzinkt werden und mindestens 10 bis 12 h bei 215 °C wärmebehandelt werden.

## 5 Zusammenfassung

Auch die Verzinkung hochfester Stahlteile kann sicher durchgeführt werden. Nach den hier dargestellten Untersuchungen können folgende Bedingungen und Empfehlungen abgeleitet werden:

1. Der Oberflächenzustand der gehärteten Teile muß ölkohlefrei sein und damit kurze Beizzeiten und insgesamt mildere Behandlung ermöglichen.
2. Geeignete inhibierte Beizentfetter müssen eingesetzt werden; SurTec 424 wurde für diesen Zweck optimiert. Die Beizdauer sollte dennoch 5 Minuten nicht übersteigen.
3. Auf kathodische Reinigung muß vollständig verzichtet werden.
4. Es gibt keine Notwendigkeit für einen bestimmten Elektrolyttyp; die vier geprüften Prozesse sind alle einsetzbar. Tendenziell war die Diffusibilität des cyanidischen Verfahrens am besten, dagegen war das Wasserstoffangebot beim schwachsauren technischen Verzinkungsverfahren am geringsten.
5. Nach dem Verzinken sollte mit einer temperbeständigen Blaupassivierung behandelt werden, um eine geschützte Wärmebehandlung zu ermöglichen.
6. Nach der Beschichtung sollte so schnell wie möglich (innerhalb der nächsten 4 Stunden) die Wärmebehandlung erfolgen, um Schädigungen zu vermeiden. Die einstufige Methode ist sicherer als die zweistufige; die mittlere Schichtstärke sollte allerdings 16-20  $\mu\text{m}$  nicht überschreiten.
7. Die optimale Temperatur für die Wärmebehandlung beträgt für schwachsaure verzinkte Teile 220 °C, für alkalisch verzinkte 215 °C. Die Haltedauer muß dem Bauteil angepaßt sein, aber mindestens 6-8 Stunden betragen.
8. Anschließend kann weiter gelb-, schwarz- oder olivchromatiert werden.

Mit dem beschriebenen Test steht nun eine einfache Überprüfbarkeit zur Verfügung. Die überkritischen Sicherungsringe sind in jeder Hinsicht (Dimension des Teils, Härte, Anlassen etc.) empfindlicher als übliche Teile. Das bedeutet: hat man keine Ausfälle mit den überkritischen Prüflingen, so sind sicher keine Ausfälle bei weniger kritischen Teilen zu erwarten. Es wird zwar dann möglicherweise „zu gut“ verfahren, dies aber definiert.

## **Vitae**

Dipl.-Ing. Patricia Preikschat, Jahrgang 1959, studierte Chemische Technologie an der FH Fresenius in Wiesbaden. Sie arbeitet seit 1987 in der Galvanotechnik, seit 1993 ist sie technische Geschäftsführerin der SurTec GmbH.

Dr. Rolf Jansen, Jahrgang 1961, studierte Chemie an der Universität GH Duisburg und promovierte auf dem Gebiet der Elektrochemie. Seit 1993 ist er bei der SurTec GmbH tätig und verantwortlich für den Bereich der Galvanotechnik.

[1] Robert BOSCH GmbH, Fachliche Hinweise, N67F 800 00/3