

Wasserstoffversprödung

White Paper

Wasserstoffversprödung

von **Peter Witzke**

Assembly Technology Expert
Bossard Group

www.bossard.com

Alle Rechte vorbehalten © 2020 Bossard

Die erwähnten Empfehlungen und Hinweise sind im praktischen Einsatz durch den Leser hinreichend zu überprüfen und für deren Anwendung als geeignet zu erklären. Änderungen vorbehalten.



ASSEMBLY
TECHNOLOGY
EXPERT

WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG

Introduction

Wasserstoffversprödung ist eine ernstzunehmende Angelegenheit, bei der es zur mechanischen Schädigung einer Reihe verschiedener Konstruktionswerkstoffe kommen kann. Obwohl sie bereits vor über hundert Jahren (1875) zum ersten Mal Erwähnung fand und dieses Phänomen bereits seit Jahrzehnten intensiven Studien unterzogen wurde, bleiben weiterhin zahlreiche Ungewissheiten bestehen.

Die Wasserstoffversprödung kann in zwei Kategorien unterteilt werden. Zum einen gibt es den umgebungsbedingten Typ, bei dem die Wasserstoffversprödung durch Wasserstoff aus der Umgebung verursacht wird – in der Regel durch Korrosion. Der zweite und häufigste Typ wird durch die Wasserstoffzufuhr während eines Herstellungsprozesses verursacht. Dieser Typ wird interne Wasserstoffversprödung genannt.

Die Komplexität der durch Wasserstoffversprödung verursachten Frakturen geht weit über die normalen Bruchprozesse hinaus und nicht alle Arten von Metallen und Legierungen sind davon betroffen. Am meisten gefährdet sind Stahl von hoher Festigkeit sowie Titan und Aluminiumlegierungen. Das Eindringen von Wasserstoff in die Metalle und Legierungen ist sicherlich eine wichtige Ursache für Wasserstoffversprödung. Dieser Vorgang allein ist bereits relativ komplex und auch die Eintrittsrate des Wasserstoffs hängt von zahlreichen Variablen ab. Zu den Ursachen des Wasserstoffeintritts zählen ausser der Korrosion an sich unter anderem auch die bei der Herstellung des Stahls angewandten Verfahren, die Zersetzung von ungeeigneten Schmiermitteln, Hitzebehandlungsatmosphären, das Lichtbogenschweissen und auch die Bearbeitung in feuchter Umgebung. Trotz allem scheint der Grossteil der Verarbeitungsversprödung von elektrochemischen Oberflächenbehandlungen, wie der Säurereinigung und Galvanisierung, verursacht zu werden.

WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG

Grundlagen der Wasserstoffversprödung

Die Wasserstoffversprödung von Verbindungselementen wird in der Regel mit Materialien wie Baustahl und Stahllegierungen assoziiert, doch wie bereits erwähnt, können auch andere Metalle und Legierungen von ihr betroffen sein. Die Härte des Verbindungselements ist dabei ein fundamentaler Parameter. Die meisten Standards, die das Phänomen der Wasserstoffversprödung behandeln, geben den Beginn des Risikos bei einer Härte über 320 HV an. Die meisten Experten sind sich einig, und jüngste Studien sowie zahlreiche praktische Beispiele belegen, dass HV 360 die Härteschwelle darstellt, nach der weitere Schritte nötig werden, um das Risiko der Wasserstoffversprödung zu kontrollieren.

Das Versagen eines Verbindungselements aufgrund von Wasserstoffversprödung ist ein verspäteter Sprödbbruch. Das heißt, Brüche entstehen nur nach der Montage und nur bei Verbindungselementen, die Zugspannungen ausgesetzt sind (eine seltene Ausnahme dieser Regel stellen bestimmte Feder-elemente dar, die eine Restzugspannung besitzen, die während der Kaltumformung entstanden ist, und die brechen können, noch bevor sie montiert wurden). Die Höhe der Zugspannung eines Verbindungselements ist auch ein entscheidender Parameter, da das Verbindungselement umso anfälliger für Wasserstoffversprödung wird, je höher die Belastung auf das Element ist. Dessen ungeachtet kann es auch bei Verbindungselementen zu Brüchen kommen, die Zugspannungen weit unter deren Zugwiderständen ausgesetzt werden. Etwaiges Versagen findet zum Zeitpunkt der Montage des Verbindungselements statt. In der Regel werden Verbindungselemente während der Montagearbeiten angebracht und bereits einige Stunden oder wenige Tage später wird ihr Bruch festgestellt. Es kommt relativ selten vor, dass es bereits wenige Sekunden nach der Montage zum Versagen kommt und in der Regel geschieht es nicht später als nach einigen Monaten, aber wenn es passiert, aber wenn es passiert, dann ganz plötzlich, ohne Vorwarnung oder sichtbare Anzeichen. Defekte, die während des Betriebs entstehen, sind oft sehr kostspielig und manchmal sogar von katastrophalem Ausmass.

