

Forschungsgesellschaft
Stahlverformung e. V.



Kurzbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Bewertung der Anfälligkeit von Stählen gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion

(Bevolligungszeitraum: 01.12.2016 – 29.02.2020)

der Forschungseinrichtung

Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Darmstadt, TU-Darmstadt

Das IGF-Vorhaben 19218 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Stahlverformung e.V. wurde gefördert über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Darmstadt, 14.09.2020

Prof. Dr-Ing. Matthias Oechsner

Ort, Datum

Name des Institutsleiters an der Forschungseinrichtung

1. Motivation

Nur der Einsatz hochfester Schrauben ermöglicht eine signifikante Reduzierung des Materialeinsatzes und damit die Ausschöpfung des Leichtbaupotenzials. Damit stellt der sichere Einsatz hochfester Schrauben eine Schlüsseltechnologie in der Umsetzung von Leichtbaupotenzialen dar.

Allerdings steigt mit zunehmender Festigkeit des Werkstoffs das Risiko für Brüche infolge wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion (H-SpRK). Dazu müssen sich die Schnittmengen der drei Faktoren Werkstoffzustand – Beanspruchung – Wasserstoffangebot überschneiden (Abbildung 1). Die Ursache für das Auftreten von einer wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion ist stets ein dafür anfälliger Werkstoffzustand. Das (kritische) Wasserstoffangebot sowie die Zugspannungen sind die Auslöser und stellen somit Gefährdungspotenziale dar.

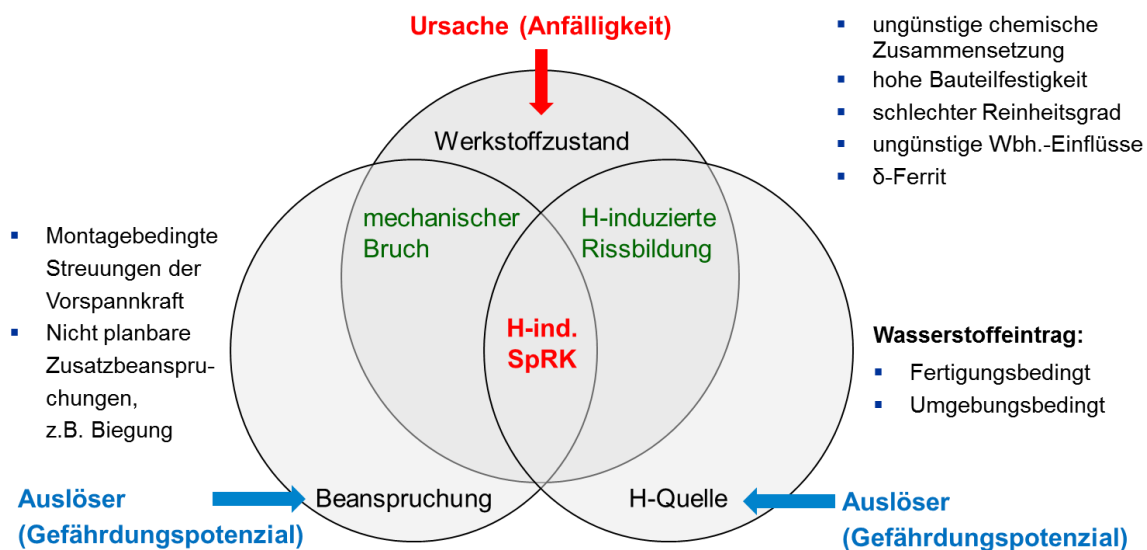


Abbildung 1: Darstellung der Wechselwirkungen zwischen der Ursache und den beiden Auslösern bezüglich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion (H-SpRK) [1]

Generell gelten hochfeste Schrauben ab der Festigkeitsklasse (FK) 10.9 als anfällig gegenüber H-SpRK [2]. Die bisherigen Versuchsführungen zur Bewertung der Anfälligkeit auf Grundlage mechanischer Verspannversuche basieren darauf, dass es sich bei H-SpRK um einen diffusionsgesteuerten Schädigungsmechanismus handelt. Daraus ergeben sich als signifikanter Nachteil die langen Versuchsdauern – üblicherweise 24h bis 200h –, so dass keine schnelle und kurzfristige Aussage zur Anfälligkeit möglich und damit deren Anwendbarkeit zur Prozessüberwachung in der Praxis eingeschränkt ist. Weiterhin liefern die Verspannversuche lediglich eine Aussage zu dem in Abbildung 1 dargestellten Gesamtsystem und nicht zur Anfälligkeit des Werkstoffs selbst, so dass für die heute verwendeten Schraubenwerkstoffe und deren Werkstoffzustände keine wissenschaftlich-technisch abgesicherten Daten vorliegen, um deren Anfälligkeit gegenüber H-SpRK zu bewerten.

