



UNTERSUCHUNGEN ZUR WASSERSTOFFAUFNAHME UND -VERSPRÖDUNG
HOCHFESTER SCHRAUBEN BEIM BEIZEN IN SALZSÄURE

Bericht Nr. 108 des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

12. September 1988

INHALT

- Horstmann, D.^{*)}: Wasserstoffaufnahme hochfester
Schrauben beim Beizen in Salzsäure S. 3/15
- Tabellen und Bilder S. 16/23
- 2 Horstmann, D.: Wasserstoffversprödung hochfester
Schrauben beim Beizen in Salzsäure S. 25/31
- Tabellen und Bilder S. 32/34
- 3 Schlerkmann, H., und W. Schwenk^{**)}: Zur Frage
der wasserstoffinduzierten Rißbildung beim Beizen
und deren Vermeidung durch Beizinhibitoren S. 35/41
- Tabellen und Bilder S. 41/42

Vorstehend aufgeführte Teilberichte 1 bis 3 wurden am 6. Juli 1988 im Rahmen einer Sitzung des Unterausschusses für Korrosion im Verein Deutscher Eisenhüttenleute vorgetragen und diskutiert.

Bei den Teilberichten 1 und 2 handelt es sich um die Ergebnisse des Forschungsvorhabens AIF-Nr. 5716. Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AIF) unterstützt, für die auch hier gedankt sei.

^{*)} Dr. Dietrich Horstmann, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf

^{**)} Dr. Hubertus Schlerkmann und Professor Dr. Wilhelm Schwenk, Mannesmann Forschungsinstitut GmbH, Duisburg

Wasserstoffaufnahme hochfester Schrauben beim Beizen in Salzsäure

D. Horstmann

Zielsetzung

Beim Einsatz feuerverzinkter hochfester Schrauben im Stahlbau traten kurze Zeit nach dem Anspannen dieser Schrauben verzögerte wasserstoffinduzierte Brüche auf. Durch Permeationsversuche sollte die Wasserstoffaufnahme beim Beizen dieser Schrauben in Salzsäure untersucht werden, wobei der Einfluß der Stahlzusammensetzung, seines Gefüges und der Säurekonzentration erfaßt werden sollten. Außerdem sollte die Wirkung von handelsüblichen Inhibitorzusätzen zu Salzsäure hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Wasserstoffaufnahme überprüft werden.

Zusammenfassung

Durch Untersuchungen über die Wasserstoffaufnahme von Stählen für hochfeste Schrauben beim Beizen in Salzsäure konnten vorausgegangenen Versuchsergebnisse, nämlich daß diese beim Beizen in verdünnteren Säuren größer ist als in konzentrierteren, bestätigt und hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit erweitert werden. Die Wasserstoffaufnahme hängt dabei von der chemischen Zusammensetzung und dem sich während des Beizens auf der Oberfläche des Stahls bildenden Belag, dem Beizbast, ab. Der Anlaßzustand, also die Gefügeausbildung, wirkt sich nur unbedeutend auf die Wasserstoffaufnahme aus. Dagegen macht sich der Schwefelgehalt sehr deutlich bemerkbar.

Die den Beizsäuren zugesetzten Inhibitoren behindern zwar die Eisenauflösung, also den anodischen Teilvorgang, können aber im Hinblick auf die kathodische Wasserstoffaufnahme als Promotoren wirken, d.h. die Hemmwirkung ist nur in Form einer Herabsetzung der anodischen Teilreaktion gegeben. Das bedeutet, daß eine Reihe handelsüblicher Inhibitoren nur kurzzeitig die Wasserstoffaufnahme hemmt, bei längerer Beizdauer aber eine höhere Wasserstoffaufnahme bedingt als es beim Beizen in nicht inhibierten Säuren der Fall wäre. Von den untersuchten handelsüblichen Inhibitoren eignen sich nur zwei für eine Anwendung beim Stückverzinken, insbesondere beim Verzinken von hochfesten Schrauben.

Seit etwa 35 Jahren werden hochfeste Schrauben im Stahlbau in zunehmendem Maße als Montageverbindungsmittel eingesetzt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß diese Schrauben hinreichend gegen Korrosion geschützt werden, da sonst mit einer wasserstoffinduzierten Spannungs- oder Schwingungsrißkorrosion zu rechnen ist, die zum Bruch der Schrauben und damit zum Versagen solcher HV-Schraubenverbindungen führt. Da Stahlkonstruktionen in immer größerem Umfang durch Feuerverzinken gegen Korrosion geschützt werden und sich die auf diese Weise aufgetragenen Zinküberzüge im Laufe der Jahre gut bewährt haben, lag es nahe, auch die als Verbindungselemente benötigten hochfesten Schrauben ebenfalls durch Feuerverzinken gegen Korrosion zu schützen.

Beim Einsatz solcher feuerverzinkter hochfester Schrauben traten jedoch ganz vereinzelt Brüche auf /1/ bis /9/, die zu einer Verunsicherung bei ihrer Verwendung im Stahlbau führten. Alle diese Brüche entstanden kurze Zeit nach dem Vorspannen der Schrauben, also nach etwa 30 bis 100 Stunden. Untersuchungen ergaben, daß der Bruch in allen Fällen von einem durch Wasserstoff induzierten Anriß ausgegangen war, der durch die beim Anspannen der Schrauben aufgetragenen Zugspannungen nach den genannten Zeiten einen verzögerten Bruch auslöste. Da anzunehmen war, daß der zur Anrißbildung nötige Wasserstoff beim Beizen der Schrauben vor dem Feuerverzinken in diese eingetreten war, erschien es angebracht, die Wasserstoffaufnahme der für hochfeste Schrauben gebräuchlichen Stähle beim Beizen in Salzsäure durch Messungen der Wasserstoffpermeation näher zu untersuchen.

Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden Stähle der Sorte 42CrMo4 und 34CrNiMo6 und für einen Vergleichsversuch ein Stahl der Sorte 41Cr4 eingesetzt, also Stähle, die am häufigsten für hochfeste (HV)-Schrauben verwendet werden. Die chemische Zusammensetzung dieser Werkstoffe ist in Tafel 1 zusammengestellt. Einige der hier angeführten Stähle waren auf verschiedene Festigkeiten vergütet worden, so daß auch der Einfluß eines unterschiedlichen Gefügestandes auf die Wasserstoffpermeation mit erfaßt werden konnte.

Für die Wasserstoffpermeationsversuche wurden aus dem als Stangen oder fertigen Schrauben angelieferte Probematerial 0,5 mm dicke Probeplättchen mit einem Durchmesser von 25 mm senkrecht zur Stangen- oder Schraubenachse ent-

nommen. Diese Plättchen wurden einseitig palladiniert und zur Untersuchung des Wasserstoffdurchtritts in eine elektrolytische Doppelzelle eingesetzt /10/ bis /12/. Auf der einen Seite dieser Doppelzelle wurden die nicht palladinierten Oberflächen der Plättchen einer Korrosion, also dem Angriff durch Salzsäure bei dem sich dabei einstellenden natürlichen Korrosionspotential, ausgesetzt. Auf der anderen Seite der Zelle wurde der beim Angriff der Säure entstandene und durch das Plättchen durch die palladierte Oberfläche hindurchgetretene Wasserstoff gemessen. Der zeitliche Verlauf dieser Wasserstoffpermeation wurde als Anodenstrom nach Oxidation des durchgetretenen Wasserstoffs in einer 0,1 M-NaOH-Lösung bei $U_H = + 200$ mV registriert. Als korrodierende Lösung wurde Salzsäure als der beim Feuerverzinken im allgemeinen eingesetzten Beizsäure mit Stoffmengengehalten zwischen 1 und 5 Mol/l eingesetzt.

Neben diesen Untersuchungen mit reinen Säuren wurden auch Versuche mit Säuren durchgeführt, denen zur Unterdrückung der Eisenauflösung und damit des Wasserstoffangebotes ein Inhibitor zugesetzt wurde. Dazu wurden fünf verschiedene handelsübliche Inhibitoren eingesetzt. Zusätzlich wurde zum Vergleich ein Zusatz von 3 % Hexamethylentetramin als Inhibitor untersucht.

Um das Ausmaß der Wasserstoffpermeation bei verschiedenen Stählen untereinander vergleichen zu können, war es nötig, aus den registrierten Permeationsstromdichten Wasserstoffaktivitäten zu berechnen. Hierfür wurden Parallelversuche an beidseitig palladinierten Proben mit gasförmigem Wasserstoff bei einem Partialdruck von 1 bar durchgeführt /10/, /11/.

Wasserstoffpermeation beim Angriff in nicht inhibierten Salzsäuren

Während sich bei der Beladung mit gasförmigem Wasserstoff nach etwa 1 h ein stationärer Wert des Wasserstoffpermeationsstromes einstellt, ist dies bei der Beladung durch einen Säureangriff nicht der Fall. Hier durchläuft der Permeationsstrom vielmehr zunächst einen Maximalwert und fällt dann mehr oder weniger stark ab, um erst nach mehreren h in einen annähernd sta-

tionären Verlauf einzumünden, wie es das Bild 1 zeigt. Hier ist der zeitliche Verlauf des Permeationsstromes für drei verschiedene Stähle beim Angriff durch 1M HCl wiedergegeben. Die Ursache für dieses Verhalten ist offenbar darin zu sehen, daß sich während der Auflösung des Stahles an der Oberfläche der Proben ein poröser Belag, der Beizbast, bildet, der die Rekombination des bei der Auflösung entstehenden atomaren Wasserstoffs zu molekularen begünstigt, so daß die Aktivität des atomaren Wasserstoffs an der Stahloberfläche abnimmt. Daraus ergibt sich, da die Beizbastbildung praktisch sofort einsetzt und die Menge des entstehenden Beizbastes während der Reaktion zunimmt, der in Bild 1 dargestellte Verlauf der Wasserstoffpermeation. Die hier auftretenden Unterschiede zwischen den verschiedenen Stahlsorten sind offenbar auf verschiedene Beizgeschwindigkeiten, also auf die anodische Teilreaktion der Eisenauflösung zurückzuführen, die bei diesen Untersuchungen nicht mitbehandelt wurde. Dies führt aber dazu, daß die Wasserstoffpermeation und damit die Wasserstoffaufnahme bei den nickelhaltigen Stählen am kleinsten und bei den Chrom-Molybdän-Stählen, am größten ist. Die nur mit Chrom legierten Stähle nehmen danach etwas mehr Wasserstoff auf als die Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle wenn sie von einer 1M HCl angegriffen werden.

Einfluß der Säurekonzentration

Messungen der Wasserstoffpermeation beim Angriff durch verschieden starke Säuren haben ergeben, daß diese mit steigender Konzentration geringer wird, beim Beizen in konzentrierterer Salzsäure wird also weniger Wasserstoff vom Stahl aufgenommen als in Säuren mit geringerer Konzentration, wie dies bereits bei früheren Untersuchungen gefunden wurde /3/. Beispiele für diese Befunde sind in den Bildern 2a und b für je einen Stahl der Sorte 42CrMo4 und 34CrNiMo6 dargestellt. Die aus diesen Kurven zu erreichenden Verläufe der sich an der Austrittsseite jeweils einstellenden Wasserstoffaktivitäten sind in den Bildern 3a und b wiedergegeben. Dabei ist der in wenigen s erfolgende Beginn des Wasserstoffdurchtritts in diesen und den entsprechenden nachfolgenden Bildern nicht berücksichtigt. Sie zeigen den gleichen Verlauf hinsichtlich Versuchsdauer und Säurekonzentration.

Betrachtet man diese Kurven etwas genauer, so sieht man, daß die Zeitspanne vom Versuchsbeginn bis zum Zeitpunkt des Beginns des Wasserstoffaustritts auf der Gegenseite, also die Durchtrittsdauer t_b , die sich aus dem Schnittpunkt einer an den aufsteigenden Ast der Permeationskurve angelegten Tangente mit der Abszisse ergibt, bei dem Stahl der Sorte 42CrMo4 mit steigender Säurekonzentration ab -, bei dem Stahl der Sorte 34CrNiMo6 dagegen zunimmt (Bild 4). Dies trifft auch für andere Zusammensetzungen dieser beiden Stahlsorten zu, wie es entsprechende Versuche gezeigt haben. Der Maximalwert des Permeationsstromes wird dagegen bei beiden Stahlsorten mit steigender Säurekonzentration immer später erreicht, wie es das Bild 5 zeigt. Die maximale Stärke des Permeationsstromes, und damit die sich in den Proben einstellende Wasserstoffaktivität, nimmt mit steigender Säurekonzentration ab, wie es in Bild 6 dargestellt ist. Diese Abnahme ist bei Stählen der Sorte 42CrMo4 wesentlich größer als bei Stählen der Sorte 34CrNiMo6, so daß beim Beizen in 5M HCl zwischen beiden Stahlsorten nur noch geringe Unterschiede zu beobachten sind.

