

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Industrielle
Gemeinschaftsforschung



Af Mitglied

Forschungsgesellschaft
Stahlverformung e. V.

Kurzfassung zum IGF-Vorhaben 20430 N

PrüfwaS – Optimierung des Prüfverfahrens zum umweltbedingten wasserstoffinduzierten Sprödbruchverhalten von hochfesten Schraubenwerkstoffen mit Beschichtungssystemen auf Zinkbasis

Projektlaufzeit: 02/2019 – 01/2023

Förderhinweis:

Das IGF-Vorhaben 20430 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Stahlverformung e.V. wurde über die AfF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Langfassung des Abschlussberichtes kann bei der FSV, Goldene Pforte 1, 58093 Hagen, angefordert werden.

1. Problemstellung

Einhergehend mit dem steigenden Bedarf an immer höherfesten Stählen in der industriellen Anwendung werden zunehmend innovative Werkstoffentwicklungen vorangebracht. Mit dem Einsatz von hoch- und ultrahochfesten Stählen steigt jedoch das Risiko eines Versagens durch wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (H-SpRK). Die Notwendigkeit einer Bewertungsmöglichkeit dieser Stähle hinsichtlich des genannten Risikos ist sowohl in der Neuentwicklung als auch in der Prozessüberwachung essenziell für einen sicheren Bauteileinsatz. Neben einer äußeren mechanischen Belastung und einem sprödbruchanfälligen Werkstoffzustand, gekennzeichnet durch das Mikrogefüge, ist im Hinblick auf die H-SpRK auch das Angebot an diffusiblem Wasserstoff eine entscheidende Systemgröße. Das komplexe Zusammenspiel von Werkstoffanfälligkeit, Belastungsniveau und Wasserstoffangebot erschwert die Bewertung des Risikos gegenüber H-SpRK. Neben den werkstoffseitigen Einflussgrößen beeinflussen auch zahlreiche Versuchsparameter, wie die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten, das Lastprofil oder die Versuchszeit, das Ergebnis der Werkstoffprüfung und die Übertragbarkeit der Laborversuche auf das Verhalten im realen Einsatzfeld.

2. Ziele

Die Zielsetzung des Projekts ist vor dem Hintergrund der oben genannten Problemstellung die Identifikation und Beschreibung von Wechselwirkungen der für die umweltbedingte H-SpRK relevanten Einflussgrößen und die daraus abgeleitete Weiterentwicklung von bestehenden Prüfmethoden zur Bewertung des H-Gefährdungspotentials unterschiedlicher hochfester Schraubenwerkstoffe mit verschiedenen Überzugssystemen auf Zinkbasis.

3. Probenmaterial

Für die Untersuchungen wurde auf zwei handelsübliche mikrolegierte hochfeste Schraubenwerkstoffe zurückgegriffen. Einer wurde martensitisch und einer bainitisch auf die Festigkeitsklasse 14.9 schlussvergütet. Die Probengeometrie, Abbildung 1, ist aus Vorgängerprojekt 17816/N adaptiert, die Kerbgeometrie orientiert sich an der Geometrie des Gewindes einer realen Schraube. Bei den verwendeten Überzugssystemen handelt es sich um einen galvanischen Zink-Nickel- und einen Zinklamellenüberzug. Es wurde bewusst auf ein Topcoat (Zinklamellenüberzug) verzichtet bzw. transparent passiviert (Zink-Nickel-Überzug), damit die Untersuchungsergebnisse nicht durch die Nukleationszeit der kathodischen Schutzwirkung verfälscht werden. Die Kerbzugfestigkeit der Proben wurde ermittelt und liegt bei $F_{mk,Martensit} = 49,84 \text{ kN}$ für die martensitische und bei $F_{mk,Bainit} = 53,40 \text{ kN}$ für die bainitische Variante.



Abbildung 1: Chemische Zusammensetzung und Kerbgeometrie der untersuchten Proben.

4. Vorgehensweise

Das Hauptziel wird in drei Teilziele untergliedert. Im ersten Teilziel steht die Quantifizierung des durch freie Korrosion potenziell angebotenen Wasserstoffs an der Probenoberfläche im Vordergrund. Durch elektrochemische Korrosionsuntersuchungen wird in verschiedenen NaCl-Lösungen, unter Variation der Chloridionen- und der Sauerstoffkonzentration sowie des pH-Wertes, das Korrosionsverhalten der verschiedenen Werkstoff-Überzug-Systeme bewertet, Abbildung 2. Quantitative Bewertungsgröße ist hierbei neben dem freien Korrosionspotential insbesondere die Korrosionsstromdichte. Die Korrosionsstromdichte wird als Maß für den potentiell entstehenden Wasserstoff herangezogen und über ein statistisches Modell mathematisch in Abhängigkeit der Parametervariationen beschrieben.

