



Problemorientierte Vorbehandlung kritischer Bauteile

Patricia Preikschat · SurTec Deutschland GmbH in Zwingenberg

In galvanischen Anlagen entsteht Wasserstoff...



- in Mineralsäurebeizen, aber nur bei der Auflösung von Metall, nicht bei der von Salzen
- bei der kathodischen elektrolytischen Reinigung
- bei der galvanischen Beschichtung, z.B. 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.

Spielt die Vorbehandlung tatsächlich eine Rolle?

- selbst kritische Stahlteile verlieren nach kurzer Zeit wieder den eingebrachten Wasserstoff, wenn keine Sperrschicht aufgebracht wurde
- meist wird im Anschluss an die galvanische Beschichtung getempert
- vielleicht gelingt es, nachweislich unkritische Überzugssysteme zu qualifizieren

aber

- Zinkschichten stellen sehr wohl eine Sperrschicht dar
- selbst Zink/Nickel-Schichten sind nicht "Luft"
- die anschließende Wärmebehandlung ist in ihrer Temperatur nach oben hin begrenzt, weil die Zink- oder Zinklegierungsschicht sonst beschädigt wird (< 215 °C bleiben)
- Bauteile können während einer wasserstoffliefernden Behandlung direkt und irreversibel geschädigt werden, falls gleichzeitig Zugspannungen auftreten



Zugspannungen während der Beize



- nicht inhibierte Salzsäure 1:1
- auf einen Glasstab aufgezugene Wellensicherungsringe zerreißen
- diese Methode kann zur Bewertung der Inhibierung eingesetzt werden
- ähnliches könnte jedoch auch (z.B. in der Trommel) passieren, wenn sich Bauteile verhaken und Zugkräfte wirken

**Alkalische
Heißentfettung**

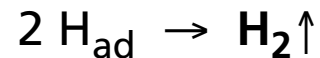
Beize

**Elektrolytische
Reinigung**

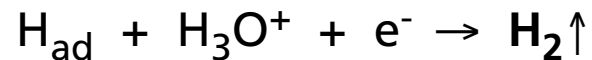
Aktivierung

- üblicherweise ist die kathodische elektrolytische Reinigung für kritische Bauteile untersagt, auch bei Polwechsel mit geringerem zeitlichen Anteil und unter Beachtung der Reihenfolge
- die Vor-Vorbehandlung zu härtender Teile muss gut genug sein, um auf kathodische Aktivierung verzichten zu können
- vollständige Entphosphatierung
- Reinigen vor dem Härten
- Vermeiden von Härte- und Anlassfehlern
- unvermeidlich bleibt die saure Beize, die oxidierte und salzartige Verbindungen entfernen soll, und bei Teilen mit oberflächlicher Gitterverzerrung sogar die ersten Atomlagen auflösen muss
- daher steht der Beizschritt bei der Vermeidung von Wasserstoffversprödung in der Vorbehandlung im Fokus

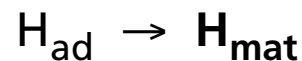
- Atomarer Wasserstoff benötigt unbedingt einen Bindungspartner, und er ist deshalb äußerst reaktiv.
- Zur Not begnügt er sich mit den Eisenatomen der Werkstückoberfläche. Man spricht in diesem Fall von adsorbiertem (atomarem) Wasserstoff H_{ad} .
- Der adsorbierte Wasserstoff kann sich mit seinesgleichen 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:

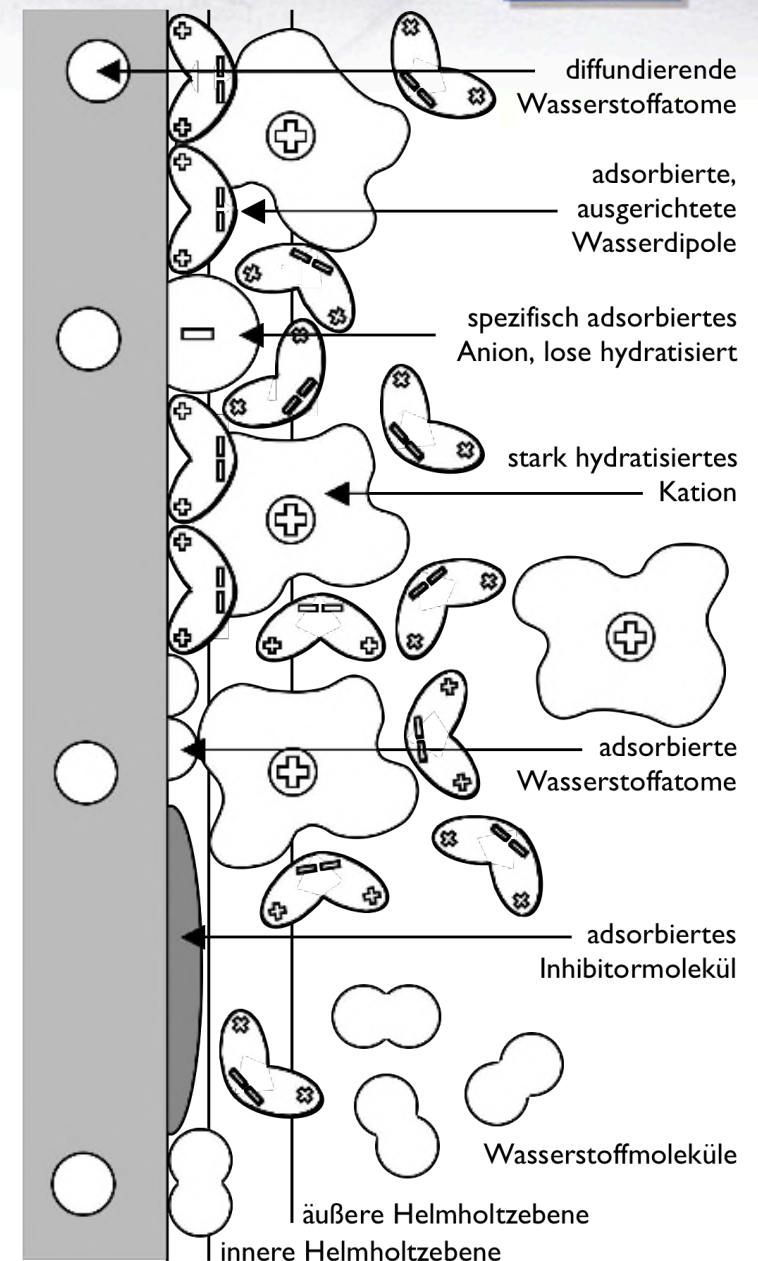


- Es gilt daher, die Kombination zu beschleunigen und die Diffusion zu behindern.