Die hier vorliegenden Verhältnisse sind offensichtlich ein Zusammenspiel von Eisenauflösung und Beizbastbildung, wobei die Geschwindigkeit des Ablaufs beider Vorgänge mit steigender Säurekonzentration zunimmt. Bei Stählen der Sorte 42CrMo4, die sich vergleichsweise leicht und schnell in Salzsäure auflösen, überwiegt die anodische Teilreaktion der Eisenauflösung. Die bereits beim Angriff verdünnter Säuren sehr starke Beizbastbildung wird nach diesen Meßergebnissen offenbar in ihrer die Wasserstoffrekombination begünstigenden Wirkung nicht im gleichen Ausmaß durch eine Erhöhung der Säurekonzentration verstärkt wie die Eisenauflösung. Daher kann der kathodisch entwickelte Wasserstoff mit steigender Säurekonzentration zunächst schneller in den Stahl eintreten, was dazu führt, daß die Durchtrittsdauer t_b in diesem Fall entsprechend verkürzt wird. Bei den nickellegierten Stählen der Sorte 34CrNiMo6, die langsamer von der Salzsäure angegriffen werden, scheint dagegen die die Wasserstoffrekombination begünstigende Wirkung des Beizbastes zu überwiegen, da in verdünnteren Säuren nur sehr wenig, mit steigender Eisenauflösung aber in größerem Maße Beizbast gebildet wird. Dies führt dazu, daß in diesem Fall die Durchtrittsdauer t_b mit steigendem Säuregehalt verlängert wird. Mit zunehmender Versuchsdauer tritt die Wirkung des Beizbastes immer mehr in den Vordergrund, der Höchstwert des Was-

Wasserstoffpermeationsstromes wird daher bei beiden Stahlsorten mit steigender Säurekonzentration immer später erreicht. Die aus dem Permeationsstrom errechnete maximale Wasserstoffaktivität nimmt aus dem gleichen Grund ab. Diese Abnahme ist bei Stählen der Sorte 42CrMo4 deutlich größer als bei Stählen der Sorte 34CrNiMo6, was dazu führt, daß die Unterschiede bei der Wasserstoffaufnahme beim Beizen in Salzsäure mit steigendem Säuregehalt immer geringer werden.

Einfluß des Gefüges

Die Menge des beim Beizen in Salzsäure vom Stahl aufgenommenen Wasserstoffs hängt nicht nur von der Konzentration der angreifenden Säure und den unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Stahlsorten ab, sondern daneben wirkt sich auch der beim Vergüten dieser Stähle einstellende Gefügestand aus. Dieser Einfluß ist jedoch verhältnismäßig gering, wie es die Bilder 7a und b zeigen, in denen der Verlauf der sich an der Austrittsseite einstellenden Wasserstoffaktivität beim Beizen von Proben des gleichen Stahles nach verschiedener Anlaßbehandlung den dabei entstehenden Gefügen gegenübergestellt ist. Man sieht, daß die Wasserstoffaufnahme und damit die sich einstellende Wasserstoffaktivität bei feinerer Gefügeausbildung, d.h. beim Anlassen bei tieferen Temperaturen, geringfügig größer ist als bei größerer Gefügeausbildung, die beim Anlassen bei höheren Temperaturen entsteht.

Man kann annehmen, daß hier die feinen Carbide den anodischen Teilvorgang der Eisenauflösung beschleunigen und damit das Wasserstoffangebot des kathodischen Teilvorganges leicht erhöhen.

Einfluß des Schwefelgehaltes

Wesentlich stärker wirkt sich dagegen der Schwefelgehalt der Stähle aus, wie es die Ergebnisse von Permeationsversuchen an Stählen mit unterschiedlichem Schwefelgehalt in 1-molarer Salzsäure zeigen (Bilder 8a und b). Man sieht, daß die Wasserstoffaufnahme mit zunehmendem Schwefelgehalt des Stahles schneller erfolgt und die sich dabei einstellenden Wasserstoffaktivitäten immer mehr ansteigen. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß bei der Auflösung der im Stahl enthaltenen und die Oberfläche durchstoßenden Mangansulfide Schwefelwasserstoff entsteht, der die Rekombination des ato-

maren Wasserstoffs zu molekularem behindert und somit als Promotor für den Übertritt des atomaren Wasserstoffs in den Stahl wirkt. Der Anteil des in den Stahl eindringenden Wasserstoffs an der Gesamtmenge wird deutlich erhöht.

Wertet man die bei diesen Permeationsmessungen erhaltenen Schriebe aus, so zeigt sich, daß die gemessene Durchtrittsdauer t_p bei beiden Stahlsorten mit steigendem Schwefelgehalt abnimmt (Bild 9). Dazu mag eine schnellere Diffusion des Wasserstoffs entlang der Phasengrenze an den entsprechend der Probenahme in Diffusionsrichtung gestreckten Sulfiden beigetragen haben. Etwas ungewöhnlich erscheint zunächst der Verlauf der Abhängigkeit des Zeitraumes bis zum Erreichen der maximalen Wasserstoffaktivität (Bild 10). Bei Stählen der Sorte 42CrMo4 nimmt diese Zeitspanne mit steigendem Schwefelgehalt des Stahles zu. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die rekombinationshemmende Wirkung des Schwefelwasserstoffs sich hier mit steigendem Schwefelgehalt länger auswirkt. Bei den Stählen der Sorte 34CrNiMo6 beobachtet man dagegen eine gegenläufige Abhängigkeit. Hier wird die maximale Wasserstoffaktivität mit steigendem Schwefelgehalt früher erreicht, was sich damit deuten läßt, daß hier die Wirkung des Beizbastes stärker in den Vordergrund rückt. Die sich an der Austrittsseite der Probeplättchen einstellende maximale Wasserstoffaktivität nimmt bei beiden Stahlsorten annähernd proportional mit dem Schwefelgehalt zu, wie es die in Bild 11 wiedergegebene Darstellung zeigt.

Wirkung des Beizbastes

In der Verzinkungspraxis wird häufig danach gefragt, ob es angebracht ist, das Verzinkungsgut zunächst in bereits abgearbeiteten Beizlösungen mit geringen freien Säuregehalten vor- und dann in frischen konzentriertere fertigzubeizen. Im Hinblick auf die dabei vom Beizgut aufgenommene Wasserstoffmenge ist von dieser Arbeitsweise dringend abzuraten, da die Versuche gezeigt haben, daß die Wasserstoffaufnahme beim Beizen in verdünnteren Säuren infolge der langsamen Beizbastbildung deutlich größer ist.

Umgekehrt bewirkt ein Vorbeizen in einer konzentrierteren Säure mit nachfolgendem Fertigbeizen in verdünnterer, daß sich beim Vorbeizen bereits eine ausreichende Beizbasterschicht bildet, die den Wasserstoffeintritt beim nachfolgenden Fertigbeizen stark behindert, wie es ein Versuch gezeigt hat. In Bild 12 ist der Wasserstoffpermeationsstrom aufgetragen, der sich beim Wechsel einer Säure an der Austrittsseite eines Plättchens einstellt. Man sieht, daß sich beim Beizen in einer 5M Salzsäure der übliche Permeationsstrom einstellt und sich dabei auf der Probenoberfläche die dabei übliche Beizbasterschicht ausbildet. Wechselt man nach etwa 70 min die Säure und benutzt dann eine 1M, so sinkt die Wasserstoffpermeation zwar zunächst ab, weil in der Probe enthaltener Wasserstoff beim Wechsel ausdiffundiert ist, der ersetzt werden muß. Sie steigt dann aber bei erneuter Beladung mit der 1M Säure nur wenig über den Wert, der bei einer durchgehenden Beladung mit 5M Säure zu erwarten wäre (gestrichelte Kurve). Die Wasserstoffpermeation, die bei einer durchgehenden Beladung in 1M Säure zu erwarten wäre, wird bei weitem nicht erreicht, wie es die zum Vergleich eingezeichnete Kurve zeigt. Eine Beizfolge mit zunächst konzentrierterer und nachfolgend verbrauchter dünnerer Salzsäure ist daher vom Standpunkt der Wasserstoffaufnahme aus gesehen zwar günstiger, sie ist aber dennoch nicht zu empfehlen, weil dadurch die Beizdauer unnötig verlängert wird.

Wirkung von Inhibitoren auf die Wasserstoffpermeation

Um einen übermäßigen Angriff der Säure auf den metallischen Grundwerkstoff zu verhindern, werden der Beizsäure im allgemeinen Stoffe als Inhibitoren beigegeben. Substanzen dieser Art behindern im wesentlichen die anodische Teilreaktion der Eisenauflösung; sie werden daher in der Praxis nur nach diesem Kriterium überprüft. In welchem Ausmaß dabei auch die kathodische Teilreaktion der Wasserstoffentwicklung, und dabei besonders der Wasserstoffeintritt in den Stahl, beeinträchtigt wird, ist dagegen weniger bekannt /13, 14/. Einzelbeobachtungen deuten darauf hin, daß beide Reaktionen nicht parallel zueinander in gleicher Stärke durch diese Inhibitoren beeinflußt werden. Daher war es das Ziel dieser Untersuchungen, den Einfluß handelsüblicher Inhibitoren auf die Wasserstoffaufnahme beim Beizen anhand von Permeationsversuchen weiter aufzuklären.

Bei den für diese Versuche eingesetzten handelsüblichen Inhibitoren handelt es sich um drei Kurzzeitinhibitoren, wie sie beim Beizen durchlaufender Bänder eingesetzt werden, einen Inhibitor mit länger andauernder Inhibitionswirkung und einen Beizentfetter mit Inhibitionswirkung, der heute beim Beizen hochfester Schrauben angewendet wird. Daneben wurde noch als Vergleichsstoff ein 3 %iger Hexamethylentetramin-Zusatz eingesetzt.

Beispiele für die Wirkung dieser Inhibitoren auf die Wasserstoffpermeation beim Beizen in Salzsäure sind in den Bildern 13 und 14 wiedergegeben, in denen die Wasserstoffpermeationsströme in Abhängigkeit von der Versuchsdauer beim Beizen in 1M und 5M HCl mit und ohne Inhibitorzusatz aufgetragen sind. Man sieht, daß die Inhibitionswirkung dieser Inhibitoren hinsichtlich der Wasserstoffpermeation auf der einen Seite mehr oder weniger stark von der Konzentration der Salzsäure abhängt, zum anderen aber auch Unterschiede im Verhalten der beiden Stahlsorten gegeben sind. Im einzelnen zeigt sich, daß die drei Kurzzeitinhibitoren (Inhibitoren 1 bis 3) hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Wasserstoffpermeation als sehr kritisch zu betrachten sind, da hier der Permeationsstrom beim Beizen unter Umständen größer sein kann als in einer nicht inhibierten Säure. Dagegen zeichnet sich der Inhibitor 4 dadurch aus, daß er die Wasserstoffpermeation sowohl beim Beizen in konzentrierterer als auch in verdünnterer Salzsäure in allen Fällen deutlich herabsetzt, wie es die Permeationsstromkurven zeigen. Dies gilt für beide Stahlsorten, also sowohl für die Sorte 42CrMo4 als auch für die Sorte 34CrNiMo6. Das Verhalten des Beizentfettters mit Inhibitionswirkung (Inhibitor 5) ist dagegen sehr von der zu beizenden Stahlsorte abhängig. Beim Beizen von Stählen der Sorte 42CrMo4 wirkt dieser Beizentfetter sowohl in starken als auch in schwachen Säuren inhibierend hinsichtlich der Wasserstoffpermeation, beim Beizen von Stählen der Sorte 34CrNiMo6 dagegen nur in stärkeren Säuren. Durch den vergleichsweise sehr hohen Zusatz von Hexamethylentetramin schließlich wird sowohl die Eisenauflösung als auch die Wasserstoffaufnahme und damit die Wasserstoffpermeation beim Beizen stark herabgesetzt.

Weitere Einblicke in die Wirkungsweise der Inhibitoren ergeben sich, wenn man die durch sie verursachte Veränderung der Durchtrittsdauer t_b in Abhängigkeit von der Säurekonzentration betrachtet (Bilder 15a und b). Man sieht, daß diese Veränderung nicht nur von der Konzentration der Säure, sondern auch von der Art des zu beizenden Werkstoffs, also der Stahlsorte, abhängt. Bei den Stählen der Sorte 42CrMo4 wird die durch den Inhibitorzusatz bewirkte Verlängerung der Durchtrittsdauer t_b mit steigender Säurekonzentration kleiner, während sie beim Beizen von Stählen der Sorte 34CrNiMo6 mit steigender Säurekonzentration zunimmt. Eine Ausnahme in diesem Verhalten bildet der Beizentfetter mit Inhibitionswirkung (Inhibitor 5), bei dem die Abhängigkeit der Veränderung der Durchtrittsdauer gerade umgekehrt mit der Konzentration der Säure verläuft. Dieses Verhalten ist offensichtlich auf die Wirkung der in diesem Beizentfetter vorhandenen Netzmittel zurückzuführen, die durch eine durch sie bewirkte bessere Benetzung der Stahloberfläche die Wirksamkeit des Inhibitors beeinflussen und auf diese Weise die konzentrationsbedingten Verhältnisse umkehren.

