

# Prüfatmosphäre mit Thoacetamid zur Korrosionsprüfung elektrischer Kontaktwerkstoffe = Atmosphère de test au thioacétamide pour l'essai à la corrosion de matériaux pour contacts électriques

Autor(en): **Fischer, René**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **65 (1987)**

Heft 12

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-874839>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Prüfatmosphäre mit Thioacetamid zur Korrosionsprüfung elektrischer Kontaktwerkstoffe

## Atmosphère de test au thioacétamide pour l'essai à la corrosion de matériaux pour contacts électriques

René FISCHER, Bern

*Zusammenfassung. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Herstellung einer aus mehreren Komponenten bestehenden Schadgasatmosphäre mit Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) als wichtigstem Bestandteil. Sie ist zur Korrosionsprüfung von elektrischen Kontaktwerkstoffen geeignet. Die Methode ist einfach. Die Konzentration der Schadgase bleibt konstant und braucht daher nicht überwacht zu werden. Der apparative Aufwand ist gering.*

*Résumé. L'auteur décrit la création d'une atmosphère de gaz nocifs multi-composants, dont l'acide sulfhydrique (H<sub>2</sub>S) est le principal agent actif. Cette atmosphère de test convient à l'essai à la corrosion de matériaux pour contacts électriques. La méthode en question est simple, car la concentration des gaz nocifs reste constante et ne doit pas être surveillée. Elle n'exige pas non plus un appareillage compliqué.*

### **Involucro gassoso di tioacetamide per esperimenti di corrosione su materiali elettrici di contatto**

*Riassunto. L'autore spiega come da più elementi, tra i quali predomina l'acido solfidrico H<sub>2</sub>S, viene prodotto un involucro di gas aggressivi, particolarmente utile per le prove di corrosione su materiali elettrici di contatto. Il metodo è semplice. La concentrazione dei gas aggressivi resta costante e non deve quindi essere sorvegliata. L'impiego di apparecchiature è ridotto al minimo.*

### **1 Vorgeschichte**

Im Laboratoire suisse de recherches horlogères wird seit einigen Jahren die Qualität vergoldeter Teile nach einer selbst entwickelten Methode geprüft. Die Prüflinge werden 48 Stunden in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre gebracht. Der Korrosionsangriff wird hernach visuell festgestellt. Ohne dass der Chemismus in der Prüfatmosphäre jemals quantitativ analysiert wurde, hat sich diese Porositätsprüfung in der Praxis gut bewährt.

Bei der Hauptabteilung Forschung und Entwicklung der Generaldirektion PTT hat man die chemischen Zusammenhänge untersucht. Dies führte zu einem verfeinerten Thioacetamid-Korrosionstest, der sich nun nicht mehr allein auf die Porositätsprüfung vergoldeter Teile beschränkt. Der Test eignet sich ausgezeichnet für die Korrosionsprüfung von elektrischen Kontaktwerkstoffen, wie Steckverbindungen bei Printplatten, Geräteausgängen usw. Die Auslagerung unter zeitgerafften Umweltbedingungen in der Schwefelwasserstoffatmosphäre stellt für derartige Kontakte ein wichtiges Kriterium dar.

### **2 Korrosionstest mit Thioacetamid**

#### **21 Chemismus**

Je nach Luftfeuchtigkeit wird in einem geschlossenen Raum aus festem Thioacetamid (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) mehr oder weniger Schwefelwasserstoff-Gas (H<sub>2</sub>S) freigesetzt:



Ein Teil des H<sub>2</sub>S wird durch den Luftsauerstoff u. a. in Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Schwefel (S) umgewandelt. Ein weiterer Teil des H<sub>2</sub>S tritt in die zur Konstanthaltung der Luftfeuchtigkeit benötigte, wässrige Lösung über. *Figur 1* zeigt den H<sub>2</sub>S-Konzentrationsverlauf der Prüfatmosphäre, abhängig von verschiedenen, derartigen Lösungen. Der Gehalt an H<sub>2</sub>S in der Prüfatmosphäre ist fotometrisch mit N,N-Dimethyl-1,4-phenylendiammo-

### **1 Historique**

Au Laboratoire suisse de recherches horlogères, la qualité des pièces dorées est testée depuis quelques années selon une méthode développée en propre. Les échantillons sont placés dans une atmosphère d'acide sulfhydrique pendant 48 heures. L'attaque de la corrosion est ensuite déterminée visuellement. Ce test fondé sur la porosité a donné de bons résultats en pratique, bien que les processus chimiques intervenant dans l'atmosphère de test n'aient jamais été analysés.