Eine Besichtigung der Bruchstelle zeigt eine Fläche ohne jegliche Duktilität auf. Duktile Stellen können jedoch an anderen Bereichen auftreten, hervorgerufen vom endgültigen Bruch des Verbindungselements, und zwar dort, wo die übrige Querschnittfläche der Belastung nicht mehr standhalten konnte. Sprödbrüche sehen interkristallinen Brüchen sehr ähnlich, die jedoch ganz andere Ursachen haben. Untersuchungen durch erfahrene Werkstoffingenieure mithilfe von Rasterelektronenmikroskopen sind bei der Identifizierung von Wasserstoffversprödung in der Fehleranalyse ausschlaggebend.

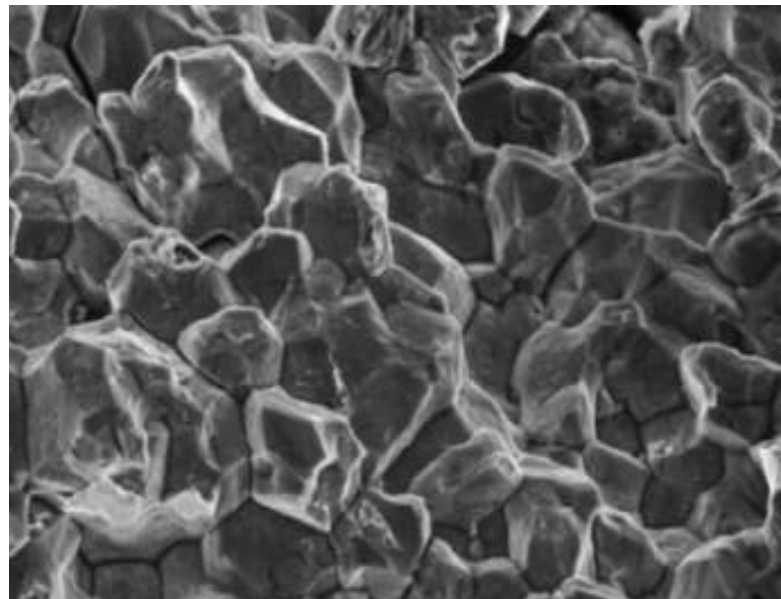


Abb. 1: Interkristalliner Bruch in einem Bolzen, verursacht durch Wasserstoffversprödung

Folgende Prozesse finden im Falle von Wasserstoffversprödung statt:

1. Eindringen des Wasserstoffs in das Verbindungselement
2. Diffusion von Wasserstoff in Bereiche des Verbindungselements, in denen eine hohe Zugspannung herrscht
3. Wasserstoffabscheidung zu Korngrenzen, Einschlüssen, Verlagerungen und anderen Fangstellen
4. Erreichen von kritischer Wasserstoff-Konzentration
5. Bruchentwicklung

Punkte 2 bis 5 dauern so lange an, bis das Verbindungselement der Belastung nicht mehr standhalten kann und letztendlich bricht.