Parametervariationen

Parameter	-1	0	1
A pH-Wert	1	3	7
B NaCl-Konzentration [gew-%]	3,5	5	10
C O ₂ -Angebot	N ₂ -Gas	Neutral	O ₂ -Gas

Werkstoff-Überzug-System

Gefüge	Überzugsystem		
Bainit	GW	gZnNi	ZnL
Martensit	GW	gZnNi	ZnL

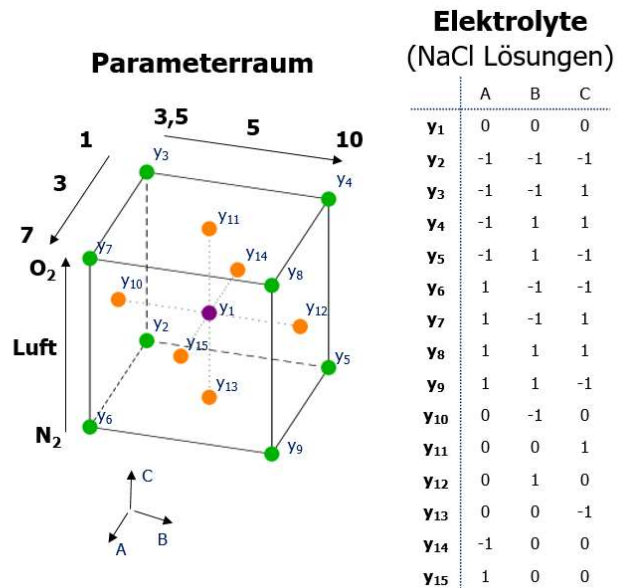


Abbildung 2: Parametervariation der verschiedenen NaCl-Lösungen (y₁ bis y₁₅) im teilfaktoriellen Parameterraum der im DOE-Konzept verwendeten Elektrolyte. Das O₂-Angebot wurde über eine N₂- bzw. O₂-Gasspülung variiert. Die Flächenmittelpunkte sind verschoben z.B. (pH 1, 3 und 7). GW steht für den unbeschichteten Grundwerkstoff, gZnNi= galvanisch Zink-Nickel, ZnL=Zinklamelle

Das zweite Teilziel erweitert das statistische Modell hinsichtlich des vom Werkstoff absorbierten Wasserstoffs. Hierzu werden Wasserstoffgehaltsmessungen mittels Trägergasheißextraktion an zuvor in verschiedenen Elektrolytlösungen ausgelagerten Proben durchgeführt. Über die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird zudem der Adsorptionswiderstand für Wasserstoff in verschiedenen Elektrolytlösungen für unterschiedliche Werkstoff-Überzug-Systeme bewertet.

Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse im dritten Teilziel adaptiert und in Kombination mit einer mechanischen Belastung im sogenannten Step-Load-Test (SLT) mit der Gefährdung gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion korreliert. Parallel hierzu werden auch das Lastprofil hinsichtlich der Versuchsdauer und die Prüfmethodik selbst bewertet, um finalisierend Optimierungsvorschläge ableiten zu können. Neben den SLT werden zur Validierung einzelner Forschungsergebnisse (z.B. der Einfluss der Stromdichte auf die Bruchlast) zusätzliche Slow-Strain-Rate-Tests (SSRT) an Proben einer anderen Festigkeitsklasse und Werkstofflegierung durchgeführt.

5. Ergebnisse

Mithilfe der statistischen Versuchsplanung konnte erfolgreich ein mathematisches Modell erstellt werden, welches die Korrosionsstromdichte für alle sechs untersuchten Werkstoff-Überzug-Systeme innerhalb des untersuchten Parameterraums beschreiben kann, Tabelle 1. Neben der quantitativen Beschreibung konnten in den durchgeführten zyklischen Polarisationsversuchen weitere qualitative Erkenntnisse gewonnen werden. So ist z.B. bei dem Zinklamellenüberzug das freie Korrosionspotential (FKP) so niedrig, dass es bei kathodischer Polarisation nicht zu einer Sättigungsreaktion kommt. Dies ist unter anderem ein Indikator dafür, dass eine weitere kathodische Teilreaktion initiiert wird. Thermodynamisch argumentiert könnte es sich um die Elektrolyse von Wasser ($H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$) handeln, die neben der Wasserstoffreduktion ($H_3O^+ + e^- \rightarrow H + H_2O$) ebenfalls zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff führt.