Ces phénomènes chimiques ont été examinés à la Division principale de la recherche et du développement de la Direction générale des PTT. Cela conduisit à la mise au point d'un test de corrosion affiné au thioacétamide qui ne se limite pas uniquement à l'essai de porosité de pièces dorées. Cette méthode convient parfaitement au test de matériaux entrant dans la fabrication de contacts électriques, tels qu'ils sont utilisés dans les connecteurs enfichables des circuits imprimés, à la sortie des appareils, etc. Le comportement de ces contacts, exposés à une atmosphère d'acide sulfhydrique, dans des conditions d'environnement correspondant à une accélération des phénomènes, constitue un critère important de qualification.

### **2 Test de corrosion au thioacétamide**

#### **21 Phénomènes chimiques**

Dans une enceinte fermée, du thioacétamide solide (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) dégage une quantité plus ou moins importante d'acide sulfhydrique (H<sub>2</sub>S), en fonction de l'humidité de l'air



Une partie de H<sub>2</sub>S est transformée, entre autres choses, en anhydride sulfureux (SO<sub>2</sub>) et en soufre (S) par l'oxygène de l'air. Une autre partie de H<sub>2</sub>S passe dans la so-

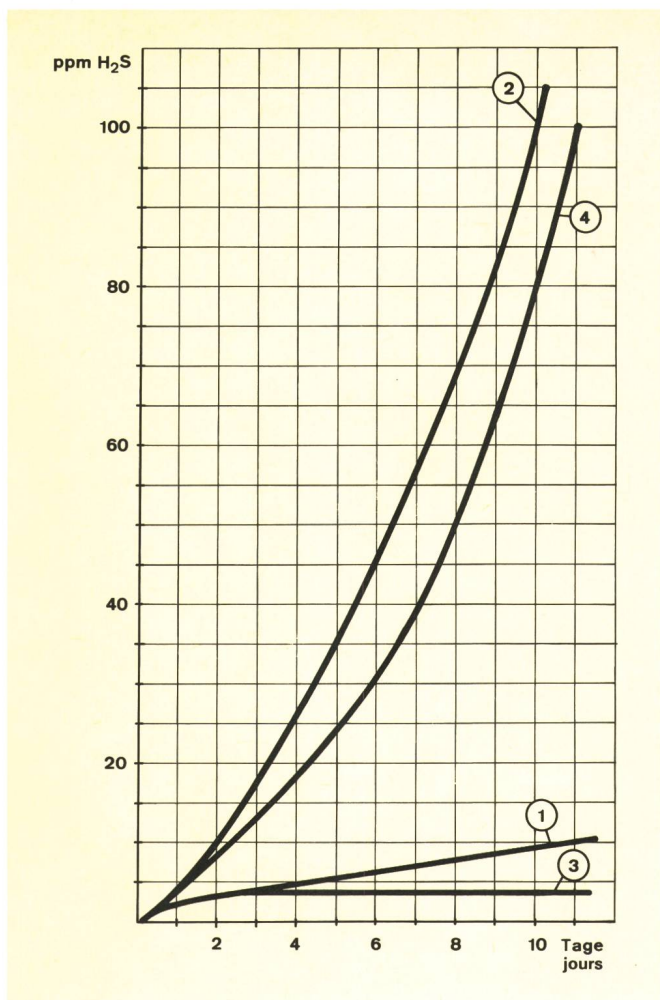


Fig. 1  
H<sub>2</sub>S-Konzentrationsverlauf in der Prüfatmosphäre als Funktion verschiedener Lösungen. Diese werden benötigt, um die Luftfeuchtigkeit im Prüfraum konstant zu halten – Variation de la concentration de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère de test en fonction de différentes solutions. Celles-ci sont nécessaires pour maintenir constante l'humidité de l'air dans l'enceinte de test

niumdichlorid bestimmt worden [1]. Zur Anreicherung wurden vorgängig jeweils 500 ml der Prüfatmosphäre durch 3 ml einer wässrigen Zinkacetat-Lösung geleitet. H<sub>2</sub>S wird so als Zinksulfid gebunden. Es lassen sich weniger als 0,1 ppm H<sub>2</sub>S erfassen.

Betrachtet man die Figur 1, so stellt man einen scheinbaren Widerspruch zum Massenwirkungsgesetz fest. Gemäss Reaktionsgleichung (1) müsste sich die H<sub>2</sub>S-Konzentration proportional zur Luftfeuchtigkeit verhalten. Offenbar spielt hier noch ein anderer Faktor eine wichtige Rolle, nämlich der pH-Wert der wässrigen Lösung

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{s}}(\text{H}_2\text{S}) - \log \frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{HS}^-}}$$

