

# Wasserstoffversprödung bei

Die mechanischen Eigenschaften hochfester Bauteile werden unter anderem über Wärmebehandlung wie Vergüten oder Einsatzhärten eingestellt. Neuere Entwicklungen in der Werkstofftechnik der Stähle führten dazu, dass Werkstoffe in den Mittelpunkt gerückt sind, deren Festigkeit durch Kaltverfestigung oder spannungsinduzierte Martensitbildung (Trip-Stähle) eingestellt werden. Der sich anschließende Beschichtungsprozess (zum Beispiel galvanisches Verzinken) verleiht den Bauteilen ihren Korrosionsschutz, tribologische und optische Eigenschaften. In den genannten Prozessschritten wird in der Fachliteratur die Möglichkeit einer fertigungsbedingten Bauteilversprödung durch Wasserstoff beschrieben. Mithilfe neuer Untersuchungsmöglichkeiten soll hier der Frage nachgegangen werden, wann sich in dem System Werkstoff, mechanisches Belastungskollektiv und Wasserstoffangebot ein kritischer Bauteilzustand einstellt unter Berücksichtigung der physikalischen Oberflächeneigenschaften.

## Grundlagen

Die Vorbehandlung und die nachfolgende Beschichtung höherfester Stahlbauteile mit einer Zugfestigkeit von > 800 MPa stellt heute sowohl Fachfirmen als auch Anwender immer wieder vor die Frage der kritischen Wasserstoffkonzentration im Bauteil. Trotz einer Vielzahl von umfangreichen Arbeiten ist es bis heute nicht gelungen, flächendeckende Verfahren zu entwickeln und zu etablieren, die in der Kunden-Lieferanten-Beziehung beiderseitig als vertrauensbildend in der Prozessüberwachung hinsichtlich einer kritischen Wasserstoffbeladung bei der Beschichtung höherfester Stähle akzeptiert werden.



Abb. 1: Ursachen für wasserstoffbedingte Schädigungen unter Berücksichtigung zum Beispiel der galvanischen Beschichtung

Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Wasserstoffversprödung setzen sich nur langsam in der Praxis durch, da es bis heute keine zuverlässigen Verfahren und Kennwerte einer Insitu-Prozessüberwachung gibt.

Der Beizprozess wird im Rahmen der Bauteilvorbehandlung als Prozessschritt für eine mögliche Quelle für eine Beladung der Bauteilwerkstoffe mit Wasserstoff eingeordnet.

Um reproduzierbare und reversionssichere Ergebnisse zu erhalten, ist eine Beschreibung der Werkstoffzusammensetzung, der Wärme-

behandlung und des daraus resultierenden Werkstoffverhaltens notwendig. Die heute bestehende normative Lücke in der DIN 50969 Teil 2 (2013-04) sollte durch eine Revision der bestehenden Regelwerke geschlossen werden.

## Prüfmethoden

Dieser Artikel beschäftigt sich sowohl mit modifizierten Prüfverfahren in der Bauteilverspannung als auch mit elektrochemischen Prüfverfahren und diskutiert die Bedeutung der heute verwendeten Modellprüfkörper und deren Prüfkörpereigenschaften am Beispiel von C-Ring-Proben.

Es werden Ergebnisse vorgestellt, mit der Anwender und Entwickler Prozessparameter definieren können, um die Hemmwirkung der Beize (Metallauflösung) und die Wasserstoffbeladung der Bauteile in hochdynamischen Beizprozessen prüfen zu können.

Diese beinhalten sowohl Wasserstoffpermeationsversuche, gekoppelt mit Wasserstoffanalyse mittels Thermodesorptionsanalyse (TDA), als auch Verspannungsversuche an mit Wasserstoff beladenen Proben.



