

# THE DRIVE OFF ROAD

## NEWSLETTER



THEMA 

EFFEKTIVE VERMEIDUNG VON  
WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG

PICKLANE

# DIE TECHNOLOGIE

VORBEHANDLUNG VON GEHÄRTETEM STAHL

Navigation

INHALT

Prüfung der Wasserstoffversprödung in Beizlösungen

Einfluss der Zusammensetzung der Beizlösungen

Bestimmung des Hemmwertes

WSR-Versprödungstests mit PICKLANE 50

Zusammenfassung

Referenzen

# 1 PRÜFUNG DER WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG IN BEIZLÖSUNGEN

Die Verantwortung für die Vermeidung der Wasserstoffversprödung bei der Beschichtung hochfester Bauteile liegt nach gängigen Industrienormen bei Beschichtern und Verfahrenslieferanten. <sup>[1]</sup>

Wichtige Elemente, um die Wasserstoffversprödung während des Beschichtungsprozesses zu verhindern, sind:

- Auswahl des richtigen Prozessablaufes
- Auswahl geeigneter Prozesschemie
- Einhaltung, Kontrolle und Dokumentation der ausgewählten Prozess – und Eingriffsgrenzen (Badpflege)

Zusätzlich zu diesen Maßnahmen wurde vorgeschlagen, prozessbegleitend Versprödungstests an Teilen durchzuführen, um sicherzustellen, dass alle Parameter den Anforderungen entsprechen, damit das Risiko minimiert wird. Zu diesem Zweck wurde Anfang der 2000er ein einfacher Test entwickelt, welcher Wellensicherungsringe (WSR, „C-Ringe“) verwendet. <sup>[2]</sup>

Im Laufe der Zeit ist der Test in mehreren Studien angewandt worden und konnte eine gewisse Aussagekraft unter Beweis stellen. <sup>[3]</sup> Es wurden jedoch auch einige Schwächen in der Testmethode gefunden:

- mangelnde Reproduzierbarkeit der WSR-Chargen im Härteprozess
- nicht repräsentative Form und Material der Teile <sup>[4]</sup>
- nicht repräsentative Beanspruchung (Ringe müssen mittels Zange überdehnt auf einen Glasstab aufgeschoben werden)

Das Problem der nicht reproduzierbaren Härte der Teile wurde in einer nachfolgenden Studie behandelt, die eine Methode zur Chargenqualifikation vorschlägt. <sup>[5]</sup>

Aufgrund der verbleibenden Defizite wurde der Test nicht als ein allgemeines Steuerungswerkzeug in der Industrie akzeptiert. Die Revision der

DIN 50969-2 aus 2013<sup>[6]</sup> erwähnt die C-Ring Methode und stuft das Verfahren nur als bedingt geeignet ein.

Insbesondere wird auf die plastische Verformung verwiesen: dieser Vorgang verlangt eine definierte Aufweitung der Ringe unter Verwendung einer Zugvorrichtung. Solche Zugeinrichtungen werden in wissenschaftlichen Studien verwendet, die die C-Ring-Methode für Vergleichstests verwenden. <sup>[3,7]</sup>

Allgemein anerkannte und globale Industriestandards verwenden echte Schrauben<sup>[8]</sup> oder repräsentative Testteile<sup>[9,10]</sup>, um Prozesse für die Vermeidung von interner Wasserstoffversprödung zu qualifizieren.

Auch wissenschaftliche Studien benutzen diese Testverfahren, um das Risiko der Wasserstoffversprödung zu quantifizieren und verschiedene Prozesse zu vergleichen.<sup>[11]</sup>

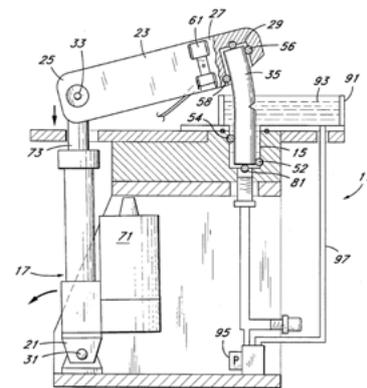


Bild 1: RSL®Prüfaufbau nach Fracture Diagnostics Inc. für Biegeversuche nach US 5585570 <sup>[10]</sup>

COVENTYA, assoziiertes Mitglied im Deutschen Schraubenverband e.V., ist aktiv daran beteiligt die Schraubenindustrie mit besseren Testmethoden auszustatten, um das Risiko der Wasserstoffversprödung zu verringern.