Der pK<sub>s</sub>-Wert von H<sub>2</sub>S beträgt 7,4. Nach voriger Gleichung dissoziiert H<sub>2</sub>S in einer Lösung von pH 7,4 zu 50 % in H<sup>+</sup> und HS<sup>-</sup>. Bei einem pH-Wert von 6,4 sind nur noch etwa 10 % der Moleküle dissoziiert. Die Löslichkeit des undissoziierten H<sub>2</sub>S ist stark herabgesetzt. Dies führt unweigerlich zu einem kontinuierlichen Anstieg der H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Prüfatmosphäre. Schwefelsäure und Ammoniumacetat sind daher wegen der nied-

lution aqueuse, nécessaire au maintien d'une humidité de l'air constante. La figure 1 donne l'allure de la concentration de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère de test, en fonction de différentes solutions de ce genre. La teneur en H<sub>2</sub>S de l'atmosphère de test a été déterminée photométriquement à l'aide de N,N-Diméthyle-1,4-phénylène-diammoniumdichloride [1]. Pour l'enrichissement, 500 ml d'atmosphère de test avaient été conduits à travers une solution aqueuse d'acétate de zinc. L'hydrogène sulfuré se combine alors en sulfure de zinc et il est possible de détecter moins de 0,1 p.p.m. de H<sub>2</sub>S.

Si l'on considère la figure 1, on peut constater une contradiction apparente avec la loi d'action des masses. En effet, selon l'équation de la réaction, la concentration de H<sub>2</sub>S devrait être proportionnelle à l'humidité de l'air. Il est donc clair qu'un autre facteur joue encore un rôle, à savoir le pH de la solution aqueuse.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{s}}(\text{H}_2\text{S}) - \log \frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{HS}^-}}$$

La valeur de pK<sub>s</sub> du H<sub>2</sub>S est de 7,4. Selon l'équation précédente, dans une solution de pH de 7,4, H<sub>2</sub>S se dissocie à 50% en H<sup>+</sup> et HS<sup>-</sup>. Pour une valeur de pH de 6,4, seuls 10% environ des molécules sont dissociées. La solubilité des molécules non dissociées est fortement diminuée. Cela conduit inévitablement à une augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère de test. C'est pourquoi, étant donné leur faible valeur de pH, l'acide sulfurique et l'acétate d'ammonium ne se prêtent pas à l'utilisation prévue.

En revanche, l'acétate de sodium a donné de bons résultats. Il ne présente cependant pas d'effet tampon pour un pH de 9,5 (valeur de la solution d'acétate de sodium saturée), ce qui signifie qu'une absorption de molécules H<sub>2</sub>S dissociées entraîne une diminution de la valeur de pH de la solution. Lorsque le pH devient égal ou inférieur à 6,8, il faut compter, dans ce cas également, avec une augmentation constante de la concentration de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère de test. En revanche, du thioacétamide solide placé dans une enceinte fermée, au-dessus d'une solution saturée d'acétate de sodium de pH supérieur ou égal à 6,8, conduit à un équilibre entre le H<sub>2</sub>S libéré, celui qui est transformé dans l'atmosphère de test et celui qui est retenu dans la solution. L'atmosphère de test ainsi obtenue contient, à la température ambiante et en plus de traces d'anhydride sulfureux et de soufre, 3...4 p.p.m. de H<sub>2</sub>S de manière constante. L'influence de la température, de la lumière du jour et de la quantité de thioacétamide sur la concentration de H<sub>2</sub>S ressort des tableaux II, III et IV.

Si l'enceinte de test est revêtue à l'intérieur de papier filtre, les conditions d'équilibre se modifient.

Enceinte de test nue: 3...4 p.p.m. de H<sub>2</sub>S

Enceinte de test revêtue 1,5...2,5 p.p.m. de H<sub>2</sub>S.

Le fait de recouvrir la paroi de l'enceinte conduit à une augmentation massive de la surface de la solution d'acétate de sodium en contact avec cette paroi, si bien que le nombre de molécules H<sub>2</sub>S absorbées de la phase gazeuse par unité de temps est supérieur. Pour une production identique de H<sub>2</sub>S, l'extraction d'hydrogène sul-

Tabelle I. Erläuterungen zu Figur 1  
Tableau I. Explications concernant la figure 1

Chemische Zusammensetzung der Lösung Composition chimique de la solution	Gleichgewichtsfeuchtigkeit in % F <sub>rel</sub> Humidité d'équilibre en % de H <sub>rel</sub>	pH-Wert der frisch angesetzten Lösung Valeur du pH de la solution fraîche
1 = gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat Solution saturée de sulfate d'ammonium	81	4,9
2 = Schwefelsäure 28,5 Gew.-% Acide sulfurique 28,5 % en poids	78	≤ 1
3 = gesättigte Lösung von Natriumacetat Solution saturée d'acétate de sodium	75	9,5
4 = Schwefelsäure 32 Gew.-% Acide sulfurique 32 % en poids	72	≤ 1

rigen pH-Werte für den vorgesehenen Verwendungszweck ungeeignet.