Abb. 2: Angewendete Prüfverfahren

Die Wirkung von Beizinhibitoren beim Beizen von Stahlteilen wurde im Rahmen des hier vorgestellten Gemeinschaftsprojekts untersucht. In einem weiterführenden WIPANO-Projekt sollen die Erkenntnisse

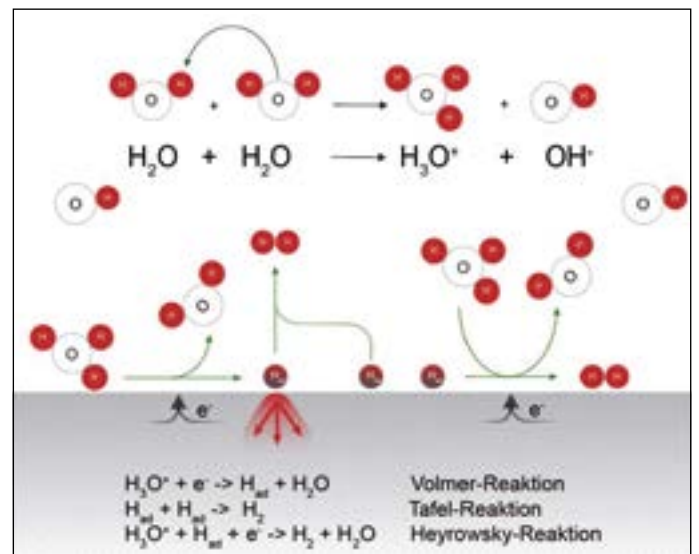


Abb. 3: Reaktionsmechanismus der Wasserstoffentwicklung nach der Volmer-, Tafel- und Heyrowsky-Reaktion

# galvanischen Prozessen Teil 1

vertieft werden und somit die Grundlage für die Erstellung eines neuen normativen Ansatzes bilden.

In einer Beize werden Rost und Zunder von der Bauteiloberfläche entfernt. Die in der Beize enthaltene Säure wirkt jedoch nicht selektiv, sondern greift auch das Grundmaterial an. Hierbei wird das Eisen oxidiert, was zur Folge hat, dass ein Materialabtrag stattfindet. Des Weiteren findet eine Reduktionsreaktion von Wasserstoffprotonen zu atomarem Wasserstoff nach der Heyrowsky- oder Volmer-Reaktion statt (Abb. 3). Der zunächst gebildete Wasserstoff adsorbiert an der Oberfläche und kann von dort als molekularer Wasserstoff (Abb. 4) von der Oberfläche in die Lösung entweichen (Tafel-Reaktion) oder als atomarer Wasserstoff in das Material hineindiffundieren und im ungünstigsten Fall einen wasserstoffinduzierten Sprödbruch auslösen.

Durch Einsatz von Beizzusätzen, die unter anderem Inhibitoren enthalten, kann der Materialabtrag reduziert werden. Inhibitoren sind Stoffe, die an der Phasengrenze des korrodierenden Systems adsorbiert werden und dessen Korrosionsgeschwindigkeit reduzieren. In den nachfolgenden Untersuchungsergebnissen wird der Frage nachgegangen, welcher Zusammenhang zwischen Hemmwert (Materialabtrag), Wasserstoffbeladung und mechanischen Werkstoffeigenschaften besteht.

Nach DIN 50940 Teil 1 (2018-11) kann die Wirkung eines Inhibitors bzw. eines Zusatzes in einer Beize auf den Materialabtrag bestimmt werden. Dabei konnten deutliche Unterschiede in der Wirksamkeit der Beizinhibitoren beobachtet werden.

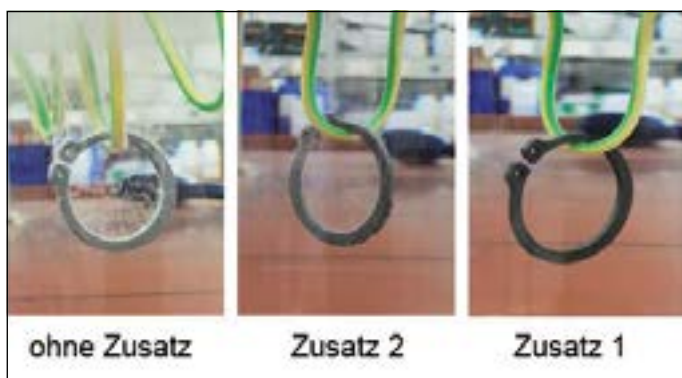


Abb. 4: Molekulare Wasserstoffentwicklung an C-Ringen in einer nicht inhibierten und einer inhibierten salzsaurer Beize