Die im Forschungsprojekt erzielten Ergebnisse legen die Grundlage für eine Bewertung und Abschätzung der Anfälligkeit gegenüber H-SpRK in Abhängigkeit vom verwendeten Werkstoff und der Wärmebehandlung. Im Fokus stehen dabei typische Schraubenwerkstoffe für hoch- und höchstfeste Schrauben (legierte Vergütungsstähle: Mn-B-, Cr-B-, Cr-Mo- und Cr-Ni-Mo-

Stähle). Die Bewertung basiert auf der Identifikation von Wasserstofffallen und der Ermittlung der entsprechenden Bindungsenergien mittels der thermischen Desorptionsanalyse (TDA). Die TDA erlaubt eine präzise Analyse der Wirksamkeit von Fallen (engl.: Trap), d.h. der Trapwirkung bzw. der Trapeffizienz für aufgenommenen Wasserstoff, indem die Bindungsenergien des Wasserstoffs und dessen Verteilung auf die verschiedenen Fallenniveaus in Abhängigkeit von Werkstoff, Vergütungszustand und Mikrostruktur bestimmt werden [3]. In Kombination mit der erfassten Affinität zur H-Aufnahme lässt sich daraus ein direkter Rückschluss auf die Anfälligkeit gegenüber H-SpRK ableiten. Ein signifikanter Vorteil der TDA ist die kurze Messzeit (30 min bis 1h pro Effusionsprofil). Damit liefert das Projekt einen wichtigen Beitrag zur Erhöhung der Prozesssicherheit bei der Schraubenherstellung und schafft die Voraussetzungen für den sicheren Einsatz hochfester Stahlwerkstoffe. Insbesondere lassen sich dadurch auch Maßnahmen, wie optimierte Werkstoffauswahl oder der Wärmebehandlungsprozess hinsichtlich ihrer Wirksamkeit und ihrer Notwendigkeit bewerten.

2. Forschungsziele

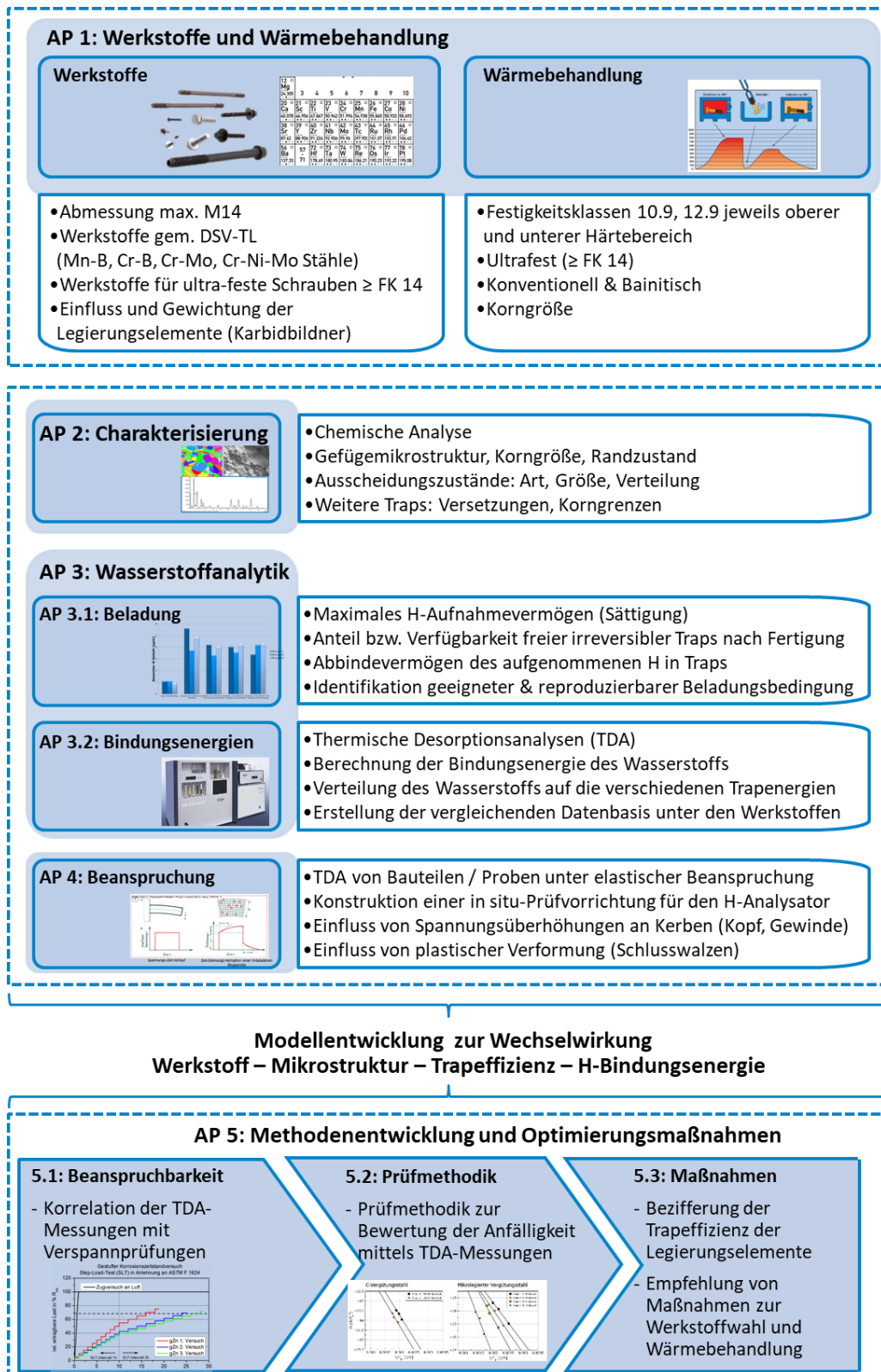
Hauptziel des Forschungsprojekts ist die Entwicklung einer Methode zur Bewertung der Anfälligkeit von Vergütungsstählen für hochfeste Schrauben gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrissskorrosion unter Berücksichtigung des Einflusses der Legierungselemente und der Wärmebehandlung sowie die Ableitung von Empfehlungen für ein optimiertes Werkstoffdesign zur Reduzierung der Anfälligkeit.