Gut bewährt hat sich Natriumacetat. Dieses zeigt aber bei pH 9,5 (pH-Wert der gesättigten Natriumacetat-Lösung) keine Pufferwirkung, d. h. durch die Absorption dissoziierter H<sub>2</sub>S-Moleküle sinkt der pH-Wert der Lösung. Erreicht er Werte ≤ 6,8, so muss auch hier mit einem konstanten Anstieg der H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Prüfatmosphäre gerechnet werden. Festes Thioacetamid in einem geschlossenen Raum über einer gesättigten Lösung von Natriumacetat pH ≥ 6,8 führt hingegen zu einem Gleichgewicht zwischen dem freigesetzten, dem in der Prüfatmosphäre umgewandelten und dem in der Lösung zurückgehaltenen H<sub>2</sub>S. Die so erhaltene Prüfatmosphäre enthält bei Zimmertemperatur, neben Spuren Schwefeldioxid und Schwefel, konstant 3...4 ppm H<sub>2</sub>S. Die Abhängigkeit der H<sub>2</sub>S-Konzentration von der Temperatur, dem Tageslicht sowie von der Menge Thioacetamid zeigen die Tabellen II, III und IV.

Wird eine Prüfkammer mit Filtrierpapier ausgekleidet, so ändert sich die Gleichgewichtslage.

Prüfgefäß ohne Auskleidung: 3...4 ppm H<sub>2</sub>S

Prüfgefäß mit Auskleidung: 1,5...2,5 ppm H<sub>2</sub>S.

Durch dieses Auskleiden vergrößert sich die Oberfläche der Natriumacetat-Lösung um ein Mehrfaches, so dass sie je Zeiteinheit mehr H<sub>2</sub>S-Moleküle aus der Gasphase absorbiert. Bei gleicher H<sub>2</sub>S-Produktion wird dadurch der Entzug von H<sub>2</sub>S wesentlich vergrößert. Ein sich im Gleichgewichtszustand befindender, ausgekleideter Prüfraum weist deshalb einen geringeren H<sub>2</sub>S-Gehalt auf.

Die bisherigen Aussagen gelten alle für eine Prüfkammer ohne Prüfgut. Entscheidend ist aber, dass die Konzentration der Schadgase H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> usw. auch bei Anwesenheit von Prüflingen reproduzierbar bleibt. Diesbezügliche Untersuchungen führten zu Tabelle V.

Während die H<sub>2</sub>S-Konzentration bei Anwesenheit von Messing, Silber oder Gold, ohne Kammerauskleidung, bei 3...4 ppm bleibt, sinkt sie in Gegenwart von Kupfer auf Werte unter 2 ppm.

füre est augmentée d'autant. C'est pourquoi dans une enceinte de test en équilibre, dont les parois sont revêtues de papier filtre, la teneur en H<sub>2</sub>S est plus faible.

Les indications données jusqu'ici sont valables pour une enceinte de test ne contenant aucun échantillon. Il est cependant décisif que la concentration des gaz nocifs H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, etc., soit également reproductible en présence d'échantillons. Les essais réalisés à ce sujet ont conduit aux indications consignées dans le tableau V.

Alors qu'en présence de laiton, d'argent ou d'or, la concentration dans une enceinte nue reste de 3...4 p.p.m., elle descend au-dessous de 2 p.p.m. en présence de cuivre.

J.-L. Jostan [2] décrit différentes atmosphères de test qui contiennent également du H<sub>2</sub>S. L'action renforcée de la corrosion sur le cuivre y est également relevée.

Th. Gerber [3] rend compte d'essais d'exposition de matériaux pour contacts électriques. Les résultats (résistance de contact de tiges de test) mesurés à la suite d'expositions de courte durée, d'une part, dans une atmosphère de thioacétamide et, d'autre part, dans une atmosphère de gaz nocifs contenant de l'acide sulfhydrique et de l'anhydride sulfureux sont comparés avec ceux obtenus après une exposition prolongée à l'influence d'une atmosphère industrielle et urbaine. Les valeurs obtenues avec le thioacétamide correspondent en majorité mieux à ceux dus à une exposition prolongée.

Tabelle II. Abhängigkeit der H<sub>2</sub>S-Konzentration von der Temperatur  
Tableau II. Concentration de H<sub>2</sub>S en fonction de la température

Temperatur Température	H <sub>2</sub> S-Konzentration nach 1, 2, 3...12 Tagen Concentration de H <sub>2</sub> S après 1, 2, 3...12 jours
20 ± 1° C 26 ± 1° C 40 ± 1° C	∅ 4 ppm (3,6—4,4) ∅ 5,5 ppm (4—7) ∅ 6 ppm (4—8)
Prüfgefäß Enceinte de test Lagerung Entreposage Luftfeuchtigkeit Humidité de l'air	Exsikkator «Novus» (Vol 11 l) Dessiccateur «Novus» (Vol 11 l) Im Dunkeln A l'abri de la lumière 75 % (ges. CH <sub>3</sub> COONa in einer Petrischale ∅ 14 cm) 75 % (CH <sub>3</sub> COONa sat. dans une cuvette de Pétri ∅ 14 cm)