Tabelle 1: Ergebnis aus der iterativen Modellanpassung des DOE-Konzepts für alle sechs untersuchten Werkstoff-Überzug-Systeme. Die Systeme gZnNi.B bzw. gZnNi.M stehen für die mit galvanisch Zink-Nickel und ZnL.B bzw. ZnL.M für die mit Zinklamelle beschichteten Grundwerkstoffzustände Bainit=B und Martensit=M. Im Fall der Grundwerkstoffe gilt die Anpassung für den Parameterraum mit der Range pH-Wert 1 bis pH-Wert 7. Für die beschichteten Systeme gilt sie nur im Bereich pH-Wert 3 bis pH-Wert 7. Mit dem Faktor 10^{-4} ergibt sich eine Korrosionsstromdichte mit der Einheit A/cm². Die Modellgleichung lautet $i_{kor,n} = \beta_0 + \beta_{pH} \cdot [pH]_n + \beta_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_n + \beta_{O_2} \cdot [O_2]_n + \beta_{pH-Cl^-} \cdot [pH]_n \cdot [Cl^-]_n$

System	β_0	β_{pH}	β_{Cl^-}	β_{O_2}	β_{pH-Cl^-}	R ²	Adj. R ²	p-Value
-	*10 ⁻⁴	*10 ⁻⁴	*10 ⁻⁴	*10 ⁻⁴	*10 ⁻⁴	-	-	-
Bainit	6,636	-1,262	-0,071	0,211	0,019	0,747	0,655	0,003
Martensit	2,407	-0,594	-	0,205	-	0,664	0,613	0,001
gZnNi.B	30,207	-4,748	-0,362	-	0,056	0,942	0,917	0,000
gZnNi.M	18,250	-2,865	-0,231	-	0,036	0,627	0,467	0,062
ZnL.B	3,897	-0,705	-0,034	0,068	0,008	0,849	0,748	0,012
ZnL.M	3,510	-0,611	-0,028	0,024	0,006	0,876	0,793	0,007
Parameterraum	pH-Wert: 1 (3) bis 7		Cl ⁻ : 21,2 mg/l bis 65,5 mg/l		O ₂ : 0,5 mg/l bis 23 mg/l			

Mittels Trägergasheißeextraktion wurde der Gesamtwasserstoff in Proben nach einer 24-stündigen Wasserstoffbeladung bestimmt, Abbildung 3. Die Prüflösungen wurden auf Basis der Ergebnisse aus dem ersten Teilziel definiert und um eine NaOH- sowie eine H₂SO₄-Lösung erweitert. In den NaCl- und NaOH-Lösungen konnte keine erhöhte Wasserstoffkonzentration im Vergleich zur unbeladenen Referenzprobe festgestellt werden. Auch über das statistische Modell konnten keine Einflussgrößen identifiziert werden. In den parallel durchgeführten SLT und auch SSRT wurde allerdings eine Versprödung durch diese Elektrolyte nachgewiesen. Die Wasserstoffbeladung in der H₂SO₄-Lösung hingegen führte zu einem signifikanten Anstieg in der gemessenen Wasserstoffkonzentration, was eine allgemeine Funktionalität der Wasserstoffgehaltsmessung belegt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde mittels der elektrochemischen Impedanzmessung der Widerstand gegenüber einer Wasserstoffadsorption analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Impedanz mit zunehmender Überspannung bei der kathodischen Polarisation sinkt. Auch konnten die Überzugssysteme differenziert werden; eine Korrelation mit den Ergebnissen aus den SLT ist damit grundsätzlich gegeben.