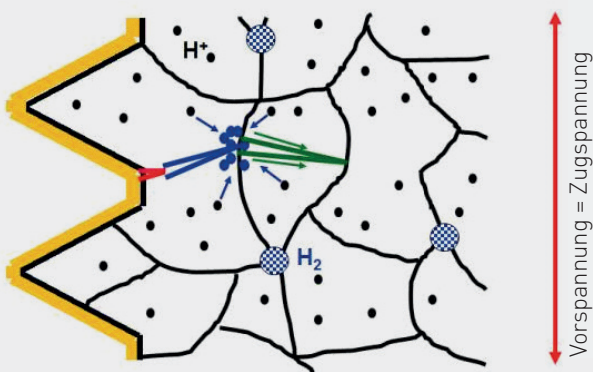


Abb. 2: Bruchentwicklung in einem Verbindungselement

WASSERSTOFFVERSPRÜDUNG

Eindringen des Wasserstoffs in das Verbindungselement

Wie bereits erwähnt, kann der Wasserstoff verschiedenen Ursprungs sein. In den meisten Fällen, bei denen Wasserstoffversprödungsschäden in Verbindungselementen entdeckt werden, gehören Herstellungsprozesse, die mit Säurereinigung und anschließender Galvanisierung zusammenhängen, zu ihren hauptsächlichen Verursachern. Die bei galvanischen Überzügen verwendeten Elektrolyte wurden im Laufe der letzten Jahre aus Gründen der Effizienzsteigerung optimiert, wodurch die Entstehung von Wasserstoff reduziert werden konnte. Es besteht jedoch keinerlei Garantie, dass hohe Effizienz nicht trotzdem zu Versprödungen führen kann.

Bevor eine Galvanisierung stattfinden kann, benötigen Verbindungselemente eine aktive Oberfläche und müssen chemisch rein sein. In der Regel besteht der Reinigungsprozess aus dem alkalischen Entfetten und anschließendem Säurereinigen, um durch die Wärmebehandlung verursachte Verkrustungen, Rost und andere Oxidbeläge zu entfernen. Bestandteile von sehr hoher Festigkeit sollten alkalisch oder mechanisch gereinigt werden, auch wenn es sich dabei um eher langsame und kostspielige Prozesse handelt.

Durch die Säurereinigung entsteht eine beträchtliche Menge an naszierenden Wasserstoffatomen (H), die sich auf den Oberflächen der Verbindungselemente bilden. Die Immersionszeit hängt vom Anlieferungszustand der Oberfläche ab und sollte so kurz wie möglich gehalten werden. Zudem sollten stets Inhibitoren verwendet werden. Einige der Wasserstoffatome verbinden sich zu H_2 -Molekülen, erkennbar als Blasen in der Säure. Ein Teil des naszierenden Wasserstoffs wird vom Stahl absorbiert. Die insgesamt vom Verbindungselement aufgenommene Wasserstoffmenge hängt von der Dauer der Säurereinigung und der Zusammensetzung der Säure ab.

Als Nächstes erfolgt die Galvanisierung, bei der Schutzstoffe (z. B. Zn, Ni oder Cr) in Form von Ionen über eine kathodische Reaktion in einem Elektrolyt auf das Verbindungselement abgelagert werden. Auch bei diesem Prozess kann Wasserstoff entstehen, der vom Verbindungselement absorbiert werden könnte. Der Standard 4042 „Galvanische Überzüge für Verbindungselemente“ gilt in diesem Zusammenhang als Referenzstandard und bietet Richtlinien zur Vermeidung von Wasserstoffversprödung.

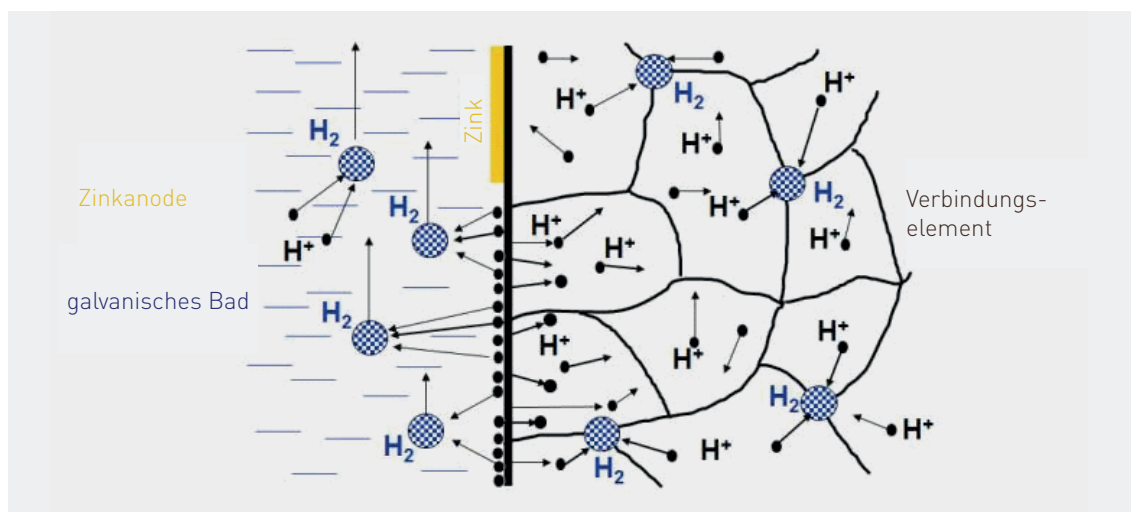


Abb. 3: Galvanisierung

WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG

Diffusion von Wasser in Bereiche des Verbindungselements, in denen eine hohe Zugspannung herrscht