An C-Ring-Proben wurde der Materialabtrag bzw. der Hemmwert bestimmt. Der Hemmwert ist eine relative Größe, welche die Wirkung eines Zusatzes bezogen auf den Materialabtrag im Verhältnis zu einer zusatzfreien Beize beschreibt. Je höher die Hemmwirkung eines Zusatzes ist, desto geringer ist der gravimetrisch ermittelte Materialabtrag, was gleichbedeutend ist mit einem hohen Hemmwert (Abb. 4).

Experimentell lässt sich der Hemmwert nach folgender Formel bestimmen, wobei  $\Delta m_1$  der Materialabtrag in einer nicht inhibierten Beize und  $\Delta m_2$  der Materialabtrag in einer inhibierten Beize ist:

$$H [\%] = \frac{\Delta m_1 - \Delta m_2}{\Delta m_1} * 100$$

Die Wirkung von Zusatz 1 und 2 ist im nachfolgenden Diagramm (Abb. 5) dargestellt. Beide Zusätze wurden speziell für die Anwendung in Beizen entwickelt.

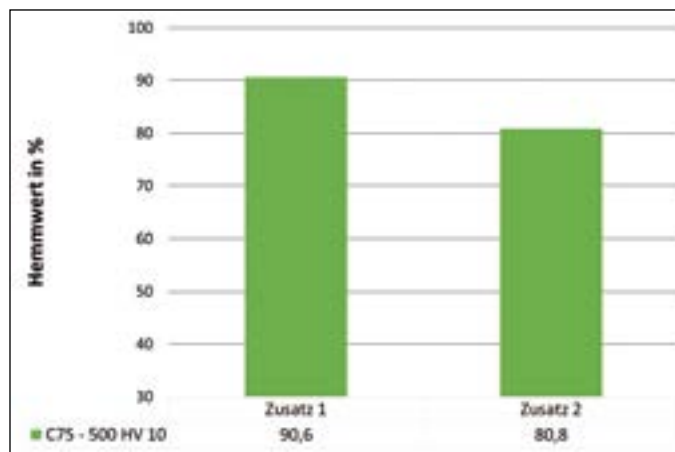


Abb. 5: Hemmwerte in einer salzsaurer Beize mit Verwendung von Zusatz 1 und 2 an gehärteten C-Ring-Proben

## Materialabtrag und Diffusionswasserstoff

Im nächsten Untersuchungsschritt soll mittels Wasserstoffpermeationsmessung geklärt werden, ob der Materialabtrag mit der Wasserstoffbeladung korreliert und sich somit ein Bezug zum Hemmwert herstellen lässt. Verwendet wurde für diese Untersuchung eine neuartig entwickelte Permeationsmesszelle zur Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffs ohne externe Stromquelle zur Oxidation des Wasserstoffstroms auf der Messseite. Abbildung 6 zeigt den Aufbau der Messzelle, wobei Zelle 1 die Beladungszelle und Zelle 2 die sogenannte Messzelle ist. Zwischen Zelle 1 und 2 befindet sich eine dünne Stahlfolie. In Zelle 1 wird beim Beizen durch eine Reduktionsreaktion Wasserstoff erzeugt. Der Wasserstoff diffundiert durch die Stahlfolie durch und wird in Zelle 2 in Form des Wasserstoffoxidationsstroms gemessen.

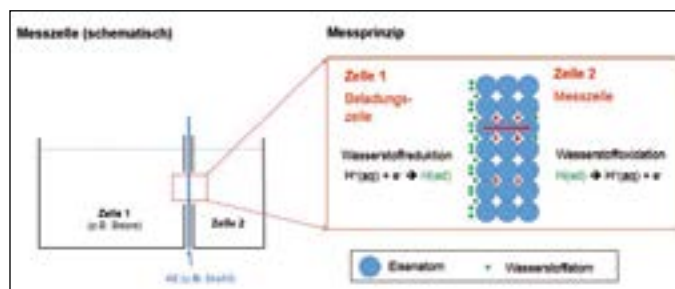


Abb. 6: Schematischer Aufbau der Permeationsmesszelle

In Abbildung 7 ist der gemessene Wasserstoffoxidationsstrom in Zelle 2 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Zu Beginn ist der Stromfluss annähernd null. Nach Zugabe der Beizlösung in die Zelle 1, also in die Beladungszelle, ist ein deutlicher Anstieg des Oxidationsstroms in Zelle 2 zu erkennen. Aus den Messdaten wurde dann eine Ladungs- >>>