Tabelle III. Abhängigkeit der H<sub>2</sub>S-Konzentration vom Tageslicht  
Tableau III. Concentration de H<sub>2</sub>S en fonction de la lumière du jour

Lagerung Entreposage	H <sub>2</sub> S-Konzentration nach 1, 2, 3...12 Tagen Concentration de H <sub>2</sub> S après 1, 2, 3...12 jours
Im Dunkeln A l'abri de la lumière Am Tageslicht (ohne direkte Sonnenbestrahlung) A la lumière du jour (sans exposition directe au soleil)	∅ 4,0 ppm (3,1—4,4) ∅ 3,7 ppm (2,9—4,0)
Prüfgefäß Enceinte de test Temperatur — Température Luftfeuchtigkeit Humidité de l'air	Exsikkator «Novus» (Vol 11 l) Dessiccateur «Novus» (Vol 11 l) 23 ± 2° C 75 % (ges. CH <sub>3</sub> COONa in einer Petrischale ∅ 14 cm) 75 % (CH <sub>3</sub> COONa sat. dans une cuvette de Pétri ∅ 14 cm)

Tabelle IV. Abhängigkeit der H<sub>2</sub>S-Konzentration von der Menge Thioacetamid

Tableau IV. Concentration de H<sub>2</sub>S en fonction de la quantité de thioacétamide

Menge Thioacetamid Quantité de thioacétamide	H <sub>2</sub> S-Konzentration nach 1, 2, 3...12 Tagen Concentration de H <sub>2</sub> S après 1, 2, 3...12 jours
0,32 g 0,5 g 1 g	Ø 3,9 ppm (3,2—4,3) Ø 4,0 ppm (3,6—4,4) Ø 3,8 ppm (3,4—4,0)
Prüfgefäß Enceinte de test Lagerung Entreposage Luftfeuchtigkeit Humidité de l'air	Exsikkator «Novus» (Vol 11 l) Dessiccateur «Novus» (Vol 11 l) Im Dunkeln A l'abri de la lumière 75 % (ges. CH <sub>3</sub> COONa in einer Petrischale Ø 14 cm) 75 % (CH <sub>3</sub> COONa sat. dans une cuvette de Pétri Ø 14 cm)

J. L. Jostan [2] beschreibt verschiedene Prüfatmosphären, die ebenfalls H<sub>2</sub>S enthalten. Der verstärkte Korrosionsangriff von Kupfer kommt auch hier zum Ausdruck.

Th. Gerber [3] beschreibt Auslagerungsversuche mit Kontaktwerkstoffen. Die Ergebnisse (Kontaktwiderstände von Prüfstäbchen) von Kurzzeitprüfungen in Thioacetamid-Atmosphäre, ferner in H<sub>2</sub>S- und SO<sub>2</sub>-haltigen Schadgasatmosphären werden mit solchen von Langzeitexpositionen unter Industrie- und Stadtklimaeinflüssen verglichen. Die Thioacetamid-Resultate stimmen mehrheitlich besser mit den Langzeitresultaten überein als jene der genormten Schadgastests.

## 22 Prüfeinrichtung und Prüfatmosphäre

Als Prüfkammer dient ein Exsikkator von 11 l Volumen; Öffnungsdurchmesser = 25 cm, Bodendurchmesser = 20 cm (Glaswerke Wertheim, Typ Novus). Diese Masse, vor allem die der Bodenfläche, sind verbindlich.

Etwa 3 cm über dem Boden wird eine Petrischale, Durchmesser rund 10 cm, auf einen Träger gelegt. Anschliessend ist diese Schale mit 0,2...0,4 g trockenem Thioacetamid (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) zu bestreuen. Da Thioacetamid zu den krebserzeugenden Substanzen gezählt wird (Giftklasse 1\*), muss entsprechend vorsichtig gearbeitet werden!

Die relative Luftfeuchtigkeit der Prüfatmosphäre soll ständig 75 % betragen. Zu diesem Zweck bedeckt man den Gefässboden 1...2 cm hoch mit einer gesättigten Natriumacetat-Lösung mit Bodensatz, die wie folgt hergestellt wird

Natriumacetat (CH<sub>3</sub>COONa · 3 H<sub>2</sub>O) 75 %  
Wasser 25 %.

Figur 2 zeigt eine derartige Prüfkammer. Damit sich eine H<sub>2</sub>S-Konzentration von 3...4 ppm einstellen kann, darf die Prüfkammer nicht ausgekleidet werden.

## 23 Auslagerung des Prüfgutes

Nicht zu testende Metalloberflächen aus blankem Kupfer sind durch eine Lackschicht zu schützen. Das Prüfmaterial wird anschliessend mindestens 3 cm von der

gée à une atmosphère industrielle et urbaine qu'à ceux découlant de tests dans des atmosphères normalisées de gaz nocifs.