Wasserstoff löst sich in Stahlverbindungselementen zu atomarem Wasserstoff (H) auf. Absorbierte Wasserstoffatome sind hoch beweglich und können im Werkstoff des Verbindungselements weitläufig diffundieren. Im Inneren des Verbindungselements tendieren die Wasserstoffatome dazu, sich in Regionen von hoher Zugspannung abzusondern, und im

Laufe der Zeit erhöht sich dadurch die Wasserstoffkonzentration in diesen Bereichen. Wenn sich zwei benachbarte Atome in einer Fangstelle zu einem Wasserstoffmolekül (H₂) wiederverbinden, wird die für die Bewegung aufzubringende Last deutlich grösser und das Molekül wird an diesen Punkt gebunden.

WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG

Wasserstoffabscheidung zu Korngrenzen, Einschlüssen Verlagerungen und anderen Fangstellen

Wie zuvor erwähnt sind durch Wasserstoffversprödung verursachte Brüche von interkristalliner Natur. Im Inneren der Verbindungselemente tendiert der Wasserstoff dazu, sich zu Korngrenzen, Einschlüssen, Verlagerungen und anderen Fang-

stellen abzusondern. Während der Wasserstoff im Verbindungselement im Laufe der Zeit diffundiert, erhöht sich die Absonderung zu diesen Fangstellen.

WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG

Erreichen von kritischer Wasserstoff-Konzentration

Bei höheren Wasserstoffkonzentrationen kommt es bei geringeren kritischen Spannungen zum Versagen und bei geringeren Wasserstoffkonzentrationen kommt es erst bei höheren kritischen Spannungen zum Versagen. Bewegliche Wasserstoffatome sondern sich zu Oberflächenfehlern, Einschlüssen, Verlagerung und anderen Schädstellen von hoher Zugspannung ab, was dazu führt, dass diese Regionen geschwächt werden. Wenn die Kombina-

tion aus Wasserstoffkonzentration und Spannung den kritischen Punkt erreicht, kommt es zur Fraktur. Dieser Prozess kann andauern und letztendlich dazu führen, dass das Verbindungselement bricht. Der ursprüngliche Riss erscheint in der Regel innerhalb eines Kornes und weitet sich aus, bis er die Korngrenze erreicht. Ab hier verläuft er entlang der Korngrenzen, bis es zum, endgültigen Bruch des Verbindungselements kommt.

WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG

Prävention und Entfernung

Wasserstoffversprödung ist höchst unvorhersehbar und alle Anstrengungen, sie zu vermeiden, müssen sowohl während der Planungsphase, in der die Merkmale der Stücke festgelegt werden, als auch während der anschließenden Herstellung berücksichtigt werden. Durch das Vermeiden von Herstellungsverfahren, bei denen es zur Entstehung von Wasserstoff und zu dessen Absorption durch das Verbindungselement kommt, wird das Risiko einer durch die Herstellung verursachten Wasserstoffversprödung eliminiert. Die umweltbedingte, durch Korrosion verursachte, Wasserstoffversprödung kann vermieden werden, indem man eine angemessene Oberflächenbehandlung einplant, bei der während des galvanischen Prozesses kein Wasserstoff gebildet wird.

Im Folgenden bieten wir eine Auswahl möglicher Lösungen:

- mechanisches galvanisches Verzinken
- Dacromet
- Geomet
- Delta Protekt
- Xylan 1014/1400/1424
- Magni 565

Wasserstoffversprödung betrifft nur Verbindungselemente von hoher Festigkeit. Wenn die Anwendung es erlaubt und wenn das Entstehen von Wasserstoff bei der Herstellung der Verbindungselemente nicht ausgeschlossen werden kann, sollten Verbindungselemente mit einer Härte unter 320 HV verwendet werden.

Wenn möglich, sollte ausserdem auf eine Säurereinigung verzichtet werden und dort wo dies nicht möglich ist, sollte die Beizezeit so kurz wie möglich gehalten werden. Die Beize sollte immer Inhibitoren beinhalten. In Fällen, bei denen Verbindungselemente von hoher Festigkeit nötig sind, bei deren Herstellung die Entstehung von Wasserstoff und dessen Absorption durch das Verbindungselement nicht völlig ausgeschlossen werden können, ist es von fundamentaler Wichtigkeit, das Risiko zu minimieren, indem eine anschließende Wärmebehandlung mit dem Namen „Wasserstoffarmglühen“ durchgeführt wird.