Teilziele:

<i>Einfluss des Werkstoffs:</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bewertung der heute verwendeten hochfesten Schraubenwerkstoffe im Hinblick auf ihre Anfälligkeit gegenüber H-SpRK ➤ Erhöhtes Verständnis über den Einfluss der Legierungselemente und die dadurch bewirkten Mikrostrukturen auf das Trapvermögen für Wasserstoff ➤ Bestimmung einer Wasserstoff-Sättigungskonzentration und des Verhältnisses zwischen reversibel und irreversibel gebundenem Wasserstoff für die verschiedenen hochfesten Schraubenstähle
<i>Einfluss der Wärmebehandlung:</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Erfassung des Einflusses des Vergütungsprozesses auf die Mikrostruktur und die Ausscheidungszustände und damit auf die Trapwirkung ➤ Erfassung des Einflusses der Korngröße auf die Trapwirkung
<i>Einfluss einer überlagerten mechanischen Beanspruchung:</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Erhöhtes Verständnis über den Einfluss einer mechanischen Beanspruchung (z.B. Vorspannkraft) auf die Bindungsenergie bzw. Trapwirkung ➤ Erfassung des Einflusses einer fertigungsbedingten plastischen Verformung der Oberfläche (Schlusswalzen des Gewindes) auf die Wasserstoffaufnahme und die Trapwirkung
<i>Optimierungsmaßnahmen:</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Optimierung von Fertigung, Werkstoffwahl und Wärmebehandlung zur Reduzierung der Anfälligkeit gegenüber H-SpRK

3. Vorgehensweise

Die Vorgehensweise ist in **Abbildung 2** zusammengefasst:



4. Werkstoffe

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden aus fünf Werkstoffen, davon ein mikrolegierter Werkstoff für ultrafeste Schrauben, insgesamt 14 Varianten mit unterschiedlichen Festigkeiten und damit Anfälligkeitsniveaus hergestellt (**Tabelle 1**).