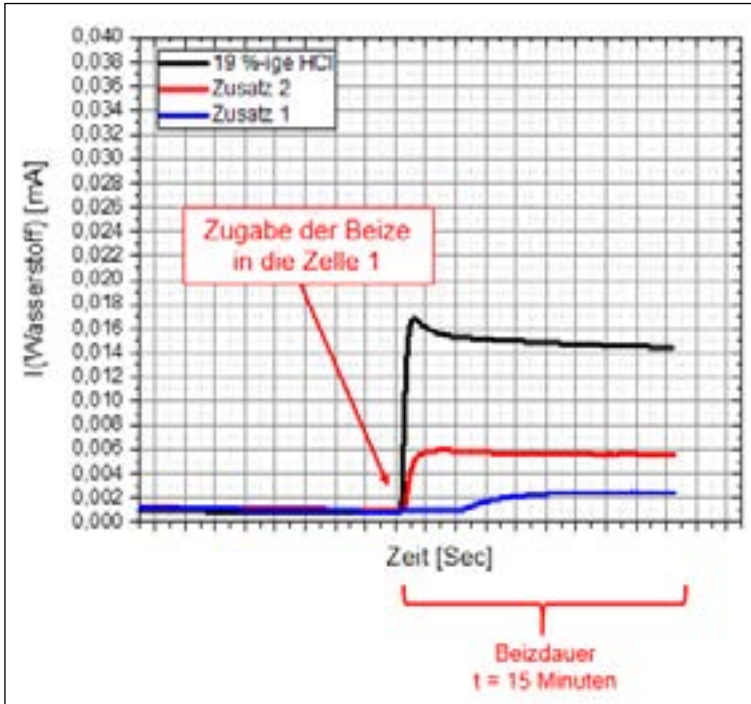


Abb. 7: Exemplarisches Beispiel einer Messkurve

>>> menge Q errechnet, bezogen auf den Diffusionswasserstoff, der durch die Stahlfolie diffundiert ist.

Aus der experimentell ermittelten Ladungsmenge wurde ebenfalls ein Hemmwert bezogen auf den Diffusionswasserstoff errechnet. Wobei Q-uninhibiert die Ladungsmenge in einer nicht inhibierten Beize und Q-inhibiert die Ladungsmenge in einer inhibierten Beize ist:

$$H [\%] = \frac{Q_{uninhibiert} - Q_{inhibiert}}{Q_{uninhibiert}} * 100$$

In Tabelle 1 sind die ermittelten Ladungsmengen für eine nicht inhibierte salzsaure Beize als auch für zwei Zusatzsysteme angegeben.

Beize	Ladungsmenge Q [mA/sec]
19 %-ig HCl	12,36
19 %-ig HCl + Zusatz 2	3,99 (=> H: 67,7 %)
19 %-ig HCl + Zusatz 1	0,91 (=> H: 92,7 %)

Tabelle 1: Mit der Permeationsmesszelle ermittelte Ladungsmengen für eine nicht inhibierte salzsaure Beize und mit Zusatz 1 bzw. 2

Eine Analogie zu den vorherigen Versuchen ist gegeben, Zusatz 1 mit dem höchsten gravimetrischen Hemmwert weist die niedrigste Ladungsmenge an Diffusionswasserstoff auf.

Ebenfalls konnte ein funktionaler Zusammenhang zwischen Materialabtrag und Diffusionswasserstoff in Abhängigkeit der Säurekonzentration gemessen werden (Abb. 8).