## 22 Dispositif et atmosphère de test

L'enceinte de test est constituée par un dessiccateur de 11 l de volume; le diamètre de l'ouverture est de 25 cm et celui du fond de 20 cm (Verreries Wertheim, type Novus). Ces dimensions, en particulier celles du fond, doivent être respectées.

A 3 cm environ au-dessus du sol, on pose une cuvette de Pétri de 10 cm de diamètre environ sur un socle. Le fond de cette cuvette doit être ensuite saupoudré de 0,2...0,4 g de thioacétamide sec (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>). Vu que le thioacétamide fait partie des substances cancérogènes (classe de toxicité 1\*), il y a lieu de travailler en prenant toutes les précautions nécessaires!

L'humidité relative de l'air de l'atmosphère de test doit être en permanence de 75%. A cet effet, on recouvre le fond du récipient d'une solution d'acétate de sodium saturée, avec dépôt solide, obtenue de la manière suivante:

Acétate de sodium (CH<sub>3</sub>COONa · 3 H<sub>2</sub>O) 75 %  
25 %

La figure 2 montre une telle enceinte de test. Afin que la concentration de H<sub>2</sub>S puisse s'établir à 3...4 p.p.m., il ne faut pas revêtir les parois de l'enceinte de papier filtre.

## 23 Exposition des échantillons

Les surfaces métalliques de cuivre nu qui ne font pas l'objet du test doivent être recouvertes d'une laque de protection. Le matériel à essayer est ensuite suspendu à

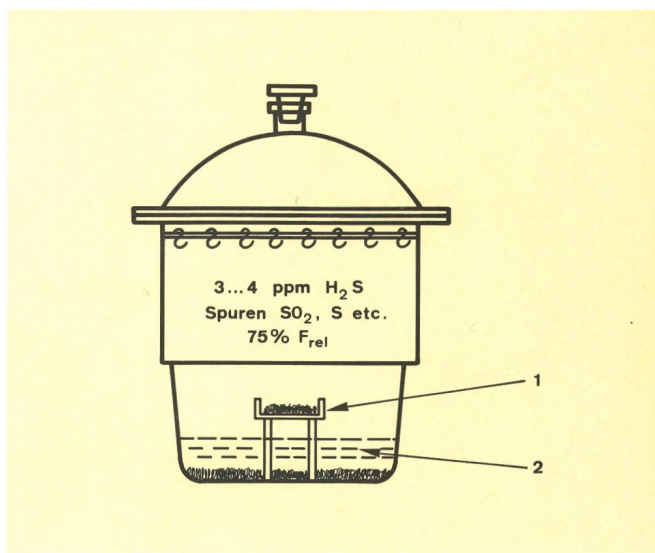


Fig. 2  
Prüfkammer zur Auslagerung von Kontaktwerkstoffen (Exsikkator Novus, Glaswerke Wertheim, mit einem Bodendurchmesser von 20 cm) – Enceinte de test pour exposition de matériaux de contact (Dessiccateur Novus, Verreries Wertheim, avec un diamètre de fond de 20 cm).

- 0,2...0,4 g Thioacetamid zur Analyse – 0,2...0,4 g de thioacétamide pour l'analyse
- gesättigte Natriumacetat-Lösung, pH  $\geq$  6,8, mit Bodensatz – Solution saturée d'acétate de sodium, pH  $\geq$  6,8, avec dépôt solide

Petrischale und den Gefäßwänden entfernt an Glashaken aufgehängt. Es ist darauf zu achten, dass die Prüfkammer nicht überladen wird, damit keine Inhomogenitäten entstehen. Ein kurzes Öffnen nach zwei und vier Tagen ist erlaubt; die Prüfatmosphäre gelangt dadurch nur für kurze Zeit aus dem Gleichgewicht.

Die Temperatur soll  $23 \pm 2$  °C betragen. Expositionsdauer: zwei, vier und zehn Tage.

Das Gefäß darf keiner direkten Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden.

## 24 Unterhalt und Entsorgung

Nach Auslagerungsende ist das Thioacetamid sofort aus der Prüfkammer zu entfernen. Das zum Teil umgewandelte Thioacetamid – es entstehen Ammoniumacetat und etwas Ammoniumsulfat – ist in Industriesprit aufzulösen und der Verbrennung zuzuführen. Für jede Prüfung ist neues Thioacetamid zu verwenden.

Die gesättigte Natriumacetatlösung ist ebenfalls periodisch zu ersetzen, und zwar alle drei Monate oder bei einem pH-Wert  $\leq 6,8$ . Die gebrauchte Lösung ist mit Wasser zu verdünnen und kann dann in das Abwasser geleitet werden, da Natriumacetat vollständig abbaubar ist.