Maßnahmen gegen das Eindringen von Wasserstoff



- 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.**

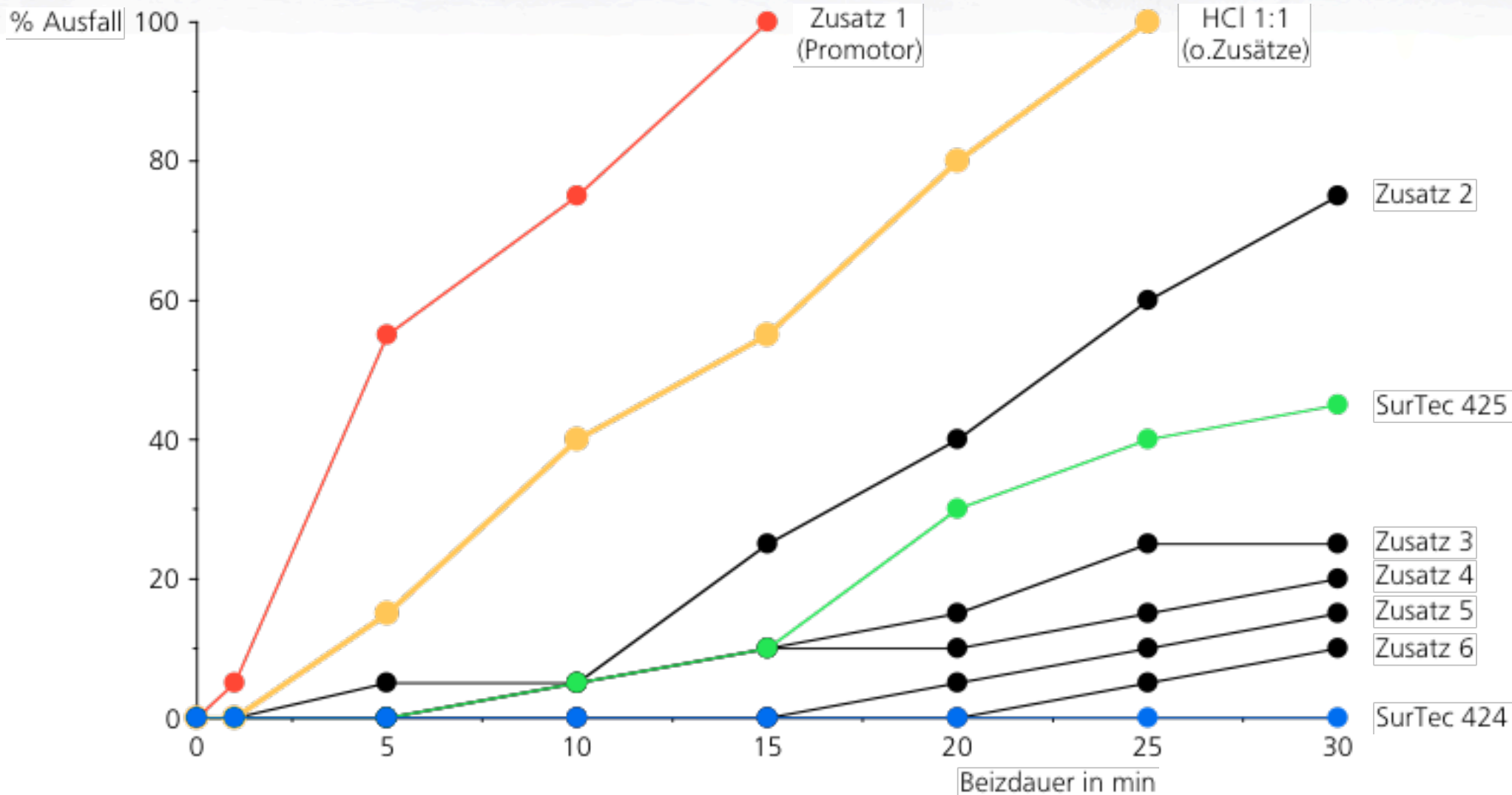


- Inhibitoren verringern Metallaufösung, Tenside erleichtern Blasenbildung (verringern Partialdruck)
- Gefahr bei falschen Beizzusätzen, besonders bei zu schwacher Beize: Um die gewünschte Wirkung zu erzielen, wird die Beizezeit verlängert, so daß mehr Wasserstoff eindringt als ohne Zusatz, daher **Beizdauer bei hochkritischen Teilen maximal 5 min**
- Die eigentliche Reinigungsaufgabe der Beize, **die Entzunderung**, erfolgt ohne Wasserstoffentwicklung:
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- Wasserstoff entsteht erst, wenn die Säure das Grundmaterial (Eisen) auflöst:
$$\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$$
- Inhibitoren, die spezifisch auf das blanke Eisen reagieren (hier ist die Oberfläche bereits 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) und absichtlich zu kurz angelassene Sicherungsringe, geschliffene Glasstäbe und eine Stellrad-Zange.