## 2 EINFLUSS DER ZUSAMMENSETZUNG DER BEIZLÖSUNGEN

---

Die erwünschte Entfernung von Metalloxiden und anderer säurelöslicher Oberflächenverunreinigungen während des Beizens geht einher mit der Wasserstoffbildung (kathodischer Prozess) und der Grundmetallauflösung (anodischer Prozess). Die unerwünschten Nebenreaktionen können durch die Verwendung von Inhibitoren, welche auf dem zu behandelnden Metall (Eisen) adsorbieren, verlangsamt werden. Dadurch werden aktive Bereiche des kathodischen Prozesses blockiert. <sup>[12]</sup>

Zusätzlich zur Verlangsamung der Wasserstoffbildung haben die Beizadditive noch einen weiteren (geringeren) Einfluss auf die Vermeidung der Wasserstoffversprödung, indem sie gebildetes Wasserstoffgas von der Oberfläche wegführen (z.B. durch Netzmittel). Dieser Nebeneffekt ist auch abhängig von Teilgeometrie und Badbewegung.

Die als Beizinhibitoren verwendeten Substanzen sind häufig identisch mit Inhibitoren für den temporären Korrosionsschutz von Stahl, welche hier die kathodische oder anodische Reaktion des natürlichen Korrosionsprozesses beeinflussen. <sup>[13]</sup> In der Umgebung einer stark sauren Beizlösung können einige dieser Substanzen allerdings

auch die kathodische Reaktion beschleunigen (Promotoren) und sind damit nicht als Beizadditive für gehärteten Stahl geeignet. <sup>[2,14]</sup>

Eine Untersuchung von verschiedenen Beizinhibitoren [3] zeigt auf, dass ein Produkt auf Basis von Thioharnstoff zu einem häufigen Auftreten von Bruchausfällen bei Teilen mit einer Härte von 486 HV<sub>10</sub> geführt hat. Es sollte erwähnt werden, dass eine Härte von über 450 HV bereits deutlich höher ist, als die durchschnittliche Härte von Schrauben der Festigkeitsklasse 12.9. Unterstützt wird die Erkenntnis durch eine elektrochemische Untersuchung verschiedener Inhibitoren in [14]. Diese postuliert einen Mechanismus, nachdem schwefelhaltige Substanzen, die normalerweise wirksame Korrosionsinhibitoren sind, die Aufnahme von Wasserstoff in Stahl begünstigen.

PICKLANE 50 von COVENTYA wird als Inhibitor empfohlen, um effektiv eine Wasserstoffversprödung zu verhindern. Das Produkt ist ein Inhibitor und hat in der genannten Studie keine Bruchausfälle gezeigt. PICKLANE 50 enthält keine organischen Schwefelverbindungen wie Thioharnstoff oder Mercaptobenzimidazol.

In einer COVENTYA Studie wurde die Wirkung von PICKLANE 50 in verschiedenen Beizsäurelösungen quantifiziert. Sowohl der anodische Teil der Eisenauflösung, als auch der kathodische

Teil wurden durch die Analyse von Säureverbrauch bzw. Gewichtsverlust von Stahlblechen (Tabelle 1) bewertet.

Säuretyp	PICKLANE 50 [%]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Gewichtsverlust [g]	Säureverbrauch [%]	Säureverbrauch pro 24h [L/m <sup>2</sup> ]	Gelöstes Eisen pro 24h [g/m <sup>2</sup> ]
HCl 30%	0	20	24	1,3	3,8	1,4	100
	1	20	24	0,04	0,1	< 0,05	3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%	0	20	24	14,0	2,6	1,0	1050
	1	20	24	0,11	0,1	0,05	8,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 17%	0	50	2	8,4	1,6	7,2	7500
	1	50	2	0,12	0,1	0,12	110

**Tabelle 1: Inhibierungseffekt von PICKLANE 50 (aus [15])**

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass PICKLANE 50 ein wirksamer Inhibitor ist, der sowohl den Säureverbrauch (Wasserstoffbildung)

als auch die Eisenauflösung gleichermaßen verlangsamt und nicht eine der Teilreaktionen begünstigt.

## BESTIMMUNG DES HEMMWERTES [16]

Der Hemmwert ist das charakteristische Maß für die schnelle Bestimmung der Wirksamkeit eines Inhibitors. Die gebräuchlichste Methode, Beizadditive hinsichtlich ihrer Eignung zu testen, ist die Bestimmung der Metallauflösung in einer

inhibierten und nicht inhibierten Säure. Über einen definierten Zeitraum und bei einer konstanten Temperatur wird der Hemmwert nach der folgenden Gleichung berechnet:

**Ein Hemmwert von > 85% zeigt eine ausreichende Hemmwirkung durch das Additiv**

$$\text{Hemmwert [\%]} = (V_o - V_H) / V_o * 100$$

$V_o$ : Metallauflösung mit nicht-inhibierter Beize

$V_H$ : Metallauflösung mit inhibierter Beize

### Parameter für die Durchführung:

- Stahlblech: Werkstoff-Nr 1.0332 nach EN 10111 (enthält 0,2% Mn; 0,005% C)
- Salzsäure (techn. 31%) 1:1
- Temperatur: 23°C
- Beizdauer: 30 min