Tabelle 1: Werkstoffe und Eigenschaften

Variante	Werkstoff	FK	R _m (MPa)	R _{mk} (MPa)	R _{mk} / R _m	A (%)	Härte (HV 10)	Soll-Härte (HV 10)
1	23MnB3	10.9	1134 ± 5	1552 ± 3	1,37	16,5 ± 0,3	356 ± 11	320 - 330
2	(1.5507)	10.9	1177 ± 7	1659 ± 7	1,41	15,8 ± 0,2	380 ± 10	360 - 380
3	32CrB4 (1.7076)	10.9	1106 ± 6	1519 ± 12	1,37	16,2 ± 0,2	356 ± 10	320 - 330
4		10.9	1117 ± 36	1547 ± 34	1,38	15,5 ± 0,3	362 ± 10	360- 380
5		12.9	1383 ± 14	1870 ± 5	1,35	14,0 ± 0,0	432± 10	410 - 430
6	37Cr4 (1.7033)	10.9	1183 ± 15	1589 ± 18	1,34	14,5± 0,3	372 ± 10	360 - 380
7		12.9	1339 ± 18	1779 ± 12	1,33	14,7 ± 0,2	426 ± 10	390 - 400
8		12.9	1424 ± 23	1882 ± 9	1,32	13,0 ± 0,6	443 ± 10	430 - 440
9	34CrNiMo6 (1.6582)	10.9	1142 ± 0	1593 ± 6	1,39	16,3 ± 0,4	362 ± 10	340 - 350
10		12.9	1330 ± 3	1807 ± 5	1,36	14,2 ± 0,2	414 ± 11	430 - 440
11	Mikrolegiert A	14.8	1456 ± 12	2049 ± 15	1,41	14,8 ± 0,4	464 ± 10	*
12	Bainit	15.8	1611 ± 5	2259 ± 14	1,40	13,0 ± 0,3	492 ± 10	*
13	Mikrolegiert B	14.9	1581 ± 3	2043 ± 4	1,29	13,2 ± 0,6	490 ± 10	*
14	Martensit	15.9	1671 ± 5	-	-	12,8 ± 0,6	504 ± 10	*

5. Ergebnisse

Als Grundlage für Bestimmung der H-Bindungsenergien wurde eine für alle Werkstoffe geeignete und reproduzierbare H-Beladungs-Strategie entwickelt. Dazu wurden umfassende und systematische elektrochemische und nasschemische Beladungsversuche in mehreren Schritten durchgeführt. *Dabei zeigte sich eine elektrolytische Beladung mit 1M (NH₄)₂SO₄ bei einem pH-Wert von 5-6 als am besten geeignet.* Als Stromdichte wurde 1 mA/cm² gewählt, wobei im Bereich zwischen 1 mA/cm² und 10 mA/cm² kein signifikanter Einfluss der Stromdichte auf den absorbierten H-Gehalt identifiziert wurde.

Ebenso zeigte sich, dass die Verwendung ganzer Schrauben zur Bestimmung der H-Bindungsenergien nicht möglich ist. Eine Variation der Probendicke an aus Schrauben herausgetrennten Zylinderabschnitten zeigt, dass in den Effusionsprofilen bei dickeren Probenformen eine zusätzliche „Schulter“ bei höheren Temperaturen der H-Signale auftritt. Diese zusätzliche Komponente im H-Signal muss diffusionsbedingte Ursprünge besitzen, da identische Beladungs- und Analysebedingungen vorgeherrscht haben. Solche diffusionsbedingten „Schultern“ können zu Fehlinterpretationen bei der Berechnung der H-Aktivierungsenergien unter

Verwendung der Polanyi-Wigner-Gleichung führen, die eine dissoziationskontrollierte Desorption des Wasserstoffs voraussetzt. *Vor diesem Hintergrund sind für die Thermodesorptionsanalyse (TDA) hinreichend dünne Proben zu verwenden*, im vorliegenden Fall mit einer Zylinderhöhe von 0,5 mm.

Ebenso zeigten die Beladungsversuche an den verschiedenen Werkstoffen und Werkstoffzuständen eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, indem die Gleichgewichtskonzentration c_{GG} des absorbierten und bei 200 °C effusiblen H-Gehalts für die vier Werkstoffe in folgender Reihenfolge ansteigt:

$$c_{GG} (23MnB3) < c_{GG} (32CrB4) < c_{GG} (34CrNiMo6) < c_{GG} (37Cr4)$$

Es ist anzunehmen, dass die Gleichgewichtskonzentration von der jeweiligen Dichte und Bindungsenergie an H-Fallen abhängt, wobei – ausweilich der chemischen Zusammensetzung - der Werkstoff 23MnB3 die geringste und der Werkstoffs 37Cr4 (aufgrund des höchsten C-Anteils sowie Cr als Karbidbildner) die höchste H-Fallendichte aufweist.