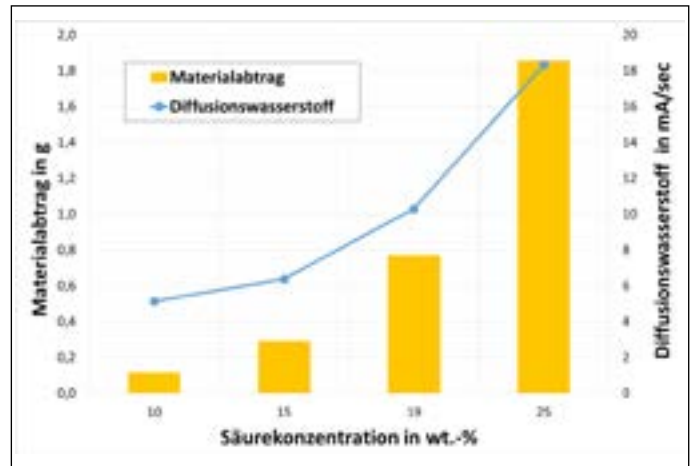


Abb. 8: Materialabtrag an einem unlegierten Stahl und mit der Permeationsmesszelle ermittelter Diffusionswasserstoff in einer nicht inhibierten salzsauren Beize

Vergleichende Versuche mit Zusatz 1 (Abb. 10) und 2 (Abb. 9) zeigten, dass sowohl der Materialabtrag als auch die Wasserstoffaufnahme reduziert werden konnten. Insbesondere der Zusatz 1 konnte die >>>

IGOS

Das IGOS bietet speziell auf Ihren Bedarf zugeschnittene Qualifizierungs- und Fortbildungsmaßnahmen an. Die Schulung wird im Seminarraum des IGOS oder auf Wunsch auch als betriebsinterne Schulung (In-House) durchgeführt.

### IGOS Seminare 2019

- „Grundlagen der Galvanotechnik“ am 09.-10.04.2019, 09.-10.07.2019 und 29.-30.10.2019
- „Grundlagen der Korrosion und Korrosionsprüftechnik“ am 14.-15.05.2019, 18.-19.06.2019, 08.-09.10.2019 und 12.-13.11.2019
- „Grundlagen der Galvanotechnik und Lackiertechnik“ am 22.10.2019
- „Schadensanalytik an beschichteten Bauteilen“ am 11.04.2019, 04.07.2019 und 10.10.2019

Die Anmeldeflyer finden Sie auf unserer Homepage unter Seminare oder unter Download.

### Institut

für Galvano- und Oberflächentechnik  
Solingen GmbH & Co. KG



IGOS  
Institut für Galvano- und Oberflächentechnik Solingen GmbH & Co. KG  
Grünwalder Str. 29-31  
42657 Solingen  
Tel. (0212) 2494-700  
Fax (0212) 2494-715  
E-Mail info@igos.de  
www.igos.de

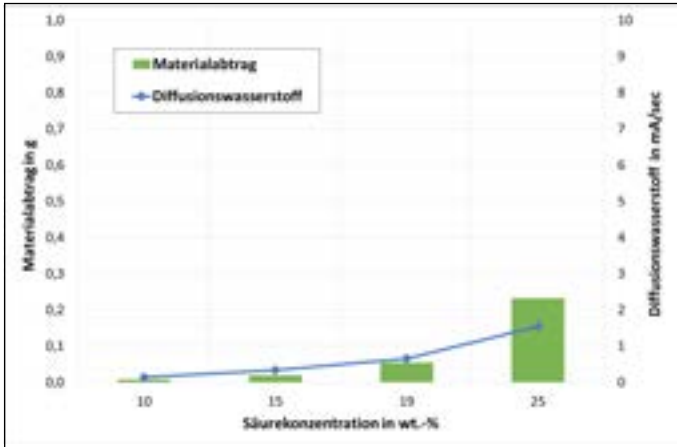


Abb. 9: Materialabtrag an einem unlegierten Stahl als und der Permeationsmesszelle ermittelter Diffusionswasserstoff in einer inhibierten salzsauren Beize mit Zusatz 2