Produkt in HCl (31%) 1:1	Additiv Konzentration [%]	Hemmwert [%]
PICKLANE 50	0,5	96
	2,0	98
PICKLANE INH 96	2,0	95
	5,0	95
PICKLANE 40	2,0	75
	5,0	80
PICKLANE 39 S	2,0	19
	5,0	48

## 4 WSR-VERSPRÖDUNGSTEST MIT PICKLANE 50

Neben der Hemmwertbestimmung hat COVENTYA auch eine Studie durchgeführt, die den direkten Effekt von PICKLANE 50 auf die Wasserstoffversprödung untersucht.

Für diese Untersuchung kommt das C-Ring Verfahren, wie in [18] beschrieben, zur Anwendung.

Zehn (10) C-Ringe der höchsten Härteklasse von nominell 580 HV wurden 10 Minuten lang in einer Beizlösung von 30% Salzsäure (p.a.) gebeizt - mit und ohne Zusatz von 5 mL/L PICKLANE 50. Die C-Ringe wurden mit Wasser und Aceton gewaschen, danach luftgetrocknet und anschließend in die Verspannvorrichtung montiert, um eine maximale Zugspannung von 1500 MPa zu erreichen.

Wie im Bild rechts dargestellt, wird die geringe Wasserstoffentwicklung in der inhibierten Beizlösung (rechts) im Gegensatz zur starken Wasserstoffentwicklung in der nicht-inhibierten Lösung (links) gut sichtbar.

Nach einer Testdauer von ca. 1h wurde festgestellt, dass 9 der 10 C-Ringe aus der nicht inhibierten Beizlösung gebrochen waren. Aus der mit PICKLANE 50 inhibierten Beizlösung war kein Ring gebrochen.



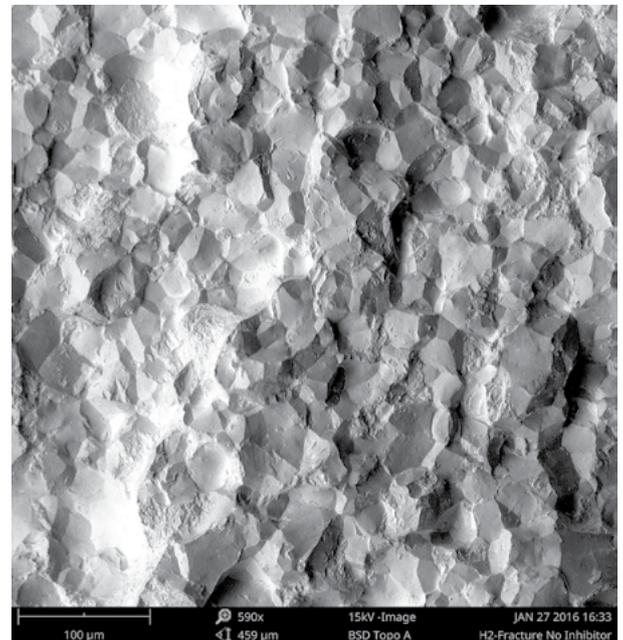
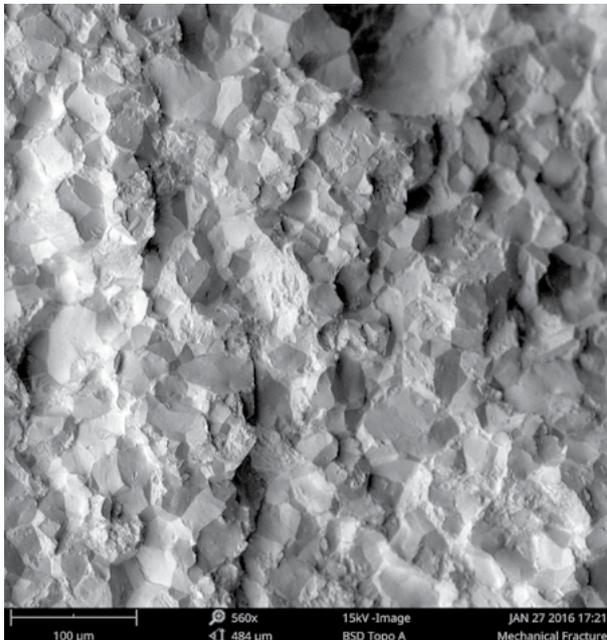
Bild 2: Wasserstoffentwicklung in einer Beize ohne (links) und mit (rechts) PICKLANE 50



Bild 3: C-Ringe unter Zugspannung nach Beizen mit Inhibierung durch PICKLANE 50 (oben) und ohne Inhibierung (unten)

Im REM wurde die Bruchfläche eines wasserstoffinduzierten Bruches aus dem beschriebenen Test untersucht. Im Vergleich dazu wurde bei einem C-Ring gleicher Art (ungebeizt) ein mechanischer Bruch herbeigeführt und dessen

Bruchfläche ebenfalls im REM untersucht. Dabei zeigt sich, dass das Material auch ohne Aufnahme von Wasserstoff eine hohe Sprödigkeit (geringe Elastizität) aufweist.