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten und für die hier beobachtete deutliche Auswirkung der Säurekonzentration ist darin zu suchen, daß die Inhibition niemals vollständig erfolgt. Es verbleiben stets kleinste Oberflächenbereiche, an denen die Säure den Stahl angreift. Der dabei entwickelte Wasserstoff kann dabei offenbar in der unmittelbaren Umgebung dieser Bereiche leichter in den Stahl eindringen als bei nicht erfolgter Inhibition, da diese nähere Umgebung der aktiven Stelle nicht mit Beizprodukten abgedeckt wird, die das Eintreten des atomar entstehenden Wasserstoffs behindern. Dabei scheinen die auf dem passiven Teil der Oberfläche abgelagerten Inhibitorenbestandteile den Wasserstoffeintritt in den Stahl nicht wesentlich zu beeinflussen. Im Verlauf des Beizens wächst die Oberfläche dieser aktiven Stellen leicht an und es entstehen zunächst zusätzliche neue aktive Stellen, wie es rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Probenoberflächen gezeigt haben. Im weiteren Verlauf klingt die Neubildung und das Wachstum dieser aktiven Stellen offenbar immer mehr ab und der Einfluß des an diesen Stellen entstehenden Beizbastes bestimmt in zunehmendem Maße auch in diesen inhibierten Säuren den Eintritt des Wasserstoffs in den Stahl.

Bedeutung der Versuchsergebnisse

Beim Beizen vor dem Feuerverzinken in Salzsäure läßt es sich nicht vermeiden, daß Wasserstoff in den Stahl eintritt und diesen versprödet. Die Menge des in den Stahl eintretenden Wasserstoffs hängt dabei nicht nur von der Zusammensetzung des Stahles und der Konzentration der Säure, sondern außerdem sehr stark von dem sich während des Beizens an der Oberfläche ausbildenden Belag, dem Beizbast, der die Rekombination des entstehenden Wasserstoffs begünstigt. Das hat zur Folge, daß sich beim Beizen in Salzsäure mit zunehmender Konzentration der Säure im Stahl eine immer kleiner werdende Wasserstoffaktivität einstellt, da sich der gegen die Wasserstoffaufnahme schützende Beizbast schneller bildet. Außerdem führt diese Reaktion dazu, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme mit zunehmender Beizdauer immer mehr abgebremst wird, so daß nach einer von der Säurekonzentration abhängenden Zeit ein Maximum bei der Wasserstoffaufnahme durchlaufen wird. Diese Befunde bedeuten, daß man beim Beizen hochfester Schrauben nur höher konzentrierte Säuren einsetzen sollte, um die Wasserstoffaufnahme möglichst klein zu halten. Betriebsübliche Salzsäurebeizen sollten daher nur mit einem Mindestgehalt von 8 Masse-% freier Säure verwendet werden.

Stähle verschiedener Stahlsorten können beim Beizen recht unterschiedliche Wasserstoffmengen aufnehmen. So ist die Wasserstoffaufnahme von Chrom-Molybdän-Stählen deutlich größer als die von reinen Chrom- und von Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen, und zwar vor allem beim Beizen in verdünnteren Säuren. Diese Unterschiede sind offensichtlich auf eine hier nicht untersuchte verschieden schnell ablaufende Eisenauflösung, also dem anodischen Teilvorgang der Beizreaktion zurückzuführen. Bei Stählen der gleichen Sorte wirkt sich vor allem der Schwefelgehalt aus, da der bei der Auflösung der Sulfide entstehende Schwefelwasserstoff die Rekombination des Wasserstoffs zu molekularem behindert und damit seinen Eintritt in den Stahl begünstigt. Daher sollte darauf geachtet werden, daß der Schwefelgehalt in höherfesten Stählen, die für Verbindungselemente eingesetzt werden, möglichst klein gehalten wird.

Handelsübliche Inhibitoren sind darauf hin abgestellt, daß sie die Auflösung des Stahles beim Beizen, d.h. die anodische Teilreaktion, möglichst weitgehend unterdrücken. Die gleichzeitig ablaufende kathodische Teilreaktion der Wasserstoffentwicklung und vor allem der Wasserstoffeintritt in den Stahl wird dabei nicht berücksichtigt. Da die Inhibition aber niemals vollständig erfolgt und der an aktiven Stellen entstehende atomare Wasserstoff offenbar in der unmittelbaren Umgebung dieser Stellen leicht in den Stahl eindringen kann, ohne durch Beizbast behindert zu werden, können die den Säuren zugesetzten Inhibitoren als Promotoren oder promotorähnlich hinsichtlich der Wasserstoffaufnahme wirken. Dies trifft bei den drei Kurzzeitinhibitoren in ausgesprochen hohem Maße zu, denn die Wasserstoffaufnahme kann hier höhere Werte erreichen, als in nicht inhibierten Säuren. Wie weit die anderen beiden untersuchten Inhibitoren ebenfalls eine Promotorwirkung beinhalten, kann erst durch zusätzliche Vergleichsuntersuchungen zwischen dem anodischen und kathodischen Teilvorgang geklärt werden, wobei der Zusatz von Entfettungs- und Netzmitteln mit zu erfassen ist, da die hier vorliegenden Verhältnisse durch diese sehr stark beeinflußt werden, wie es diese Untersuchungen bereits zeigen. Zum Beizen von hochfesten Schrauben sollte man den Inhibitor 4 oder das jetzt schon gebräuchliche Entfettungsmittel mit Inhibitorwirkung 5 einsetzen, da beide den Wasserstoffeintritt bei den üblichen Beizzeiten ausreichend zurückdrängen. Da sich alle Inhibitoren im Laufe der Zeit schneller verbrauchen als die eingesetzte Säure, ist darauf zu achten, daß durch frühzeitiges Nachsetzen von Inhibitionsmitteln immer eine ausreichende Inhibitionswirkung aufrechterhalten wird. Prüfmöglichkeiten hierfür müßten allerdings noch ausgearbeitet werden.

Schrifttum

- Horstmann, D.: Fehlererscheinungen beim Feuerverzinken. Hrsg. Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH und Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V., Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 2. Auflage 1983
- Horstmann, D.: Fehlererscheinungen beim Feuerverzinken. Vortrags- und Diskussionsveranstaltung 1983 des GAV, S. 47/56. Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V., Düsseldorf 1983
- Horstmann, D.: Untersuchungen über die Wasserstoffversprödung an hochfesten Schrauben. Vortrags- und Diskussionsveranstaltung 1983 des GAV, S. 111/138. Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V., Düsseldorf 1983
- / 4/ Horstmann, D.: Unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse des Max-Planck-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf
- / 5/ Schneider, W.: Verbindungstechnik 12 (1980) 2, S. 21/27
- / 6/ Pavlidis, Chr., und B. Böhlken: Draht 31 (1980) 4, S. 214/216
- / 7/ Naumann, F. K., und F. Spies: Praktische Metallographie 8 (1972), S. 726/728
- Speckhardt, H.: VDI-Berichte Nr. 220, S. 107/116, Düsseldorf 1974
- Henry, G., und D. Horstmann: De Ferri Metallographia Bd. 5, S. 153/154 und S. 410/411, Düsseldorf 1979
- Riecke, E.: Werkstoffe und Korrosion 32 (1981), S. 66/72
- Chaudhary, R.S., und E. Riecke: Werkstoffe und Korrosion 32 (1981), S. 73/78
- Riecke, E.: Werkstoffe und Korrosion 29 (1978), S. 106/112
- Schlerkman, H., und W. Schwenk: Untersuchung von Säureinhibitoren hinsichtlich ihrer Wirkung gegenüber H-induzierter Korrosion. Werkstoffe und Korrosion 35 (1984), S. 449/454
- Kuron, D., H. Gräfen und H.-J. Rother: Anwendung von Inhibitoren. Werkstoffe und Korrosion 37 (1986), S. 223/229

Tafel 1: Chemische Zusammensetzung der für die Untersuchungen benutzten Stähle

Sorte	Stahl	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ni
41Cr4	1	0,42	0,25	0,69	0,011	0,011	0,027	1,16	0,03	0,14
42CrMo4	2	0,41	0,31	0,72	0,020	0,011	0,009	1,15	0,24	0,07
	3	0,39	0,28	0,78	0,018	0,014	0,012	1,03	0,21	0,10
	4	0,45	0,34	0,64	0,023	0,014	0,018	1,10	0,19	0,09
	5	0,42	0,27	0,68	0,017	0,017	0,007	1,07	0,23	0,17
	6	0,43	0,30	0,72	0,021	0,018	0,009	1,09	0,18	0,05
	7	0,43	0,31	0,69	0,019	0,025	0,020	1,14	0,18	0,14
	8	0,44	0,27	0,76	0,025	0,032	0,004	1,06	0,20	0,38
34CrNiMo6	9	0,35	0,26	0,44	0,010	0,011	0,003	1,59	0,16	1,54
	10	0,33	0,24	0,56	0,009	0,012	0,007	1,52	0,21	1,57
	11	0,37	0,27	0,51	0,011	0,015	0,005	1,57	0,23	1,60
	12	0,35	0,21	0,46	0,008	0,017	0,006	1,49	0,19	1,53
	13	0,35	0,29	0,50	0,012	0,022	0,004	1,58	0,24	1,55
	14	0,36	0,19	0,52	0,007	0,023	0,008	1,50	0,20	1,51

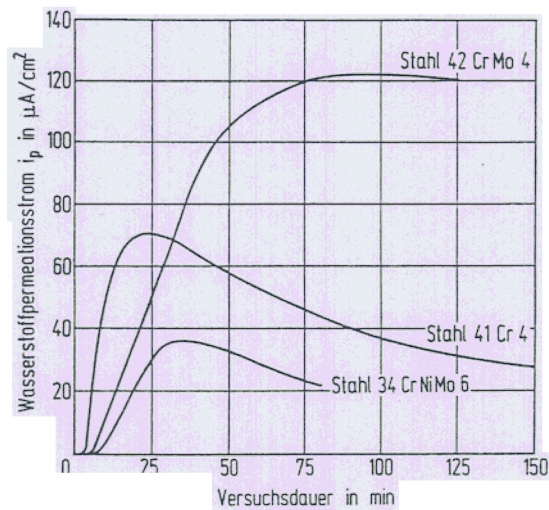
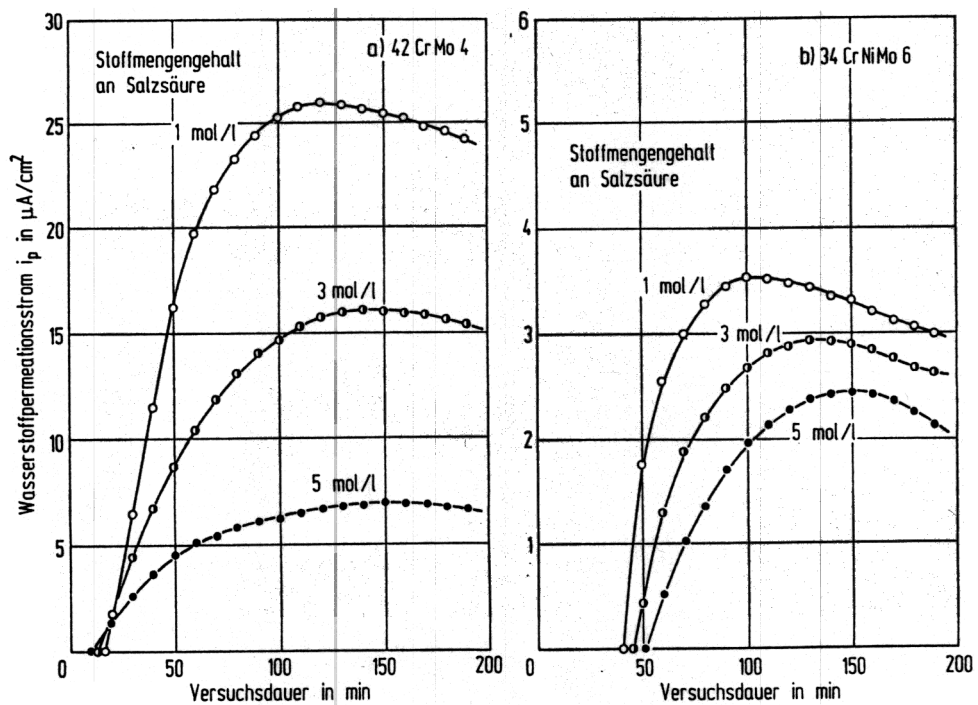
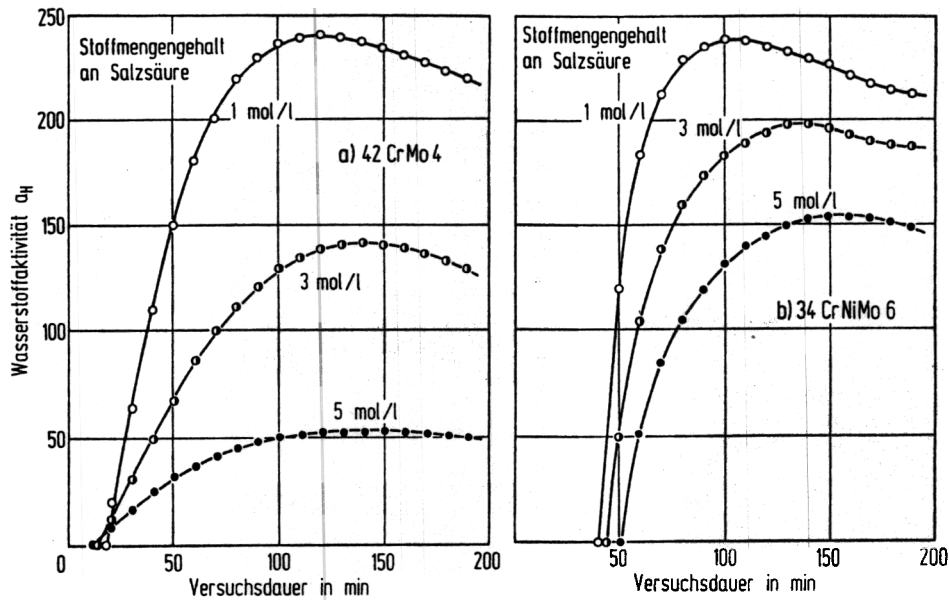