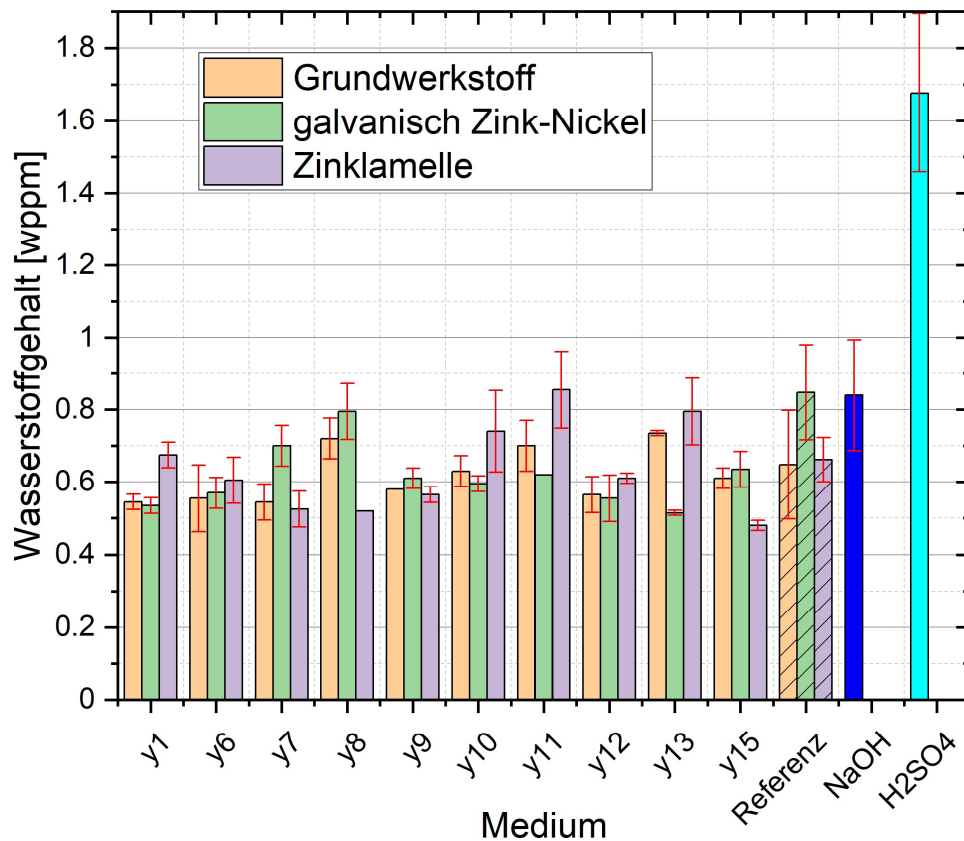


Abbildung 3: Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsmessungen (Gewichts-ppm) mittels Trägergasheißextraktion nach einer 24 stündigen Beladung in verschiedenen Medien. Bei den Medium y1 bis y15 handelt es sich um verschiedene NaCl-Lösungen. Für die genaue Zusammensetzung sei auf den Schlussbericht verwiesen. Alle Messungen wurden an der bainitischen Werkstoffvariante durchgeführt

Im dritten Teilziel stand die Bewertung des Risikos eines wasserstoffinduzierten Sprödbruchverhaltens in verschiedenen Umgebungsmedien im Vordergrund. Hierzu wurden die bisher gewonnenen Erkenntnisse zum Korrosionsverhalten und zur Wasserstoffabsorption für mechanische Untersuchungen adaptiert. Es wurde festgestellt, dass die Korrosionsstromdichte nicht mit der Bruchlast im SLT korreliert. Auch die Stromdichte und die Versuchslaufzeit bei einer kathodischen Polarisation in einer NaOH-Lösung zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Bruchlast, vgl. Abbildung 4. Die kathodische Schutzwirkung der Überzüge hat im Vergleich zum Grundwerkstoff nicht zu einem früheren Versagen geführt. Eine Wasserstoffbeladung in der H₂SO₄-Lösung hat gegenüber allen anderen Elektrolyten zu einem erheblichen Abfall im Schwellenwert geführt, von 65 % F_{mk} auf 35 % F_{mk}. Für diesen Fall ist eine Korrelation der Bruchlast mit den Wasserstoffgehaltsmessungen gegeben. Mittels SSRT an einer weiteren Werkstoffvariante konnte validiert werden, dass die Stromdichte im gewählten Parameterraum nicht mit der Bruchlast korreliert. Auch in dieser Versuchsreihe führte die H₂SO₄-Lösung zu einem früheren Bruch, was auf die Wasserstoffabsorption und nicht das Wasserstoffangebot oder die Beladedauer zurückzuführen ist. Neben der Bewertung der wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion in unterschiedlichen Umgebungsmedien und für verschiedene Werkstoff-Überzug-Systeme konnten die Ergebnisse auch auf einen anderen Werkstoff übertragen werden.