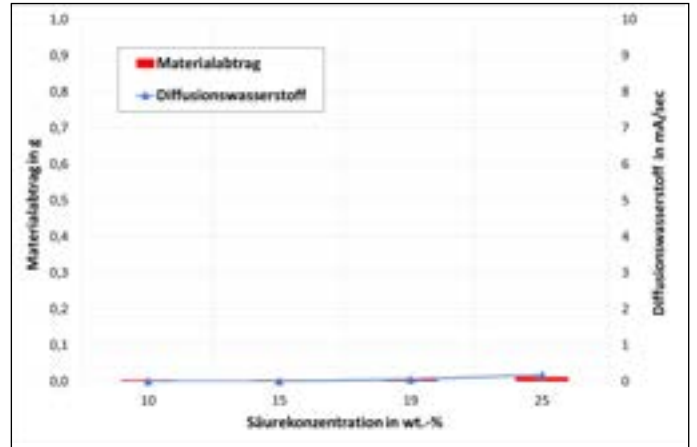


Abb. 10: Materialabtrag an einem unlegierten Stahl und mit der Permeationsmesszelle ermittelter Diffusionswasserstoff in einer inhibierten salzsauren Beize mit Zusatz 1

>>> Wasserstoffaufnahme wie auch den Materialabtrag bei sehr hoher Säurekonzentrationen reduzieren.

### Materialabtrag, Wasserstoffaufnahme, mechanische Prüfung

Des Weiteren wurden Untersuchungen zu dem Einfluss des Vergütungszustands auf das allgemeine Wasserstoffgefährdungspotenzial durchgeführt. Diese beinhalten Verspannversuche an mit Wasserstoff beladenen Proben. Die Prüfung dient zum qualitativen Nachweis,

ob von einem bestimmten Beschichtungsverfahren ein Wasserstoffgefährdungspotenzial ausgeht oder nicht. Es handelt sich um einen Zeitstandtest, bei dem die C-Ringe nach dem Beizen verspannt werden. Der verwendete Prüfstand ist in Abbildung 11 dargestellt. Die Aufweitung der C-Ringe betrug innerhalb der Dauerbelastung 6 Millimeter. In diesem verspannten Zustand blieben die C-Ringe-Proben während der Dauerbelastung über 48 Stunden verspannt. Die Anzahl der gebrochenen C-Ringe wurde nach dieser Dauerbelastung festgestellt. Laut DIN 50969-2 gilt ein Oberflächenbehand-



# Weil Zeit am wichtigsten ist!

Durchlaufzeiten verkürzt.  
Transparenz gesteigert.  
Produktivität erhöht.

Jetzt 90 Tage kostenlos testen!  
[www.timeline-erp.de](http://www.timeline-erp.de)



lungsprozess dann als versprödet, wenn eine oder mehrere Proben innerhalb der Dauerbelastung brechen.

Als Prüfmittel wurden C-Ringe aus dem Werkstoff C75 mit unterschiedlicher Härte verwendet. Die niedrigste Härtestufe lag bei 400 HV und entspricht näherungsweise einer Zugfestigkeit von 1.290 MPa. Die höchste Härtestufe lag bei 650 HV und entspricht näherungsweise einer Zugfestigkeit von 2.180 MPa. Die Zugfestigkeiten wurden der DIN EN ISO 18265 entnommen.

Im nächsten Schritt wurde das Werkstoffverhalten mit dem Materialabtrag und auch der Wasserstoffaufnahme in einer nicht inhibierten und inhibierten Beize untersucht. Unabhängig von der C-Ring-Werkstoffhärte verhält sich sowohl der Materialabtrag als auch die Wasserstoffaufnahme in einer nicht inhibierten Beize. Der Materialabtrag konnte durch Zugabe von Zusatz 1 deutlich reduziert werden, im Vergleich zu einer nicht inhibierten Beize (Abb. 12). In den C-Ring-Proben konnte mittels Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TDMS) kein Wasserstoff nachgewiesen werden.