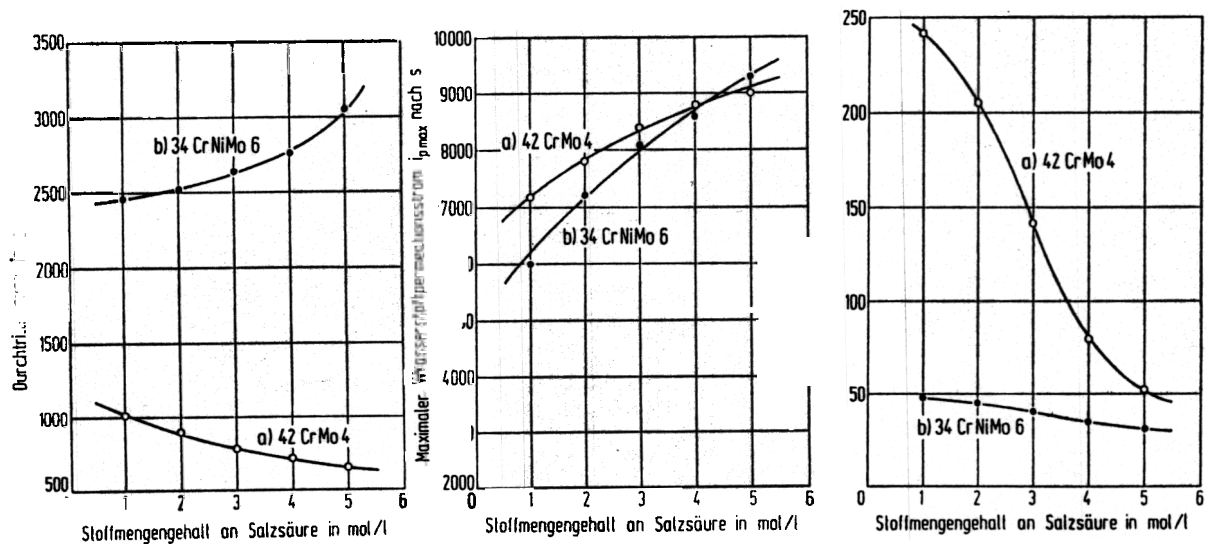
Bild 1: Verlauf des Wasserstoffpermeationsstromes bei verschiedenen Stahlsorten (Stähle 1,7 und 14)



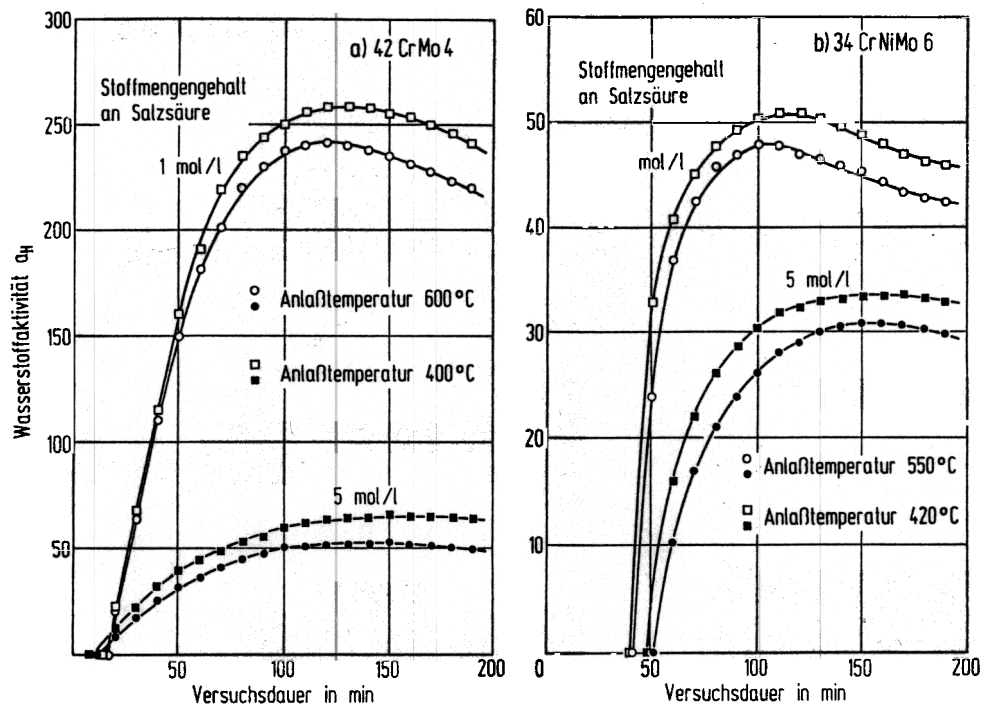
Bilder 2a und b: Einfluß der Säurekonzentration auf die Wasserstoffpermeation (Stähle 5 und 10)



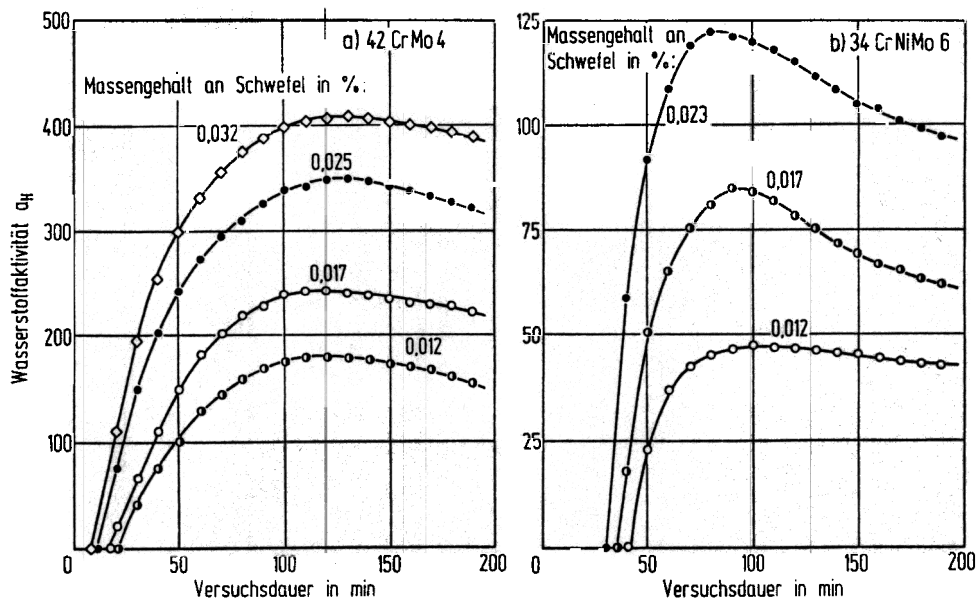
Bilder 3a und b: Einfluß der Säurekonzentration auf die Wasserstoffaktivität a_H in \bar{V}_{bar} (Stähle 5 und 10)



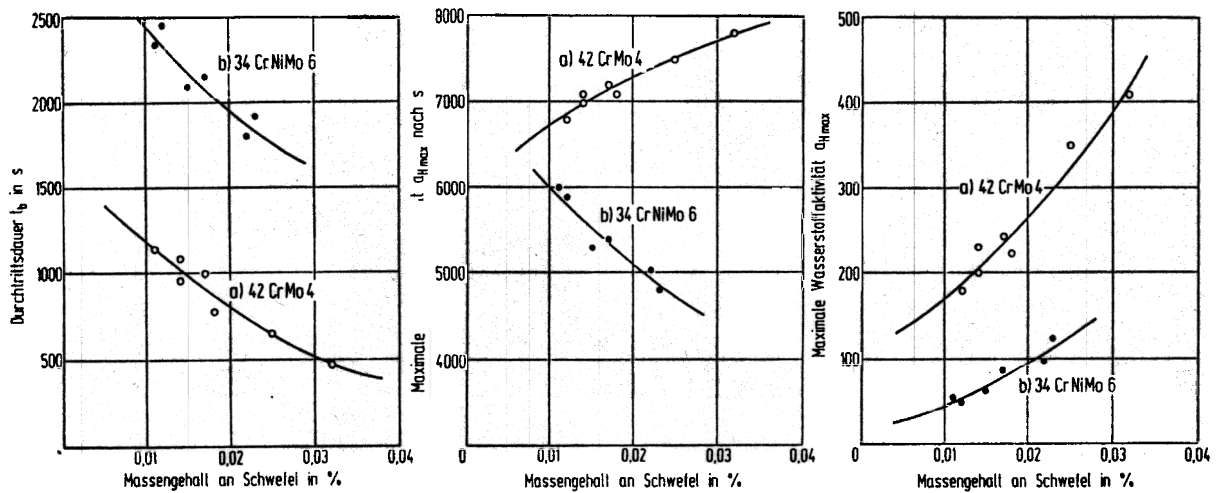
- Bild 4: Veränderung der Durchtrittsdauer t_b mit der Säurekonzentration (Stähle 5 und 10)
- Bild 5: Veränderung der Zeit bis zum Erreichen der maximalen Wasserstoffaktivität mit der Säurekonzentration (Stähle 5 und 10)
- Bild 6: Verlauf der maximalen Wasserstoffaktivität mit der Säurekonzentration (Stähle 5 und 10)



Bilder 7a und b: Einfluß der Anlaßtemperatur auf die Wasserstoffaktivität (Stähle 5 und 10)



Bilder 8a und b: Einfluß des Schwefelgehaltes auf die Wasserstoffaktivität in 1 mol-Salzsäure



- Bild 9:** Einfluß des Schwefelgehaltes auf die Durchtrittsdauer t_b in 1 mol-Salzsäure
- Bild 10:** Einfluß des Schwefelgehaltes auf die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Wasserstoffaktivität in 1 mol-Salzsäure
- Bild 11:** Einfluß des Schwefelgehaltes auf die maximale Wasserstoffaktivität in 1 mol-Salzsäure

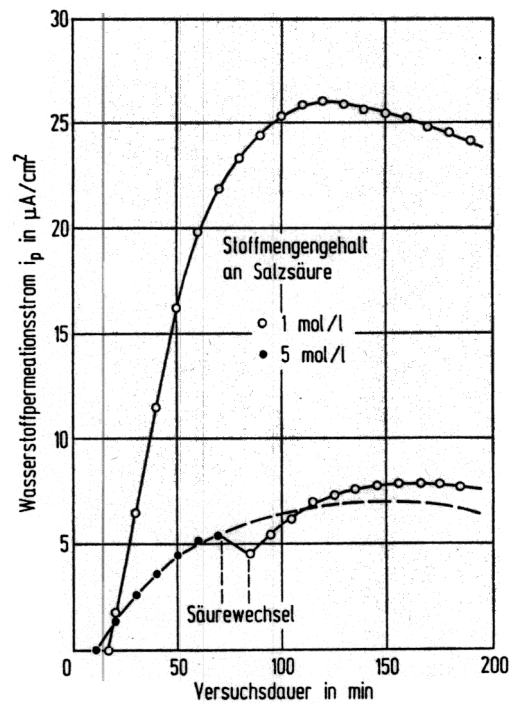


Bild 12: Änderung der Wasserstoffpermeation bei einem Wechsel der Säurekonzentration (Stahl 5)