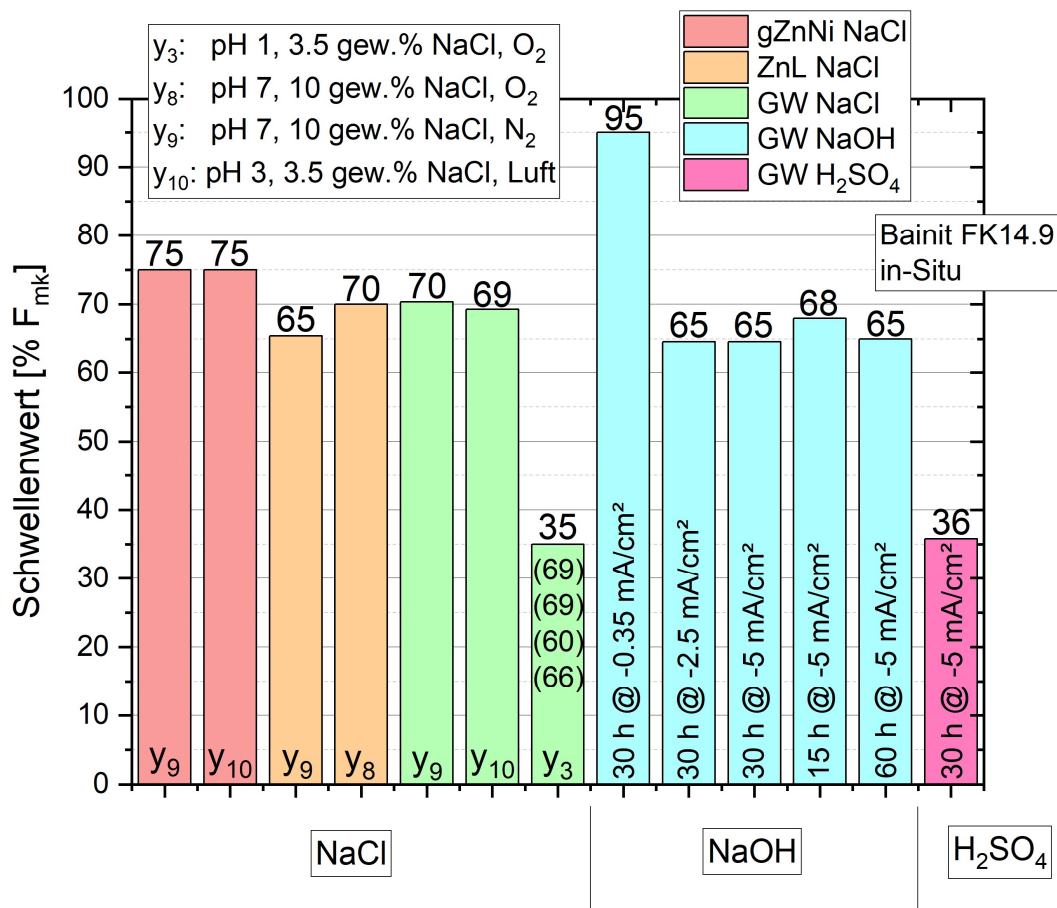


Abbildung 4: Vergleich aller im SLT an der bainitischen Werkstoffvariante bestimmten Schwellenwerte. Für die Versuchsreihe im Elektrolyt y₃ sind die Schwellenwerte der Einzelversuche mit angegeben. Alle Versuche wurden in-Situ durchgeführt

Aus den Ergebnissen der drei Teilziele konnten Optimierungen für den SLT sowie die allgemeine Versuchsdurchführung bei der Bewertung des Risikos einer wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion gewonnen werden. Es wird vorgeschlagen, die Variation der Versuchszeit zu überdenken und diese gegebenenfalls auf 30 h festzusetzen. Die Berechnung der sich ableitenden neuen Prüflasten im diskontinuierlichen SLT sollte sich auf die Bruchlast und nicht auf den Schwellenwert beziehen. Der Versuch sollte stets bis zum Bruch der Probe durchgeführt werden. Insbesondere bei Proben mit hoher Ergebnisstreuung, z.B. bei spröden Werkstoffen, ist ein gleichbleibendes Lastprofil von Vorteil. So sind Folgefehler auf Grund einer Streuung unkritisch, und die Abweichung kann über eine statistische Auswertung bewertet werden. Dem SLT übergreifend können hinsichtlich einer NaCl-Lösung Vorgaben in der Toleranz weiter gefasst werden, sodass Anwender die für sie relevanten Parameterkonfigurationen prüfen können (z.B. um für den internationalen Markt einen Vergleich zur ASTM zu schaffen). Ein möglicher Anstieg im pH-Wert erfordert unter Umständen eine Anpassung des Verhältnisses zwischen Elektrolytvolumen und Probenoberfläche. Für stark saure Medien und bei zugeführter Sauerstoffspülung sollten Hinweise gegeben oder Vorgaben gemacht werden, um die Auswirkungen des Elektrolyten auf den Oberflächenzustand bewerten zu können, unabhängig von einer Wasserstoffentwicklung.

Die Langfassung des Abschlussberichtes kann bei der FSV, Goldene Pforte 1, 58093 Hagen, angefordert werden.