Testkit Wasserstoffversprödung



Ergebnisse vergleichender Untersuchungen

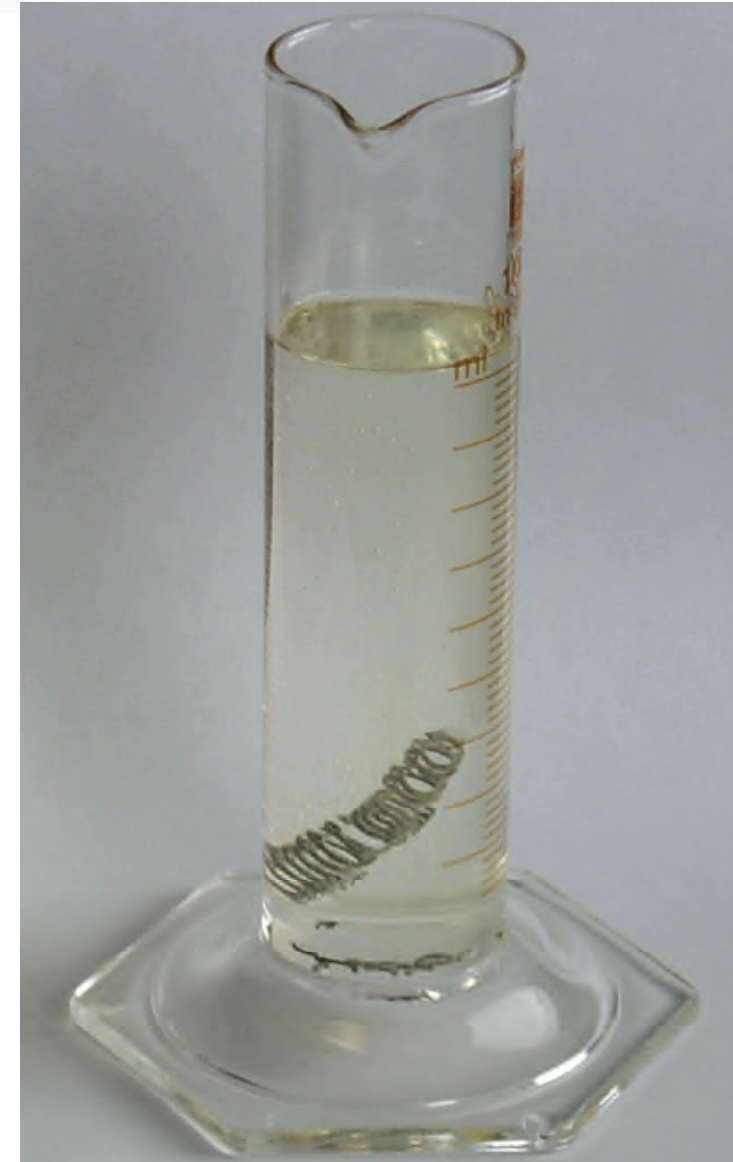


■ Die Methode ist sehr gut geeignet für parallele (möglichst gleichzeitige) Vergleiche

Vorteile und Grenzen des Testkits



- keine Maschine erforderlich
- jede/r kann es (bei ausreichender Geduld und Sorgfalt)
- Vergleichbarkeit innerhalb gleicher Ringcharge sehr gut
- Vergleichbarkeit verschiedener Chargen und damit verschiedener Testepochen trotz Kalibrierung nicht 100%ig
- Quantifizierung wird sicherer bei großer Statistik:
25 Ringe bei Beizversuchen (je 5 gruppiert zur Erleichterung der Auszählung)
- Reaktion fast immer kritischer als bei anderen Methoden
- Methode zur Bewertung des Gesamtprozesses ist in Überarbeitung



■ Elektrolytische (anodische) Reinigung

Die EE erfolgt optimal NACH der Beize, da sie Beizrückstände mechanisch absprengen soll. Bei kritischen gehärteten Bauteilen sollte die anodische Reinigung auf 60 °C aktiv beheizt werden, um eventuelle Beladungen aus vorgeschalteten Beizstufen wirksam zu entfernen.

■ Spülen

Sehr empfindliche Teile sollten nach der Beize in warmen, alkalischen Bädern lagern. Neben der elektrolytischen Reinigung können hierfür auch Spülbäder genutzt werden.

■ Abziehen der Zinkschicht sowie Anverzinken und Abziehen als Reinigungsmaßnahme

Die meisten Spezifikationen verbieten dies. Sollte es allerdings unvermeidlich sein, bieten sich Spezialmethoden an wie das alkalische Entzinken am Katalysatorkontakt (z.B. in vernickelten Körben).

- Als alternative Verfahren zu mineralischen Beizen werden auch schwachsaure organische Beizen mit Ultraschallunterstützung eingesetzt (EP 20020022059).
- Diese haben sich bislang jedoch noch nicht allgemein durchgesetzt, sondern bleiben Spezialverfahren vorbehalten.
- Auch alkalische Alternativen sind denkbar und werden in verschiedenen Konfigurationen analysiert.
- Wenn jedoch blankes Metall, egal mit welcher Methode und in welchem Medium, in wässrigen Medien aufgelöst wird, so entsteht u.a. Wasserstoff.
- Kann dieser nicht elektrochemisch anderswo als am Bauteil selbst erzeugt werden (z.B. Katalysatorkörbe), so bleiben gute Beizzusätze und eine wirksame Überprüfung unverändert wichtig.