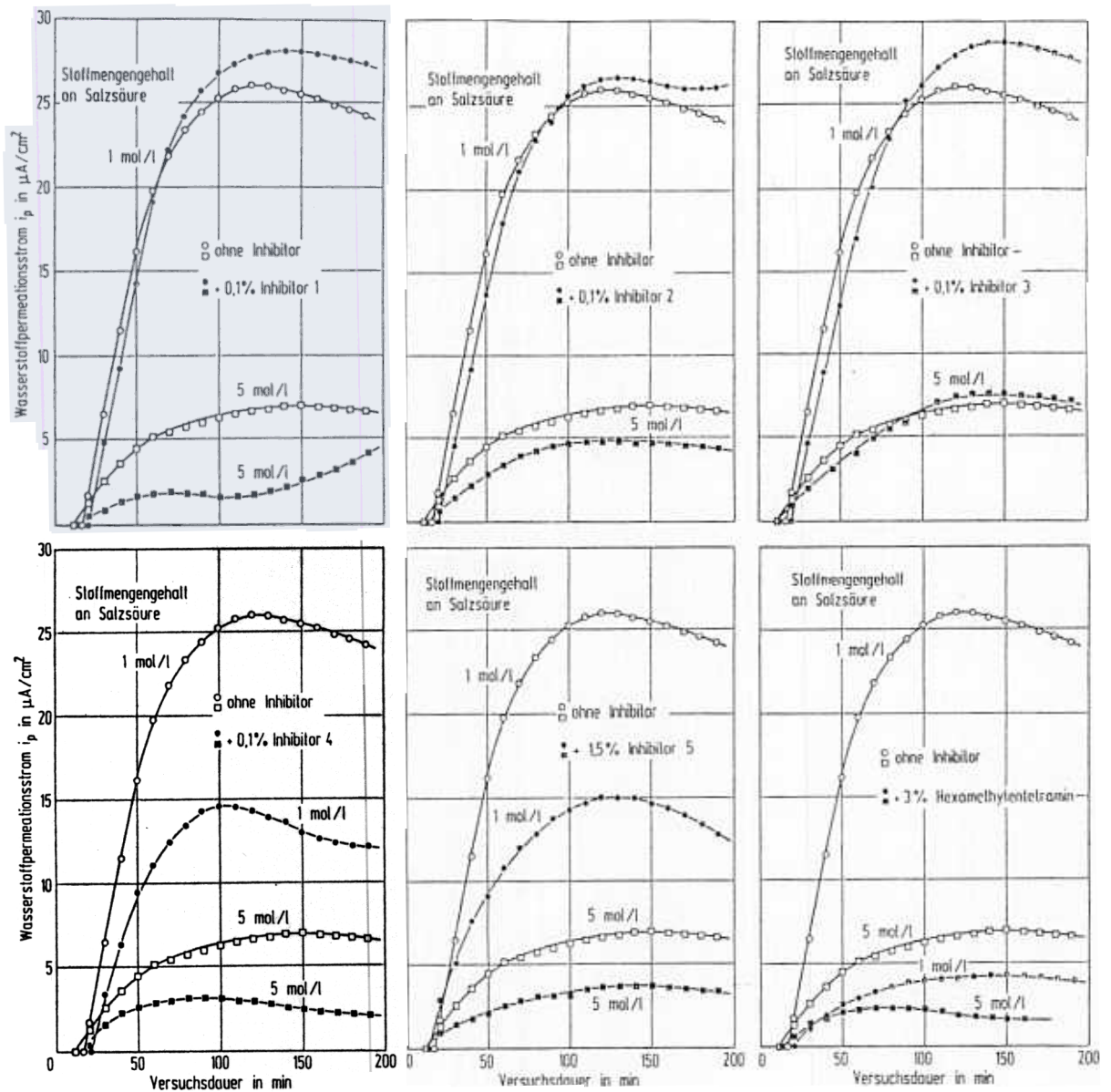


Bild 13: Wirkung von Inhibitoren auf die Wasserstoffpermeation beim Beizen eines Stahles der Sorte 42CrMo4 (Stahl 5)

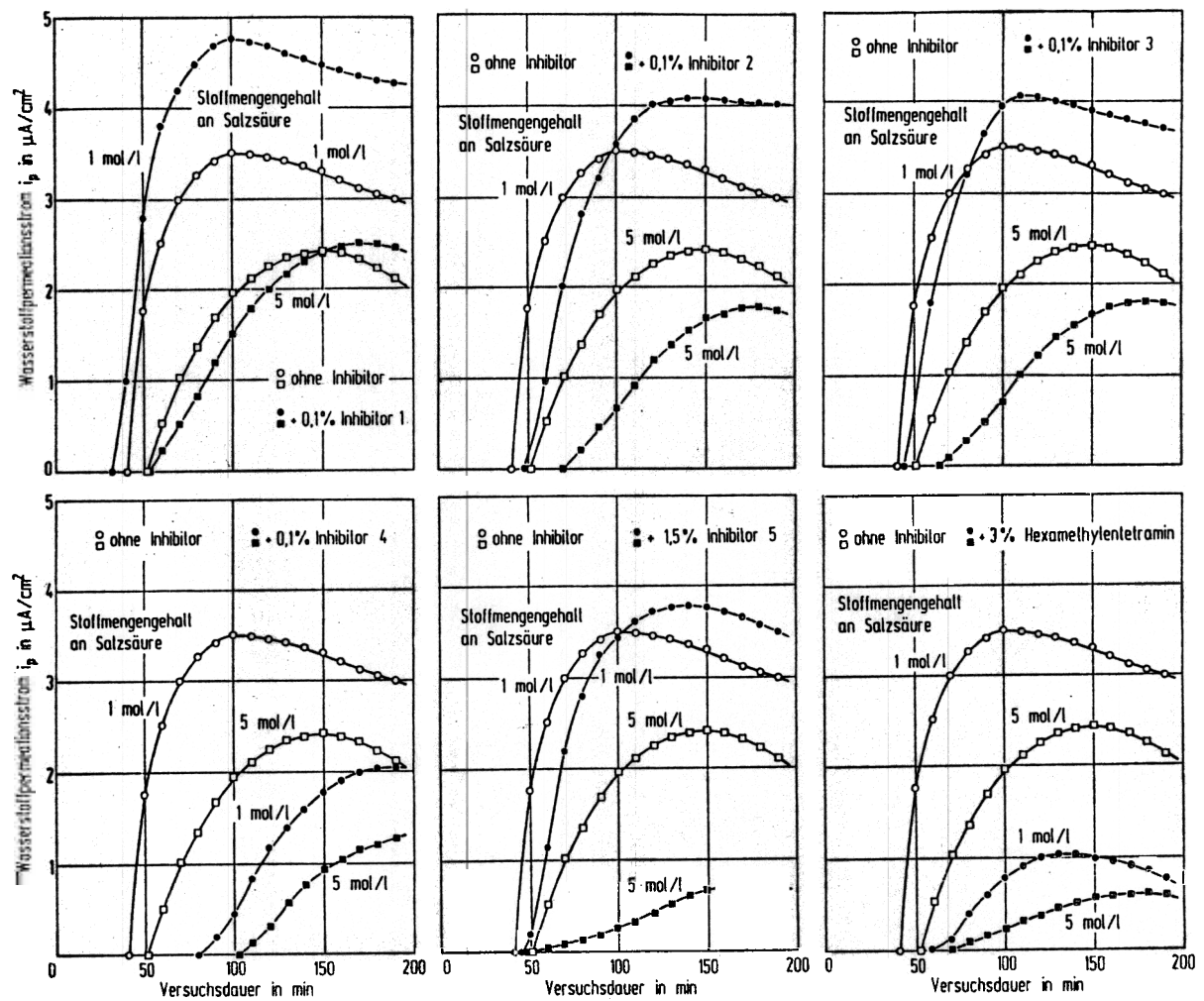
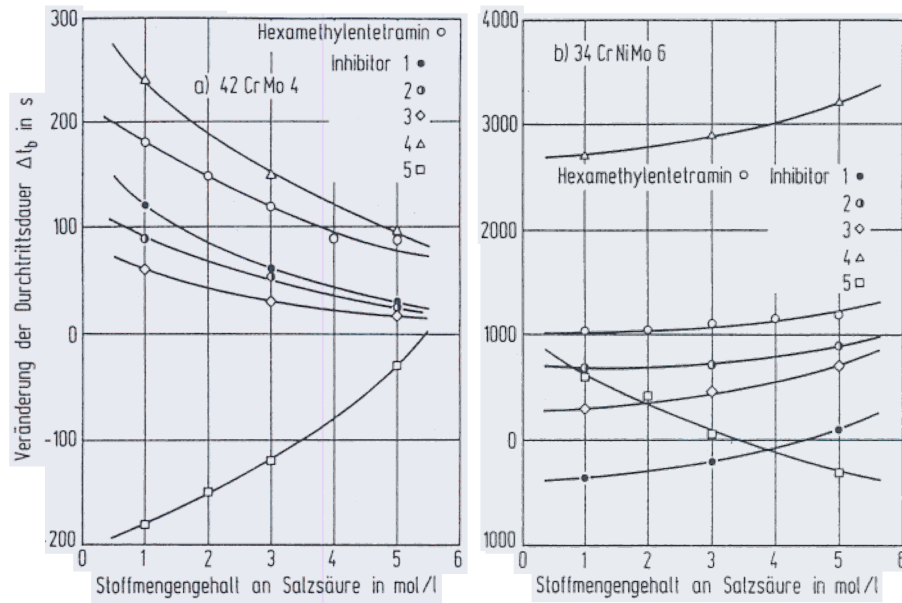
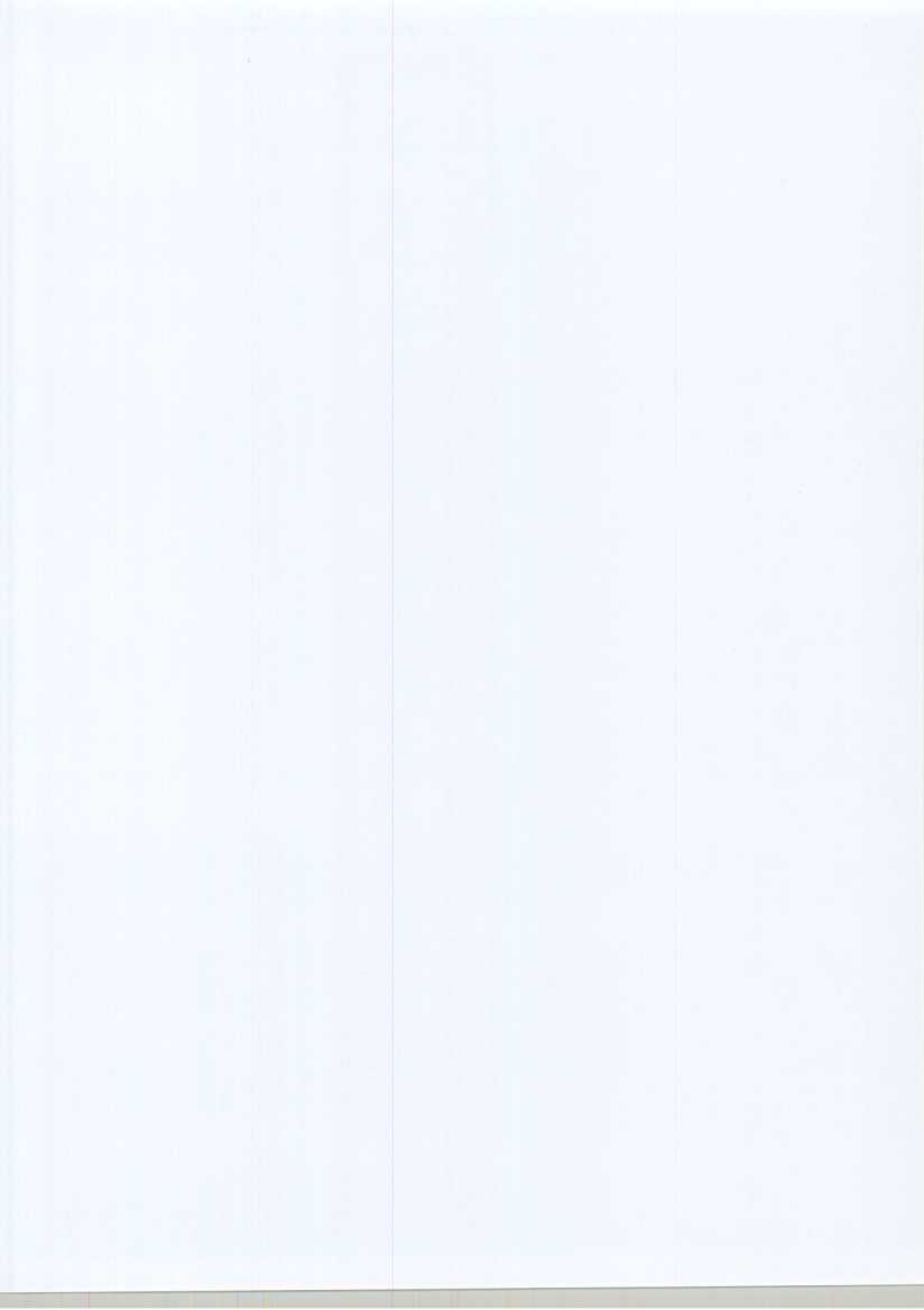


Bild 14:

Wirkung von Inhibitoren auf die Wasserstoffpermeation beim Beizen eines Stahles der Sorte 34CrNiMo6 (Stahl 1o)



Bilder 15a und b: Veränderung der Durchtrittsdauer t_b durch Zusätze von Inhibitoren



Wasserstoffversprödung hochfester Schrauben beim Beizen in Salzsäure

D. Horstmann

Zielsetzung

Bei der Anwendung feuerverzinkter hochfester Schrauben im Stahlbau traten sehr vereinzelt kurz nach dem Anspannen dieser Schrauben verzögerte wasserstoffinduzierte Brüche auf. Durch Zeitstandversuche in Salzsäure sollte der Einfluß der Zusammensetzung des Stahls, seiner mechanischen Eigenschaften und einer aufgetragenen Spannung auf die Neigung zum Eintreten dieser Brüche untersucht werden.