## 25 Fehlerquellen und deren Behebung

### 251 Schlechte Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen

Derartige Erscheinungen sind entweder auf das Überladen der Prüfkammer zurückzuführen oder auf sehr starke Korrosion von Prüflingen, so dass die Konzentration der Schadgase aus dem Gleichgewicht gerät. Dies ist besonders dann zu erwarten, wenn Kupfer zugegen ist. Die Tabelle V enthält einige diesbezügliche Angaben.

### 252 Offensichtlich zu starker Korrosionsangriff

a) Der pH-Wert der Natriumacetatlösung ist zu stark abgesunken. Der Dampfdruck der jetzt entstehenden

des crochets de verre, à une distance d'au moins 3 cm de la cuvette de Pétri et des parois du récipient. Il faut veiller à ce que l'enceinte ne soit pas surchargée, afin que l'apparition d'inhomogénéités soit évitée. Une brève ouverture de l'enceinte après deux ou quatre jours est permise; il ne s'ensuit qu'un déséquilibre de courte durée de l'atmosphère de test.

La température doit être de  $23 \pm 2$  °C. La durée d'exposition est de 2, 4 et 10 jours.

Le récipient ne doit pas être soumis au rayonnement direct du soleil.

### 24 Entretien de l'enceinte de test et élimination des déchets

A la fin de l'exposition, le thioacétamide doit être immédiatement extrait de l'enceinte de test. Le thioacétamide en partie transformé – il se forme de l'acétate d'ammonium et un peu de sulfate d'ammonium – sera dissous dans de l'alcool industriel et traité au four d'incinération. Il y a lieu d'utiliser du thioacétamide frais pour chaque essai.

La solution saturée d'acétate de sodium doit également être remplacée périodiquement, à savoir tous les 3 mois ou lorsqu'elle atteint un pH inférieur ou égal à 6,8. Après dilution dans de l'eau, la solution épuisée peut être évacuée par le canal des égouts, vu qu'elle est entièrement dégradable.

## 25 Sources d'erreurs et leur élimination

### 251 Mauvaise concordance avec des essais précédents

De tels phénomènes sont imputables, soit à une surcharge de l'enceinte de test, soit à une très forte corrosion des échantillons conduisant à un déséquilibre de la concentration des gaz nocifs. Cette situation se produit en particulier en présence de cuivre. Le *tableau V* contient quelques renseignements à ce sujet.

Tabelle V. Abhängigkeit der H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Prüfkammer von der freien Metalloberfläche der Prüflinge. Angaben in Klammern = Auslagerungszeit in Tagen

Tableau V. Concentration de H<sub>2</sub>S dans l'enceinte de test en fonction de la surface métallique libre des échantillons. Indication entre parenthèse = nombre de jours d'exposition

Freie Metalloberfläche Surface métallique libre	Kupfer (massiv) Cuivre (massif)	Messing (massiv) Laiton (massif)	Silber (massiv) Argent (massif)	Gold (mind. 94%ig) Or (au moins 94 %)
1,6 cm <sup>2</sup>	2 ppm (3d) 2 ppm (6d)	—	—	—
4,5 cm <sup>2</sup>	—	3–4 ppm (3d) 3–4 ppm (6d)	—	3–4 ppm (3d) 3–4 ppm (10d) 3–4 ppm (14d)
6 cm <sup>2</sup>	1,5 ppm (3d) 1,5 ppm (6d)	—	3 ppm (1d) 3–4 ppm (6d) 3–4 ppm (12d)	—
12 cm <sup>2</sup>	1 ppm (3d) 1 ppm (11d)	3 ppm (3d) 3–4 ppm (6d)	3 ppm (4d) 3–4 ppm (21d)	—
24 cm <sup>2</sup>	—	2,5 ppm (3d) 3–4 ppm (11d)	1,5 ppm (4d) 3–4 ppm (21d) 3–4 ppm (37d)	—
64 cm <sup>2</sup>	$\leq 0,1$ ppm (2d) 0,2 ppm (10d)	0,3 ppm (2d) 0,5 ppm (6d)	—	—

Essigsäure wird zum mitbestimmenden Faktor des Korrosionsangriffs. Zugleich steigt die  $H_2S$ -Konzentration in der Prüfatmosphäre an, da  $H_2S$  in der Lösung nur noch schwach dissoziiert vorliegt. Abhilfe: Ersetzen der Natriumacetatlösung.

- b) Die  $H_2S$ -Konzentration und die relative Luftfeuchtigkeit sind angestiegen. Dies ist dann der Fall, wenn die Natriumacetatlösung nicht mehr gesättigt ist, d. h. wenn kein fester Bodenkörper mehr vorhanden ist. Abhilfe: Natriumacetat in fester Form zugeben.