Ebenso zeigt sich ein Einfluss der Vergütungsart, indem das bainitische Gefüge im Vergleich zur martensitischen Variante des gleichen mikrolegierten Stahls einen höheren Anteil an Wasserstoff absorbiert. Beim Werkstoff 37Cr4 wurde zusätzlich der Einfluss der Festigkeit auf die H-Absorption untersucht, die für die FK 12.9 ein höheres Absorptionsvermögen zeigt im Vergleich zur FK 10.9.

Die Bestimmung der Wasserstoff-Bindungsenergien erfolgte an Zylinderproben mit einer Höhe von 0,5 mm, die mit der entwickelten Strategie mit Wasserstoff beladen wurden.

Mit dieser Vorgehensweise ist die Bestimmung der H-Bindungsenergien mit den zuvor entwickelten Beladungs- und Analysestrategie sowie Probenabmessungen möglich.

Generell zeigt sich, dass der Hauptteil des aufgenommenen Wasserstoffs bei den untersuchten Werkstoffen, unabhängig von karbidbildenden Legierungselementen, an reversible H-Fallen gebunden und bereits bei Raumtemperatur effusibel ist, weshalb dieser erste Effusionspeak in einigen Fällen nicht auswertbar ist. Um dies zu vermeiden hat sich eine 72-stündige Auslagerung der Proben bei Raumtemperatur zwischen Beladung und Analyse als vorteilhaft erwiesen. Nur beim 34CrNiMo4 sowie dem bainitischen mikrolegierten Werkstoff ist ein Teil des Wasserstoffs tiefer an Karbidausscheidungen gebunden, wobei die Bindungsenergien Chrom- bzw. Molybdänkarbiden zuzuordnen sind. Bei den anderen Werkstoffen sind die Bindungsenergien Gitterdefekten bzw. Korngrenzen zuzuordnen.

Als Ergebnis ist daraus zu schließen, dass durch das Zulegieren von Chrom und anderen Karbidbildnern nicht bei allen Werkstoffzuständen energetisch tiefere H-Fallen generiert werden, die das Diffundieren von Wasserstoffatomen bei RT verhindern.

Zur Korrelation der Ergebnisse der des H-Aufnahme und-Effusionsverhaltens sowie der H-Bindungsenergien wurden an Schrauben der Werkstoffen 23MnB3, 32CrB4, 37Cr4 und 34CrNiMo6 in der Festigkeitsklasse 10.9 Zeitstandprüfungen durchgeführt, nachdem diese mit der zuvor entwickelten Strategie elektrochemisch mit Wasserstoff beladen wurden. Hierbei wird die Vorspannkraft sukzessive reduziert, bis kein H-induzierter Bruch an der im Schaft eingerollten Kerbe auftritt. Die für den Vergleich der untersuchten Werkstoffe verwendete Kenngröße ist die minimale Beanspruchung zum Erreichen eines H-induzierten Kerbbruchs

$\sigma_{B,min}$

Bei den Werten für $\sigma_{B,min}$ ergibt sich folgende Reihenfolge, wobei der höchste Wert der geringsten Anfälligkeit gegenüber einer H-SpRK bei den vorliegenden Beladungsbedingungen und Werkstoffzuständen entspricht:

$$\sigma_{B,min} (23MnB3, 10.9) > \sigma_{B,min} (34CrNiMo6, 10.9) > \sigma_{B,min} (37Cr4, 10.9) > \sigma_{B,min} (32CrB4, 10.9)$$

Als Ergebnis ist daraus zu schließen, dass allein die Hinzugabe karbidbildender Legierungselemente bei vergleichbarer Festigkeit nicht immer eine Verringerung der Werkstoffanfälligkeit bewirkt.

Es existiert materialübergreifend keine eindeutige Korrelation zwischen $\sigma_{B,min}$ und dem effusiblen H-Gehalt, auch wenn es sich bei den Werkstoffen allesamt um Vergütungsstähle mit einem martensitischen Gefüge und einer ähnlichen Festigkeit handelt. Die Affinität zur H-Absorption stellt demnach nicht den einzigen primären Einflussfaktor hinsichtlich der Anfälligkeit gegenüber einer H-SpRK dar. Beispielsweise weist der Werkstoff 34CrNiMo6 einen um den Faktor 2,6 höheren absorbierten effusiblen H-Gehalt als der Werkstoff 23MnB3 auf, jedoch liegt der Wert für $\sigma_{B,min}$ auf einem ähnlichen Niveau. Die durch die Hinzugabe der Legierungselemente bewirkte Veränderung der Gefügemikrostruktur beim Werkstoff 34CrNiMo6 könnte im Vergleich zu dem Werkstoff 23MnB3 eine Erhöhung der Bruchzähigkeit K_{IC} bewirkt haben, wodurch die Anfälligkeit gegenüber einer H-SpRK herabgesetzt wurde. Allerdings wurde der Einfluss der Bruchzähigkeit in diesem Projekt nicht untersucht und ist für das Anschlussvorhaben geplant.