Zusammenfassung

Das Auftreten wasserstoffinduzierter verzögerter Brüche hängt nicht ausschließlich von der beim Beizen aufgenommenen Wasserstoffmenge ab. Hier sind vielmehr je nach der Art des Werkstoffes kritische Gehalte maßgebend, die bei einer aufgelegten Zugspannung Brüche auslösen. Mit steigender Festigkeit des Stahls nimmt dabei die Gefährdung zu. Außerdem spielt die chemische Zusammensetzung des Stahles eine Rolle. So sind nickellegierte Stähle gefährdeter, obwohl sie beim Beizen weniger Wasserstoff aufnehmen als nicht mit Nickel legierte Stähle. Bei Stählen der Sorte 42CrMo4 lassen sich Zusammenhänge zwischen der Fließgrenze, der angelegten Spannung und der sich beim Beizen einstellenden Wasserstoffaktivität aufstellen, was dadurch möglich ist, daß infolge der größeren Wasserstoffaufnahme Anrisse in oberflächennahen Schichten bereits einen Bruch auslösen. Bei nickellegierten Stählen ist dies nicht möglich; hier tragen Korngrenzenschädigungen im Inneren zur Bruchauslösung bei, wobei diese als Mikrorisse vorliegenden Schädigungen bereits durch geringe Wasserstoffmengen hervorgerufen werden.

Der beim Beizen vor dem Feuerverzinken in den Stahl eintretende und in ihm verbleibende Wasserstoff kann zu einer Versprödung des Stahles führen mit der Folge, daß so behandelte Stahlteile brechen, wenn sie nachträglich unter Zugspannungen gesetzt werden. Daher lösten einige, aber sehr vereinzelt, Brüche an feuerverzinkten hochfesten Schrauben einige Unsicherheiten bei ihrer Verwendung im Stahlbau aus. Aus diesem Grunde schien es angebracht zu sein, die hier vorliegenden Verhältnisse, d.h. den Einfluß der Stahlzusammensetzung, der mechanischen Eigenschaften der

Stähle, vor allem der Fließgrenze, der aufgetragenen Spannungen und des Wasserstoffangebotes durch Zeitstanduntersuchungen in Salzsäure näher zu untersuchen.

Versuchsdurchführung

Für die Untersuchungen wurden Stähle der Sorten 42CrMo4 und 34CrNiMo6 eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung dieser Stähle ist in Tafel 1 zusammengestellt. Diese als Stäbe angelieferten Stähle wurden betriebsmäßig auf verschiedene Festigkeiten vergütet. Die dabei erreichten mechanischen Eigenschaften sind in Tafel 2 wiedergegeben. Für die Zeitstandversuche in Salzsäure wurden aus diesen Stangen gekerbte Versuchsproben herausgearbeitet. Der Durchmesser dieser Proben betrug im Kerbgrund 3 mm, der Radius der eingedrehten Rundkerben ebenfalls 3 mm, was einem Kerbfaktor von 1 entspricht. An diesen Proben wurde die Zeitstandfestigkeit in 1M und 2M HCl ermittelt. Die dabei aufgetragenen Spannungen wurden so gewählt, daß sie in bestimmten Verhältnissen zur 0,2 %-Dehngrenze des jeweiligen Stahles standen. Die Stäbe wurden so lange unter Spannung in der Salzsäure belassen, bis sie brachen. Eine Reihe von Stäben, die unter niedrigeren Spannungen standen und nicht brachen, wurden nach im Vergleich zu den Bruchzeiten sehr langen Laufzeiten ausgebaut. Auf diese Weise konnte für die verschiedenen Stähle eine kritische Grenzspannung ermittelt werden, unterhalb der keine wasserstoffinduzierten Brüche mehr eintreten.

Die unter Zugspannung in der Salzsäure entstandenen Zeitstandbrüche wurden mikrofraktographisch untersucht. Dabei ließ es sich nicht vermeiden, daß die Bruchflächen mehr oder weniger stark in der im allgemeinen kurzen Zeitspanne zwischen Eintritt des Bruches und Entnahme der Probe aus der Säure von dieser angeätzt wurden. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, welche Bruchbereiche auf einen wasserstoffinduzierten Bruchmechanismus zurückzuführen sind.

Durch Vergleich der Bruchzeiten mit dem in Wasserstoffpermeationsversuchen gemessenen Verlauf der sich beim Beizen in den oberflächennahen Schichten einstellenden Wasserstoffaktivitäten sollten schließlich, wenn möglich, Beziehungen zwischen dieser Aktivität, den mechanischen Eigenschaften der Stähle und den aufgetragenen Spannungen aufgestellt werden.

Ergebnisse der Zeitstandversuche in Salzsäure

Bei vorangegangenen Untersuchungen /1/ wurde festgestellt, daß das Zeitstandverhalten höherfester Stähle in Salzsäure im wesentlichen von den Festigkeitseigenschaften, insbesondere der Fließgrenze, und den aufgetragenen Spannungen abhängt, wobei die Standzeiten mit steigender Festigkeit des betreffenden Stahles abnehmen, wenn man die aufgetragenen Spannungen relativ zu den entsprechenden Fließgrenzen betrachtet. So bricht z.B. ein Stahl der Sorte 42CrMo4 mit einer 0,2 %-Dehngrenze von etwa 1500 N/mm² bereits bei einer Belastung mit etwa 800 N/mm², d.h. bei etwa 55 % seiner Fließgrenze, nach kurzer Zeit, während ein entsprechender Stahl mit einer 0,2 %-Dehngrenze von etwa 970 N/mm² noch eine Belastung von nicht ganz 900 N/mm², also etwa 90 % seiner Fließgrenze, erträgt, ohne durch eine wasserstoffinduzierte Rißbildung zu Bruch zu gehen. Daraus ergibt sich für die Bruchzeiten gekerbter Proben mit verschiedenen Fließgrenzen ein gemeinsames Streuband, wenn man diese in Abhängigkeit von den aufgetragenen Spannungen aufträgt. Aus dem Verlauf dieses Streubandes läßt sich eine Grenzspannung entnehmen, unterhalb der keine wasserstoffinduzierten Risse und Brüche zu erwarten sind. Der Verlauf dieses Streubandes und die sich daraus ableitenden Grenzspannungen unterscheiden sich bei den verschiedenen Stahlsorten zum Teil recht beträchtlich, wobei die absolute Menge des zum Bruch führenden Wasserstoffs in weiten Grenzen schwanken kann. So verhalten sich nickelhaltige Stähle der Sorte 34CrNiMo6 z.B. wesentlich empfindlicher als nickelarme der Sorte 42CrMo4, obwohl diese beim Angriff durch Salzsäure wesentlich weniger Wasserstoff aufnehmen.

Diese Ergebnisse konnten durch die neueren im Rahmen dieses Versuchsprogramms durchgeführten Untersuchungen in 1M und 2M HCl bestätigt werden, wie es die Bilder 1 und 2 zeigen, in denen die Standzeiten in Abhängigkeit von der Belastung für verschiedene Dehngrenzengruppen der beiden untersuchten Stahlsorten 42CrMo4 und 34CrNiMo6 dargestellt sind. Die Ergebnisse der älteren Untersuchungen sind dabei mit berücksichtigt worden.

Man sieht, daß alle Werte in einem gemeinsamen Streuband liegen. Aus den Streubändern ergibt sich für Stähle der Sorte 42CrMo4 eine Grenzspannung von etwa 875 N/mm^2 und für Stähle der Sorte 34CrNiMo6 eine solche von etwa 750 N/mm^2 .

Im einzelnen lassen sich daraus weitere Hinweise entnehmen, und zwar sind die Standzeiten der Stähle in der 2 N-Salzsäure durchweg etwas größer als in der 1 N-Salzsäure. Dieser Effekt ist bei den Stählen der Sorte 42CrMo4 etwas stärker ausgeprägt als bei den Stählen der Sorte 34CrNiMo6. Ein steigender Schwefelgehalt in den Stählen bewirkt bei beiden Stahlsorten dagegen eine Verkürzung der Standzeiten. Die Meßwerte für die Stähle mit den höheren Schwefelgehalten liegen dementsprechend im unteren Bereich dieser Streuungen.

Weitere Einblicke in das wasserstoffinduzierte Bruchverhalten dieser beiden Stahlsorten ergeben sich, wenn man das Zeitstandverhalten mit den Messungen der Wasserstoffpermeationsversuche vergleicht und beide zueinander in Beziehung setzt. Bei den Untersuchungen an den verschiedenen Stählen der Sorte 42CrMo4 ergibt sich aus einem solchen Vergleich, daß zwischen den sich in dünnen Plättchen mit einer Dicke von 1 mm einstellenden Wasserstoffaktivitäten und den Bruchzeiten feste Beziehungen bestehen. So lassen sich die bei den Zeitstandversuchen an Proben dieser Stahlorte ermittelten Bruchzeiten mit den sich in diesen Zeiten in oberflächennahen Schichten einstellenden Wasserstoffaktivitäten in Beziehung setzen. Als Maßzahlen sind dabei einmal die Bruchzeit und zum anderen die Wasserstoffaktivität einzusetzen, die sich nach Beginn des Durchtritts in der Bruchzeit einstellt. Die sich auf diese Weise ergebenden Beziehungen zwischen der 0,2 %-Dehngrenze des Stahles, der Wasserstoffaktivität zur Bruchzeit und der aufgetragenen Zugspannung sind in Bild 3 dargestellt. Diese Zusammenhänge gelten jedoch nur für Stähle der Stahlorte 42CrMo4, da hier der Bruch in allen Fällen während des Anstieges der Wasserstoffaktivität oder nur sehr kurze Zeit nach Durchlaufen des Maximums erfolgt. Bei Stählen der Sorte 34CrNiMo6 bestehen solche Beziehungen nicht, da hier auch Brüche auftreten, nachdem das Maximum der Wasserstoffaktivität bereits längere Zeiten durchlaufen wurde.

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist darin zu sehen, daß Stähle der Sorte 42CrMo4 infolge der stärkeren anodischen Metallauf-
lösung durch die damit verbundene kathodische Wasserstoffentwicklung in
verhältnismäßig kurzen Zeiten deutlich höhere Wasserstoffmengen in ober-
flächennahen Schichten aufnehmen, wie es die Wasserstoffpermeationsversu-
che zeigen. Dies führt dazu, daß in diesen oberflächennahen Schichten
wasserstoffinduzierte interkristalline Risse entstehen, die den Bruch
auslösen, wie es die Auswertung der mikrofraktographischen Untersuchun-
gen der Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop zeigt. Diese Rißbil-
dung ist bei dieser Stahlsorte auf oberflächennahe Bereiche bis zu etwa
1 mm Tiefe beschränkt. Sie reicht aber infolge ihrer Kerbwirkung bei die-
sen Stählen mit vergleichsweise geringerem plastischen Verformungsvermö-
gen aus, um zum Bruch zu führen.

Bei Stählen der Sorte 34CrNiMo6 läuft die anodische Metallauf-
lösung und damit die durch die kathodische Teilreaktion bedingte Wasserstoffaufnah-
me langsamer ab. Die Folge davon ist, daß die sich nach kürzeren Zeiten
in den oberflächennahen Schichten einstellende Wasserstoffkonzentration
nicht in allen Fällen ausreicht, um in diesen kaltzäheren Stählen einen
wasserstoffinduzierten Bruch auszulösen. Ein Teil der oberflächennahen
Korngrenzen wird zwar durch Wasserstoff geschädigt, aber in einer Reihe
von Fällen, vor allem bei niedrigeren Fließgrenzen und geringen Belastun-
gen, reicht dies nicht aus. Hier muß der Wasserstoff tiefer in die Probe
eindiffundieren und auch im Inneren noch weitere Korngrenzen schädigen,
um einen Bruch auszulösen. In solchen Proben findet man daher nicht nur
in den oberflächennahen Bereichen sondern auch noch im Kern Stellen mit
wasserstoffinduzierten interkristallinen Bruchbereichen, wie es die mik-
rofraktographischen Betrachtungen der Bruchflächen zeigen. Möglicherwei-
se wird dieses Verhalten der Stähle der Sorte 34CrNiMo6 durch den zähig-
keitssteigernden Einfluß des Nickels begünstigt, der die Bedeutung der
Kerbwirkung für das Auslösen des von diesen Anrissen ausgehenden Rest-
bruches herabsetzt.