Abb. 11: Verwendeter Prüfstand für die Verspannversuche an C-Ring-Proben

Bereits im Anlieferungszustand, das heißt ohne Wasserstoffbeladung durch das Beizen, sind C-Ringe ab einer Härte von 600 HV 10 gebrochen. Der Werkstoff verfügt also ab einer Härte größer als 550 HV 10 nicht mehr über ausreichende Duktilität, um auf das mechanische Belastungskollektiv ohne Versagen zu reagieren.

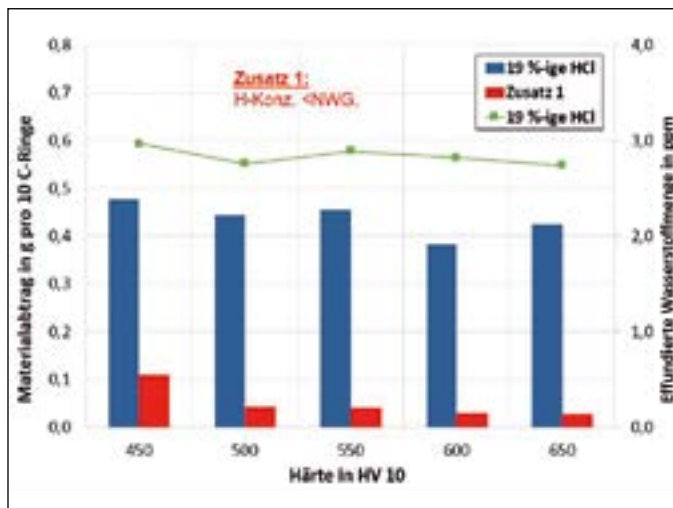


Abb. 12: Materialabtrag an C-Ring-Proben und ermittelte Wasserstoffmenge in einer nicht inhibierten und einer inhibierten salzsauren Beize

Durch Beladung der C-Ring-Proben mit Wasserstoff in einer nicht inhibierten und einer inhibierten Beize ist eine unterschiedliche Ausfallrate messbar, die sich in einem charakteristischen Kurvenlauf von einem duktilen zu einem spröden Werkstoffverhalten darstellt (Abb. 13). Durch den Einsatz eines Inhibitors verschiebt sich der Schwellenwert für den Versagensbeginn um 50 Härtepunkte zu höheren Werten.

Trotz nicht messbarer Wasserstoffaufnahme und hohem Hemmwert konnte die Versagenskennlinie des Ausgangszustands bei Verwendung des Zusatzes 1 nicht erreicht werden. Es stellt sich die Frage, inwieweit und durch welche Maßnahmen beide Kennlinien zur Deckung gebracht werden können. Der beobachtete Unterschied muss durch weiterführende Messungen und Optimierung der Wärmebehandlung geklärt werden. Einsatzgrenzen des Bauteils können so abgeleitet werden wie auch sinnvolle Prüfbedingungen für die Überprüfung einer Beize. Weitere Werkstoffe sollen analog zu den hier gezeigten Untersuchungen charakterisiert werden. >>>

# Sager + Mack®

Leading the way in pumps and filters

**„BEI UNS KOMMT NUR DURCH, WER DURCH DARF!“**

DIE BESTEN FILTERMEDIEN NUR BEI SAGER + MACK.

**Sager + Mack GmbH**  
 Max-Eyth-Str. 13/17  
 74532 Ilshofen-Eckartshausen  
 info@sager-mack.com  
 +49 7904 9715-0

PUMPEN

FILTER

FILTERMEDIEN

DAS PLUS

>>> Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Versuchen lässt sich eventuell ein Werkstoffkennwert ableiten, der als Schwellenwert für ein unkritisches Werkstoffverhalten unter Wasserstoffbeladung steht.