### 253 Niederschlag an den Wänden der Prüfkammer

Wird in die Petrischale zu viel oder altes, d. h. zum Teil bereits zersetztes Thioacetamid gegeben, so kann es vorkommen, dass sich ein Niederschlag aus Schwefel und Ammoniumsulfat bildet. Abhilfe: Noch während der Auslagerung ist das alte Thioacetamid durch neues aus einer noch nicht angebrochenen Originalpackung zu ersetzen.

Die alte Packung ist zur Entsorgung dem Chemikalienlieferanten zurückzugeben.

Es empfiehlt sich, mehrere Kleinstpackungen zu 50 g vorrätig zu halten.

### 3 Schlussbetrachtungen

Stellvertretend für den ganzen Komplex an Reaktionen, die sich in der beschriebenen Prüfatmosphäre abspielen, ist nur der  $H_2S$ -Gehalt betrachtet worden. Dies hat folgende Gründe:

- Viele der hier stattfindenden Reaktionen sind mit den heutigen Messmethoden kaum bis überhaupt nicht messbar, so etwa der Dampfdruck der Essigsäure, der aus der gesättigten Natriumacetatlösung hervorgeht oder der Dampfdruck des entstehenden elementaren Schwefels. Solche Reaktionen spielen sich ebenfalls in der freien Natur ab.
- $H_2S$  ist ein sehr reaktionsfähiges, starkes Reduktionsmittel. Es kann daher als geeigneter Parameter für alle sich abspielenden Reaktionen angesehen werden.

Es gibt kaum eine Schadgasatmosphäre, die für alle Kontaktmetalle ideal ist. Die hier beschriebene Mischgasatmosphäre stellt einen Kompromiss dar. Die mit Thioacetamid erzeugte Atmosphäre ist eine gute, billige Alternative zu den  $H_2S$ - und  $SO_2$ -Gasen, die in üblichen, apparativ aufwendigen Prüfkammern verwendet werden.

### Bibliographie

- [1] Bestimmung des Sulfidschwefels (D7) in: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Ausgabe 1975.
- [2] Jostan J. L. u. a. Korrelationen zwischen Lang- und Kurzzeitkorrosionsprüfungen. *Metalloberfläche* 39 (1985), S. 2.
- [2] Gerber Th. Korrosionsverhalten elektrischer Kontaktwerkstoffe. *Techn. Mitt. PTT*, Bern 65 (1987) 12, S. 546.

### 252 Corrosion manifestement trop prononcée

- a) Le pH de la solution d'acétate de sodium est descendu trop bas. La pression de vapeur de l'acide acétique qui se produit alors devient un facteur concourant à la corrosion. De plus, la concentration de  $H_2S$  dans l'atmosphère de test augmente, étant donné qu'il n'y a plus que de l'hydrogène sulfuré peu dissocié dans la solution. Remède: remplacer la solution d'acétate de sodium.
- b) La concentration de  $H_2S$  et l'humidité relative de l'air ont augmenté. Cette situation se produit lorsque la solution d'acétate de sodium n'est plus saturée, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de dépôt solide au fond du récipient. Remède: ajouter de l'acétate de sodium sous forme solide.

### 253 Dépôt sur les parois de l'enceinte de test

Si l'on introduit trop de thioacétamide dans la cuvette de Pétri ou que la fraîcheur du produit laisse à désirer, c'est-à-dire qu'il est déjà en partie décomposé, un dépôt de soufre et de sulfate d'ammonium peut se former sur les parois de l'enceinte. Remède: remplacer le thioacétamide, encore pendant l'exposition, par du produit frais tiré d'un emballage non encore ouvert.

L'ancien emballage sera rendu au fournisseur de produits chimiques qui se chargera de son élimination.

Il est recommandé de ne stocker que plusieurs petits paquets de réactif en doses de 50 g.

### 3 Conclusions

Pour expliciter tout le complexe des réactions se déroulant dans l'atmosphère de test décrite, on s'est fondé uniquement sur la teneur en  $H_2S$  du système. Les raisons en sont les suivantes:

- De nombreuses réactions intervenant dans le processus ne sont que peu ou pas quantifiables avec les moyens de mesure disponibles actuellement. Il en est ainsi de la pression de vapeur de l'acide acétique ou de celle du soufre élémentaire se dégageant de la solution saturée d'acétate de sodium. De telles réactions ont également lieu dans la nature.
- L'acide sulfhydrique  $H_2S$  est un oxydant très puissant. Il peut donc être considéré comme un paramètre valable pour toutes les réactions se déroulant dans le système.

Il n'existe pratiquement pas d'atmosphère de gaz nocifs idéale pour tous les métaux de contact. L'atmosphère de gaz mixte décrite dans cet article représente un compromis. L'environnement de test obtenu à l'aide du thioacétamide représente une solution de remplacement qui a l'avantage de donner de bons résultats et d'être peu coûteuse, par rapport à la méthode faisant appel aux chambres de test courantes compliquées, dans lesquelles on utilise des gaz tels que l'acide sulfhydrique ou l'anhydride sulfureux.