Deutung der Versuchsergebnisse

Die Neigung zum Entstehen verzögerter wasserstoffinduzierter Brüche hängt nicht unmittelbar von der absoluten Menge des aufgenommenen Wasserstoffs ab. Für eine Rißbildung ist vielmehr eine kritische Kombination von Zugspannungen (einschließlich Zugeigenspannungen) und örtlicher Wasserstoffkonzentration maßgebend. Daher können Stähle der gleichen Sorte mit steigender Festigkeit bei gleicher Wasserstoffbeladung infolge zunehmender Eigenspannungen weniger stark belastet werden, wenn man wasserstoffinduzierte Risse und Brüche vermeiden will.

Unterschiedliche Stahlsorten verhalten sich hinsichtlich ihrer Anfälligkeit gegen eine wasserstoffinduzierte Rißbildung verschieden. So konnte durch diese Untersuchungen bestätigt werden, daß nickellegierte Stähle der Sorte 34CrNiMo6 deutlich empfindlicher reagieren als Stahlsorten, die nicht mit Nickel legiert sind, also z.B. Stähle der Sorte 42CrMo4, obwohl sie beim Beizen deutlich weniger Wasserstoff aufnehmen. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Wasserstoff bei nickellegierten Stählen die Korngrenzen stärker schädigt, so daß hier bereits geringere Wasserstoffmengen ausreichen, um einen Riß zu erzeugen und damit Brüche auszulösen. Daher findet man bei Zeitstandversuchen mit gekerbten Proben dieser Stahlsorte in Salzsäure auch im Innern der Proben noch Anteile von wasserstoffinduzierten interkristallinen Rißbereichen, die bei Proben aus Stählen der Sorte 42CrMo4 nicht beobachtet wurden. Hier führt infolge der stärkeren Wasserstoffaufnahme bereits ein kleiner Riß dicht unter der Oberfläche zum Bruch, wobei allerdings zur Rißeinleitung eine wesentlich höhere örtliche Wasserstoffkonzentration nötig ist. Für die Praxis bedeutet dies, daß für verzinkte hochfeste Schrauben nach Möglichkeit nur Stähle eingesetzt werden sollten, die nicht mit Nickel legiert sind, wenn dies eine Durchvergütung zuläßt. Außerdem sollte darauf geachtet werden, daß die für die einzelnen Schraubensorten geforderten Festigkeitseigenschaften zwar eingehalten, aber nicht unnötig überschritten werden. So sollte für Schrauben der Sorte 10.9 die Festigkeit nicht wesentlich über 1000 N/mm^2 , auf jeden Fall aber unter 1100 N/mm^2 liegen. Außerdem sollten nach Möglichkeit Stähle der Sorte 42CrMo4 oder reine Chromstähle für diese Schrauben verwendet werden, wenn der Durchmesser

Schrauben eine einwandfreie Durchvergütung zuläßt, da die Bruchge-
bei diesen Stahlsorten geringer ist als bei nickellegierten Stahl-
sorten.

Schrifttum

- /1/ Horstmann, D.: Untersuchungen über die Wasserstoffversprödung an
hochfesten Schrauben. Vortrags- und Diskussionsveranstaltung 1983
des GAV, S. 111/138, Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V., Düsseldorf
1983

Tafel 1: Chemische Zusammensetzung der für die Untersuchungen benutzten Stähle

Sorte	Stahl	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo
42CrMo4	A	0,39	0,28	0,78	0,018	0,014	0,012	1,03	0,10	0,21
	B	0,43	0,30	0,72	0,021	0,018	0,009	1,09	0,05	0,18
	C	0,43	0,31	0,69	0,019	0,025	0,020	1,14	0,14	0,18
	D	0,44	0,27	0,76	0,025	0,032	0,004	1,06	0,38	0,20
34CrNiMo6	A	0,35	0,26	0,44	0,010	0,011	0,003	1,59	1,54	0,16
	B	0,37	0,27	0,51	0,011	0,015	0,005	1,57	1,60	0,23
	C	0,35	0,29	0,50	0,012	0,022	0,004	1,58	1,55	0,24
	D	0,36	0,19	0,52	0,007	0,023	0,008	1,50	1,51	0,20

Tafel 2: Mechanische Eigenschaften der für die Untersuchungen benutzten Stähle

Sorte	Stahl	Nr.	0,2%-Dehngrenze in N/mm ²	Zugfestigkeit in N/mm ²	Bruchdehnung A ₁₀₀ in %	Brucheinschnürung in %
42CrMo4	A	1	1 047	1 123	5,4	50
		2	1 372	1 455	4,9	42
	B	1	1 095	1 174	4,9	45
		2	1 235	1 325	4,4	42
	C	1	968	1 080	6,5	48
		2	1 029	1 161	6,5	45
		3	1 161	1 528	4,1	38
		4	1 222	1 895	3,9	19
	D	1	978	1 046	4,1	48
		2	1 233	1 335	3,8	48
		3	1 355	1 493	4,0	45
		4	1 493	1 727	3,5	39
34CrNiMo6	A	1	983	1 126	7,1	56
		2	1 167	1 294	5,3	54
		3	1 253	1 467	3,8	53
		4	1 299	1 604	3,9	51
	B	1	973	1 105	6,1	54
		2	1 242	1 504	3,7	50
	C	1	982	1 130	6,4	53
		2	1 182	1 394	6,1	51
	D	1	1 294	1 385	4,6	53
		2	1 442	1 644	4,1	51
		3	1 385	1 833	3,1	51

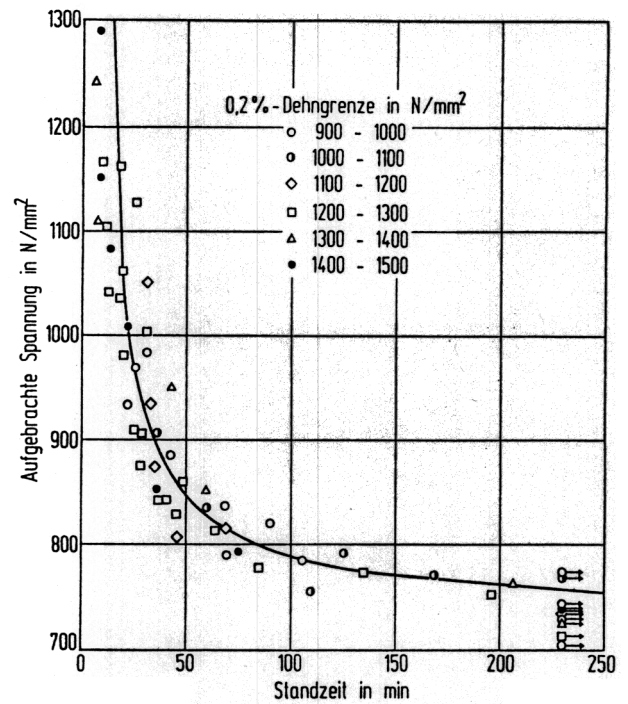
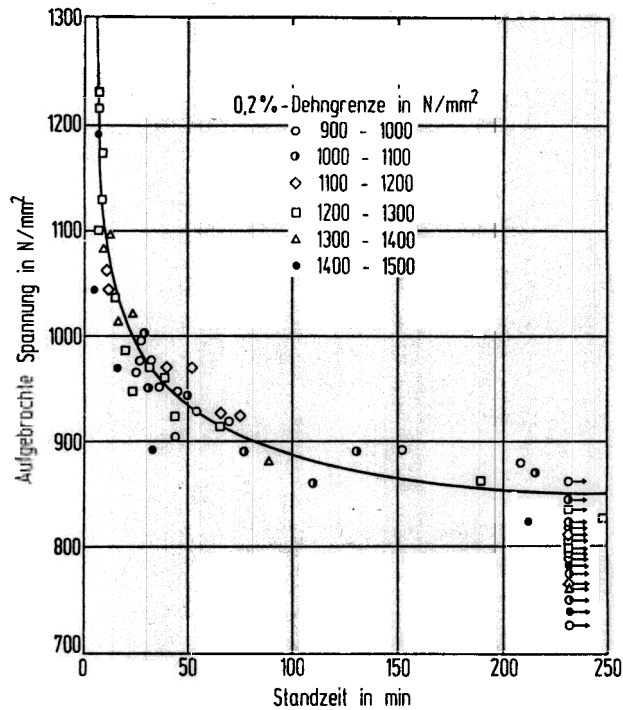


Bild 1: Standzeiten der Stähle der Sorte 42CrMo4 in nicht inhibierter Salzsäure (links)

Bild 2: Standzeiten der Stähle der Sorte 34CrNiMo6 in nicht inhibierter Salzsäure (rechts)

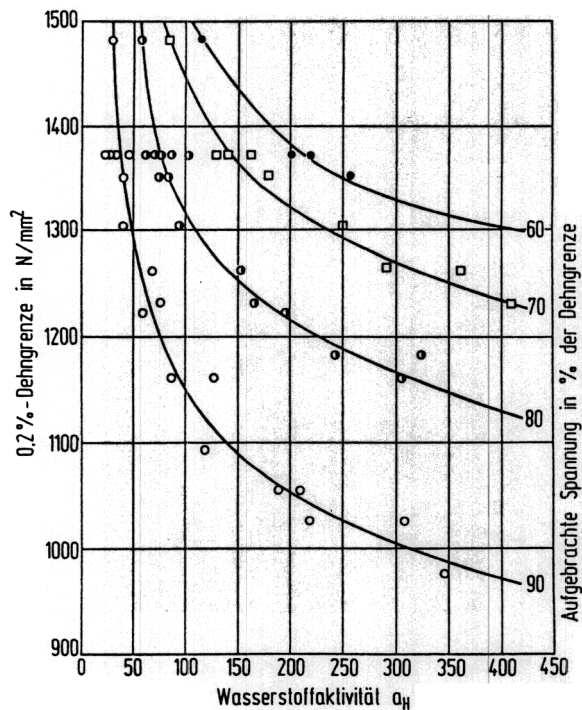


Bild 3:

Zusammenhang zwischen Dehngrenze, der aufgetragenen Spannung und der Wasserstoffaktivität a_H in $\sqrt{\text{bar}}$ beim Brechen von Stählen der Sorte 42CrMo4 in Zeitstandversuchen

Zur Frage der wasserstoffinduzierten Ribbildung beim Beizen und deren Vermeidung durch Beizinhibitoren

H. Schlerkmann und W. Schwenk

Aufgabenstellung

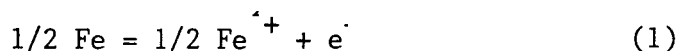
Korrosionsinhibitoren sollen Korrosionsschäden verhindern. Dabei ist es gleichgültig, welche Korrosionsart bzw. welcher Schadensmechanismus vorliegt. Laufen mehrere Korrosionsarten gleichzeitig ab, kann der Begriff "Inhibition" zu Definitionsschwierigkeiten führen. Dies ist der Fall, wenn eine elektrolytische, abtragende Korrosion neben einer wasserstoffinduzierten Korrosion vorliegt. Nach dem üblichen Sprachgebrauch dienen Inhibitoren ausschließlich zur Bekämpfung der abtragenden Korrosion. Damit ist aber nicht ausgesagt, in welcher Weise Beizinhibitoren auch die H-induzierte Korrosion beeinflussen. Es wurde vorgeschlagen /1/, solche Stoffe, die die H-induzierte Korrosion beschleunigen bzw. vermindern, als Promotoren bzw. Antipromotoren zu benennen.

Für ein besseres Verständnis sollen zunächst Grundlagen über die Zusammenhänge zwischen Inhibitoren und Promotoren bzw. Antipromotoren behandelt werden.

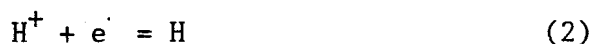
Grundlagen und Definition

Beim Beizen in Säuren laufen zwei elektrochemische Teilreaktionen ab:

anodische Teilreaktion mit der Geschwindigkeit J_A



kathodische Teilreaktion mit der Geschwindigkeit J_K



Der nach Gleichung (2) entstehende atomare Wasserstoff reagiert wie folgt weiter:

Absorption mit der Geschwindigkeit J

$$H = H_{ab}, \quad (3)$$

Rekombination mit der Geschwindigkeit J_H

$$H = 1/2 H_2. \quad (4)$$

Der absorbierte Wasserstoff H_{ab} ist allein wirksam für die H-induzierte Korrosion. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption kann mit Hilfe von Permeationsversuchen gemessen werden /1-3/. Der rekombinierte Wasserstoff H_2 bleibt wirkungslos, seine Menge könnte gasvolumetrisch ermittelt werden.