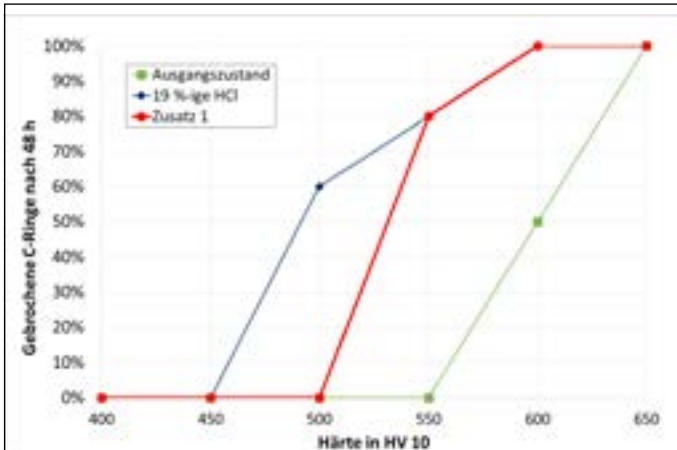


Abb. 13: Anzahl der gebrochenen C-Ring-Proben in Abhängigkeit der Härte für unterschiedliche Beladungszustände

Damit ergeben sich Einsatzgrenzen für die bauteilspezifische Oberflächenbehandlung und deren Einsatzgrenzen im Betrieb, die im Wesentlichen vom Werkstoffverhalten dominiert werden.

Es ist zu überlegen, inwieweit aus den ZTU-Diagrammen der Wärmebehandlungsatlanten und den gemessenen Kennwerten ein Versprödungsindex gebildet werden kann, der in einem neuen digitalen Atlas der Wasserstoffversprödung zusammengefasst werden könnte. Im Mittelpunkt der Überlegungen stehen eine einfache Aufnahme von mechanischen Werkstoffkennwerten, die charakteristisch für die Anfälligkeit des Werkstoffs für Wasserstoffversprödung sind, und einfache Messmethoden zur Wasserstoffbeladung von Werkstoffen. Durch optimierte Prozessüberwachung unter Berücksichtigung des Anlieferungszustands soll das Bauteilrisiko bezüglich wasserstoffinduziertem Sprödbruch reduziert werden.



Abb. 14: Idee eines Wasserstoffatlanten

Aus den erarbeiteten Messergebnissen lassen sich Arbeitskorridore ableiten, welche die Möglichkeit für eine Prozess- und eine Bauteiloptimierung bieten. Darüber hinaus eröffnen sich Möglichkeiten, kritische Prozessparameter bzw. Verfahrensparameter zu identifizieren.

Mit den vorgestellten Messmethoden konnte gezeigt werden, dass die Wasserstoffbeladung durch Zugabe von Beizzusätzen beeinflussbar ist, sie lassen aber dennoch keine allgemein gültige Aussage auf späteres Werkstoffversagen zu.

Ausblick

Im nächsten Teil werden die vorgestellten Ergebnisse um die Fragestellung der Prüfkörpergeometrien, deren Herstellungs- und neue Prüfmöglichkeiten erweitert. Ein erstes Modell für die Berechnung eines Versprödungsindex wird diskutiert.

Danksagung

Das Vorhaben wird von Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, iChemAnalytics GmbH, EWH Holding GmbH und Weidmüller Interface GmbH & Co. KG finanziert und gefördert.

*Dr. Jens-Uwe Riedel,  
Weidmüller Interface GmbH & Co. KG,  
Vera Lipp, Dr.-Ing., Max Schlötter GmbH & Co. KG,  
Dr. Manuela Klaus, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und  
Energie GmbH*

ZWEI UNTERNEHMEN. EIN ZIEL. WELTWEIT.  
Dienstleistungen rund um Oberflächentechnik  
und Produktion.



Institut für  
Oberflächentechnik  
GmbH



Planung und Beratung  
Oberflächentechnik  
GmbH



- > Labordienstleistungen
- > Korrosionsprüfungen
- > Gutachten bei Schadensfällen und Sachverständige
- > Güte- und Qualitätsprüfungen
- > Beschichtungsinspektionen
- > Bauaufsichtliche Prüfstelle
- > Industrie- und Auftragsforschung

- > Anlagen- und Fabrikplanung
- > Umwelt und Arbeitssicherheit
- > Managementsysteme QU/UM/EM
- > Gutachten
- > Brandschutz
- > CE Konformitätserklärungen
- > Genehmigungsverfahren

Alexander-von-Humboldt-Straße 19  
73529 Schwäbisch Gmünd

[www.ifo-gmbh.de](http://www.ifo-gmbh.de)  
[www.qubus.de](http://www.qubus.de)