6. Praktischer Nutzen/Wirtschaftlichkeit

Der sichere Einsatz hochfester Schrauben stellt heute global eine Schlüsseltechnologie zur Ausschöpfung von Leichtbaupotenzialen dar, die beispielsweise zur Erreichung von Emissionszielen im Kraftfahrzeugbau zwingend notwendig sind und entscheidend durch das sichere Beherrschen dieser Verschraubungstechnologie realisiert werden können. Bei hochfesten Schrauben handelt es sich darüber hinaus vielfach um Sicherheitsbauteile, so dass der Erhöhung der Bauteilsicherheit und der Vermeidung von Schäden eine besondere Bedeutung zukommt. Somit trägt die in diesem Projekt entwickelte Methode zur Bewertung der Anfälligkeit von Vergütungsstählen für hochfeste Schrauben gegenüber H-SpRK zur Verbesserung des Schutzes von Mensch und Umwelt bei.

Dies führt zu einer Verbesserung der Akzeptanz beim Einsatz hoch- und höchstfester Schrauben sowie zu einem Vertrauensgewinn bei den Kunden durch verbesserte Beratung und optimierte Produkte. Damit können neue Geschäftsfelder und Anwendungen erschlossen werden, indem heute bestehende Hemmnisse bzw. Sicherheitsbedenken zum Einsatz hoch- bzw. höchstfester Schrauben abgebaut werden.

7. Umsetzung/Ergebnistransfer

Die etwa 50 Mitgliedsfirmen des Deutschen Schraubenverbandes (DSV) wurden über die gesamte Projektlaufzeit zweimal im Jahr im Rahmen des DSV-Arbeitskreises „Gemeinschaftsforschung“ über den aktuellen Stand des Forschungsprojekts informiert. Darüber hinaus wurde über die gesamte Laufzeit einmal jährlich eine Präsentation über die aktuellen Ergebnisse auf

der Sitzung des Arbeitskreises „Wasserstoffversprödung“ der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik (DGO) sowie AG „Wasserstoff in hochfesten Bauteilen“ des Deutschen Schraubenverbandes und des Stahlinstituts VDEh gegeben. Die Thematik dieses Forschungsprojekts wurde im Rahmen verschiedener studentischer Arbeiten und durch die an dem Institut für Werkstoffkunde (IfW) der TU Darmstadt gehaltenen Vorlesungen mit den Titeln „Verbindungstechnik“ und „Schadenskunde“ in die akademische Lehre integriert. Einzelne Erkenntnisse aus dem Projekt wurden in den Lehrstoff der Schraubfachausbildung DSV ® integriert.

Darüber hinaus fand auch ein weitreichenderer Transfer der Forschungsergebnisse im Rahmen des Ulmer Gesprächs 2019 sowie MPA-Wasserstoffseminar 2020 statt.

8. Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 19218 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Stahlverformung e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Langfassung des Abschlussberichtes kann bei der FSV, Goldene Pforte 1, 58093 Hagen, angefordert werden

Es gilt ein großer Dank der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) und dem Deutschen Schraubenverband e.V. (DSV), die das Forschungsprojekt finanziell gefördert und inhaltlich begleitet haben. Weiterhin ist allen Mitgliedsfirmen des projektbegleitenden Ausschusses zu danken, die sich mit Sach- und Dienstleistungen sowie konstruktiven Diskussionen maßgeblich am Forschungsprojekt beteiligt haben.

9. Literatur

-
- [1] R. Landgrebe, Wasserstoffinduzierte Sprödbruchbildung bei hochfesten Schrauben aus Vergütungsstählen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 1993.
 - [2] Nagumo, M., Nakamura, M. and Takai, K., Metall and Mat Trans A, Vol. 32, 339–347, 2001.
 - [3] K. Bergers, E. Camisao de Souza, I. Thoma, N. Mabho, J. Flock, steel research int. 81 (2010) No. 7, 499-507