Die Massenbilanz fordert

$$J_K = J + J_H, \quad (5)$$

ferner verlangt die Ladungsbilanz

$$J_K, \quad (6)$$

wobei J_A der Korrosionsgeschwindigkeit w proportional ist

Für die folgenden Betrachtungen soll ein Promotor-Faktor x eingeführt werden, der folgendes Verhältnis angibt:

$$x = J/J_K = J/J_A. \quad (7)$$

Wenn durch Zusätze zur Beize die Größe x ansteigt, handelt es sich um Promotoren, im anderen Falle um Antipromotoren.

Im folgenden werden die Daten einer Beize mit Zusatz im Vergleich zur Ausgangsbeize "gestrichen" bezeichnet. Es werden folgende Verhältnisse eingeführt:

rhä eschwindigk

/ / ./J, (1)

hä nis ermea omd

/)

Glei ungen und

/) (

vobe und Permea onsmessun Ab smessung ermi

Di einzelnen hä ni: ben Inf onen

Wi: ann Wasser nahme ch den Zu tz
Di kan tarke Inhil termin ung
) nd An ipr orwi zurückgeühr

Wer ann han ch bei Zusa
nh.bi

Wi: ann eg ei An to her mi Hi
ei ermi el kann

praktisch Säureinh: da
auf j al wir ach Gleich () ka mögl
wenn Promo eger her chen gr wi Aus
Gründ he hé be mö che örtl her Unwi samke Inh bi
er anzu hen daß Inh mög hs al Anti
promotoren wirken da sowohl (x/) Be al sei

Untersuchungen

In /1/ wurden bereits orientierende Untersuchungen in essigsauren Lösungen (Modellmedium für Sauergaskondensate) durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß Säureinhibitoren keineswegs auch - wie erwünscht - Antipromotoren sind. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden Beizen, wie sie in stahlverarbeitenden Betrieben und in Verzinkereien eingesetzt werden, verwendet.

Als Werkstoff diente ein Feinblech aus unlegiertem Stahl St 12.03 mit einer Dicke von 0,84 mm. Als Medium dienten 18%ige Salzsäure bei 20 °C sowie 20%ige Schwefelsäure bei 55 und 65 °C. In diesen Säuren wurden insgesamt fünf Inhibitoren geprüft. Drei davon (F, L und A) wurden entsprechend den Empfehlungen der Inhibitorhersteller für die jeweiligen Beizsäuren ausgewählt. Weiterhin wurden Urotropin und Propargylalkohol in reiner Form untersucht. Die Inhibitoren wurden den Lösungen in den Konzentrationen 0,03; 0,1 und 0,25 Massen-% zugegeben.

Permeationsmessungen

Die Durchführung der Permeationsmessungen ist im Detail in /1,2/ beschrieben. Im Falle der Versuche mit Schwefelsäure (55 bzw. 65 °C) wurde das Medium während der vorbereitenden N₂-Spülung aufgeheizt und anschließend in die thermostatisierte Meßzelle gefüllt. Bei Versuchen mit nicht inhibierten Säuren wurden wegen der hohen Korrosionsraten die Messungen abgebrochen, bevor eine Perforation der Probe auftrat. Nach jedem Versuch wurde die Probendicke ermittelt. Die jeweilige Dickenabnahme wurde bei der Berechnung der H-Permeationsstromdichte J berücksichtigt.

Angegeben werden die maximalen Permeationsraten, die sich zum Ende der instationären Diffusion zu Beginn und vor dem Wirksamwerden von Beizbastbelägen einstellen.

Massenverlustmessungen

Die Massenverlustmessungen wurden an Proben mit den Abmessungen 60 x 30 x 0,84 mm aus dem gleichen Werkstoff gravimetrisch durchgeführt. Ermittelt wurde die Abtragsrate W_{int} für 0,5 und 2 h.

Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Hierbei fällt zunächst einmal auf, daß in den nichtinhibierten Beizen die Permeationsraten sehr hoch sind. Sie liegen in der gleichen Höhe wie die der NACE-Lösung, welche einem Modellmedium für Sauer-gaskondensate entspricht /2,4/. In den schwefelsauren Beizen bei erhöhter Temperatur sind die Permeationswerte extrem hoch. Das gilt auch für die inhibierte Säure. Bei der inhibierten Salzsäure schwanken die Permeationsraten je nach Inhibitor und Konzentration recht stark, sie können durchaus wasserstoffinduzierte Schäden bei entsprechend langer Einwirkungs-dauer verursachen. Bei den Betriebsbeizen liegen die Permeationswerte im oberen Bereich der Daten der im Labor angesetzten Säuren.

Die Verhältnisse V besagen insgesamt, daß durch die Inhibitorzusätze auch die Permeationsraten vermindert werden. Jedoch sind die durch die Verhältnisse V_w angezeigten Inhibitionswirkungen wesentlich größer, so daß bis auf eine Ausnahme das Verhältnis $x/x' < 1$ ist. Somit handelt es sich insgesamt bei den Beizinhibitoren um Stoffe, die als Promotoren zu bezeichnen sind, d.h. in der Massenbilanz Gleichung (5) wird der Anteil J zu Lasten J_H erhöht. Mit anderen Worten: Die Beizinhibitoren sind insgesamt in der Lage, die Beizgeschwindigkeit (Abtragungsrate) und damit auch die Wasserstoffentwicklung, vgl. Gleichung (6), drastisch zu vermindern, dafür wird aber der Anteil des absorbierten Wasserstoffs im Vergleich zu den Verhältnissen bei der nicht inhibierten Beize erhöht.

Schlußfolgerungen

Zur Vermeidung der Wasserstoffaufnahme beim Beizen müssen die Permeationsraten (J) möglichst klein sein. Ein Grenzwert für eine kritische Permeationsrate kann nicht angegeben werden, da dieser von Werkstoff- und Bauteilparametern und vor allem von der Beizdauer abhängig ist. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß zwischen der Inhibitionswirkung und der Beeinflussung der Permeation keine Zusammenhänge bestehen. Weiterhin wurde gefunden, daß die üblichen Beizinhibitoren sogar noch Promotoreigenschaften haben und somit als ungünstig zu bezeichnen sind, weil die Verhältnisse V/V_w meist deutlich kleiner als 1 sind. Bei der Inhibitor-

auswahl sollte darauf geachtet werden, daß nicht nur V_w wesentlich größer als 1, sondern nach Möglichkeit auch $V \geq V_w$ wird. Auf keinen Fall sollte eine nicht inhibierte Beize eingesetzt werden, weil hierbei die Permeationsraten extrem groß sind. Dabei ist auch daran zu denken, daß die Permeationsraten mit fallender Inhibitorkonzentration, was im Laufe der Betriebsdauer zu erwarten ist, deutlich zunehmen.

Die Ribbildung nach Wasserstoffaufnahme erfolgt häufig verzögert, was auf metallkundliche Vorgänge und eventuell auch auf erst später angreifende Zugspannungen zurückzuführen ist /2/. Somit ist keineswegs zu erwarten, daß H-induzierte Risse auch unmittelbar nach dem Beizen erkannt werden. Sie können z.B. auch im Laufe des Verzinkungsprozesses auftreten. Da die Oberfläche und die Riböffnungen mit Zink bedeckt werden, bleiben solche Risse meist unerkant. Da sowohl durch Wasserstoff bei ausreichend harten Werkstoffen als auch durch Zinkschmelze bei Vorliegen hoher Zugspannungen interkristalline Risse entstehen, kann eine Beurteilung der Schadensursache anhand metallographischer Untersuchungen Probleme aufwerfen. Die Ribbildung ist aber dann eindeutig auf eine Wasserstoffabsorption zurückzuführen, wenn die Ribspitze zinkfrei ist. Hierzu zeigt das Bild 1 einen Querschliff in der Nähe des Ribendes eines schadhaften verzinkten Bauteils. Es ist deutlich zu erkennen, daß in der Richtung zur Riböffnung (rechts) die Ribflanken mit Zink bedeckt sind und im Bereich der Ribspitze (links) kein Zink vorliegt. Im vorliegenden Fall handelt es sich um einen höherfesten Werkstoff, der nach dem Verzinken Risse aufwies, die auf eine Wasserstoffaufnahme beim Beizen zurückzuführen waren.

Zusammenfassung

Untersuchungen an unlegiertem Stahl in HCl- und H₂SO₄-Beizen mit Zusätzen von Inhibitoren zeigten, daß in inhibitorfreien Beizen verhältnismäßig hohe H-Permeationsraten vorliegen, die je nach Bauteil und Beizdauer zu H-induzierten Ribschäden führen können. Beizinhibitoren bewirken im wesentlichen eine Verminderung der Beizrate (Abtragung), weniger jedoch eine Verminderung der Permeationsraten. Insgesamt sind die Beizinhibitoren als Promotoren anzusehen, die eine H-Aufnahme beschleunigen.

Bei der Auswahl von Inhibitoren müssen die Wirkungen der Inhibition und der H-Aufnahme getrennt berücksichtigt werden. Anhand eines Schadensfalles wird weiterhin gezeigt, daß in der Tat durch Beizen H-induzierte Risse verursacht werden können.

Schrifttum

- /1/ Schlerkman, H., und W. Schwenk: Werkstoffe und Korrosion 35 (1984) 449
- /2/ Haumann, W., W. Heller, H.-A. Jungblut, H. Pircher, R. Pöpperling und W. Schwenk: Stahl und Eisen 107 (1987) 585
- /3/ Devanathan, M.A.V., und Z. Stachurski: J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 619
- /4/ Pöpperling, R.K., und H. Pircher: gwf gas/erdgas 122 (1986) 80

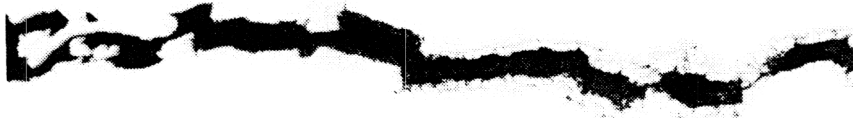


Bild 1: Querschliff durch einen interkristallinen Riß eines geschädigten Bauteils aus hochfestem Stahl

links: zinkfreie Bruchfläche in Nähe der Rißspitze
rechts: verzinkte Bruchfläche in Nähe der Rißöffnung

Tabelle 1: Untersuchungsergebnisse

Beizlösung	Inhibitor		Temp. °C	J_{\max} $10^6 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$	V	V_w		$V/V_w = x/x'$	
	Bezeichnung	Konzentration %				0,5 h	2 h	0,5 h	2 h
HC1 10 %	ohne	0	20	188	-	-	-	-	-
HC1 18 %	ohne	0	20	165	-	-	-	-	-
HC1 18 %	F	0,03	20	38	4,3	17,9	20,0	0,24	0,22
HC1 18 %	F	0,10	20	26	6,3	32,2	54,6	0,20	0,12
HC1 18 %	F	0,25	20	19	8,7	31,3	56,4	0,28	0,15
HC1 18 %	L	0,03	20	16,9	9,8	56,4	95,6	0,17	0,10
HC1 18 %	L	0,10	20	10,1	16,3	102,5	85,0	0,16	0,19
HC1 18 %	L	0,25	20	7,4	22,3	59,3	66,2	0,38	0,34
HC1 18 %	Urotopin	0,03	20	18	9,2	30,5	37,0	0,30	0,25
HC1 18 %	Urotopin	0,10	20	13	12,7	24,0	46,5	0,53	0,27
HC1 18 %	Urotopin	0,25	20	6,5	25,4	38,9	57,4	0,65	0,44
HC1 18 %	Propargylalkohol	0,03	20	22	7,5	22,1	36,8	0,34	0,20
HC1 18 %	Propargylalkohol	0,10	20	6,7	24,6	45,1	71,0	0,55	0,35
HC1 18 %	Propargylalkohol	0,25	20	8,7	19,0	47,0	129,9	0,40	0,15
HC1 Betriebsbeize 1	unbekannt	unbekannt	20	18,7	8,8	23,5	38,2	0,35	0,23
HC1 Betriebsbeize 2	unbekannt	unbekannt	20	19,3	8,5	11,3	25,3	0,75	0,34
HC1 Betriebsbeize 3	unbekannt	unbekannt	20	48,3	3,4	14,6	32,5	0,23	0,10
HC1 Betriebsbeize 4	unbekannt	unbekannt	20	22,2	7,4	5,2	10,1	1,42	0,73
HC1 Betriebsbeize 5	unbekannt	unbekannt	20	17,9	9,2	13,3	22,7	0,69	0,41
H ₂ SO ₄ 10 %	ohne	0	55	992	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ 10 %	ohne	0	65	1267	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ 20 %	ohne	0	55	1248	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ 20 %	ohne	0	65	1638	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ 20 %	A	0,03	65	352	4,7	83,2	126,5	0,06	0,04
H ₂ SO ₄ 20 %	A	0,10	65	468	3,5	223,5	318,6	0,02	0,01
H ₂ SO ₄ 20 %	A	0,25	65	489	3,3	240,9	332,9	0,01	0,01