**Bild 4: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines C-Ringes aus einem wasserstoff-induzierten Bruch (rechts) im Vergleich zu einem mechanischen Bruch (links)**

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

Um Wasserstoffversprödung bei der Vorbehandlung von gehärteten Stahlbauteilen zu vermeiden ist es notwendig, Verfahren und Prozessfolgen mit den geeigneten Parametern

anzuwenden (kein kathodischer Reinigungsschritt, kurze Beizzeit), geeignete Beizadditive auszuwählen und das Beizbad zu überwachen und regelmäßig einzustellen.

## 6 REFERENZEN

- [1] DIN 50969-1 (2009): Vermeidung fertigungsbedingter wasserstoffinduzierter Sprödbrüche bei hochfesten Bauteilen aus Stahl – Teil 1: Vorbeugende Maßnahmen.
- [2] SurTec Technischer Brief 08 (Technical Letter 08), [www.surtec.com](http://www.surtec.com) (2002).
- [3] Schröder-Rentrop, R. Landgrebe, C. Berger, U. Hasselmann, Development of a field- suitable test method to evaluate the danger of hydrogen embrittlement due to hydrochloric acid pickling bathes and comparison of the effectiveness of pickling inhibitors, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2005, 36, No. 11, 731 - 747.
- [4] Stephen P. Gaydos (BOEING), stellvertretender Vorsitzender des ASTM Ausschusses F07, persönliche Mitteilung (2012).
- [5] I. Friede, P. Hülser, Optimierte Wellensicherungsringe – Wasserstoffversprödung einfach und sicher bestimmen (Optimized Retaining Rings – Easy and Safe Evaluation of Hydrogen Embrittlement), *JOT*, 4/2007, 12 – 16.
- [6] DIN 50969-2 (2013): Vermeidung fertigungsbedingter wasserstoffinduzierter Sprödbrüche bei hochfesten Bauteilen aus Stahl – Teil 2: Prüfungen.
- [7] W. Paatsch, R. Landgrebe, M. M. Lohrengel, ZnNi – Beschichtung hochfester Bauteile aus Stahl, *Mat.-wiss. u. Werkstofftechnik*, 2008, 39, 75.
- [8] DIN EN ISO 15330 (2000): Verbindungselemente - Verspannungsversuch zur Entdeckung von Wasserstoffversprödung, Verfahren mit parallelen Auflageflächen.
- [9] ASTM F519: Standard Test Method for mechanical hydrogen embrittlement evaluation of plating/coating processes and service environments.
- [10] ASTM F1940: Standard Test Method for Process Control Verification to Prevent Hydrogen Embrittlement in Plated or Coated Fasteners.
- [11] Brahim, S. et al., Effect of Surface Processing Variables on Hydrogen Embrittlement of Steel Fasteners Part 1: Hot Dip Galvanizing, *Canadian Metallurgical Quarterly* 48.3 (2009), 293-301.
- [12] W. Dettner, J. Elze, *Handbuch der Galvanotechnik Band 1*, Carl Hanser Verlag, München, 1964, 754.
- [13] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors*, Wiley, 2011.
- [14] B.S. Chaudhari, T.P. Rhadakrishnan, Hydrogen Pick-up during Corrosion of Steel: Influence of Inhibitors and Promoters, 10th ICMC, Madras, India, 7-11 Nov. 1987, Proceedings, Oxford & IBH Publishing Co., New Delhi, 2327 – 2336.
- [15] PICKLANE 50, Technisches Datenblatt (rev. A), COVENTYA GmbH, 2010.
- [16] D. Peters (COVENTYA GmbH), Internes Dokument: Inhibierungsgrad/Hemmwert- Bestimmung unserer Beizentfetter Produkte in einer Salzsäurebeize.
- [17] B. Olbertz, Untersuchungen zum Einfluß von Inhibitoren auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahmen von Stahl in Salzsäure, Dissertation, Aachen 1980, 25-27.
- [18] Richtlinie für die Herstellung feuerverzinkter Schrauben, Deutscher Schraubenverband e.V., Juli 2009.

KONTAKT: [automotive@coventya.com](mailto:automotive@coventya.com)