Laut ISO 4042 liegt die Temperatur dieses Prozesses bei 200°C bis 230°C und seine Dauer bei zwei bis 24 Stunden. Die Teile müssen innerhalb von vier Stunden nach ihrer Galvanisierung gebrannt werden, besser noch innerhalb von einer Stunde, da die Wasserstoffkonzentration unmittelbar nach der Säurereinigung und Galvanisierung direkt unter der Stahloberfläche noch sehr hoch ist. Es ist hierbei wichtig zu erwähnen, dass die Beibehaltung der jeweiligen Temperaturen von der Kerntemperatur des Verbindungselements abhängt. Geringe Resultate erzielen können.

Vor allem bei Verbindungselementen mit Restspannung ist die Zeit bis zur Wärmebehandlung sehr wichtig, da Restspannungen in den Verbindungselementen dazu führen, dass der nah unter der Oberfläche befindliche Wasserstoff sich zu den unter Spannung stehenden Regionen absondert, die von Oberflächendefekten, Einschlüssen und Verlagerungen betroffen sind, was wiederum möglicherweise zu Wasserstoffversprödung führen kann.

Der Zweck der Wärmebehandlung besteht darin, so viel Wasserstoff, wie möglich auszutreiben und den Rest durch das gesamte Verbindungselement hindurch zu verteilen. Dadurch verringert sich die Menge beweglichen Wasserstoffs, der Versprödung verursacht. Studien haben gezeigt, dass die Dauer der Wärmebehandlung von entscheidender Bedeutung ist – je näher sie bei 24 Stunden liegt, umso besser. Wärmebehandlungen unter 5-6 Stunden haben dabei hingegen nur sehr geringe Resultate erzielen können.

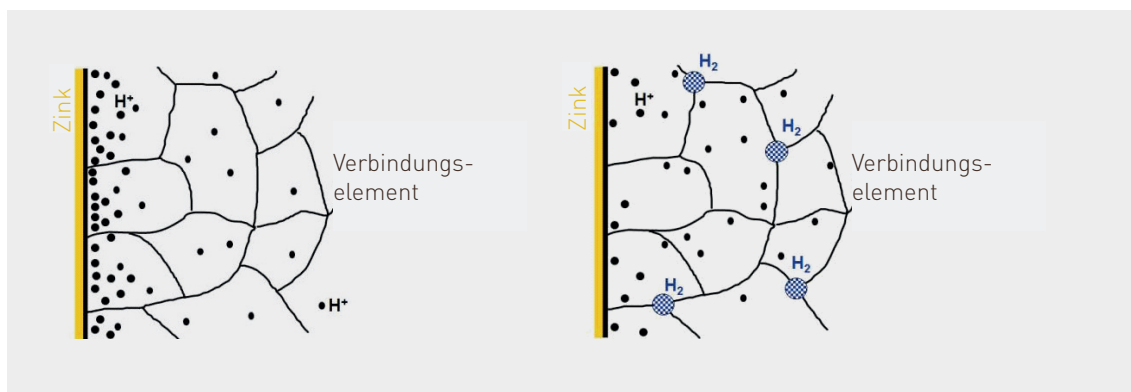


Abb. 4: Wasserstoffverteilung vor (links) und nach (rechts) der Wärmebehandlung

WASSERSTOFFVERSPRÜDUNG

Vorgehen zum Untersuchen von Verbindungselementen

Wenn es zu Defekten durch Versprödung kommt, so sind nur sehr selten alle Verbindungselemente einer einzigen Charge betroffen. Tatsächlich weist nur ein sehr geringer Anteil an Verbindungselementen Versprödungen auf, wenn sie Zugbelastungen ausgesetzt werden. Eine Inspektion ist natürlich möglich, aber auch eine hohe Anzahl an Tests kann betroffene Elemente unter Umständen nicht identifizieren, selbst wenn die Testmethode selbst höchst effizient ist.

Die Inspektion von Verbindungselementen wird von der Norm ISO 15330, „Verbindungselemente - Verspannungsversuch zur Entdeckung von Wasserstoffversprödung - Verfahren mit parallelen Auflageflächen“, definiert. Während dieses Versuchs werden die Verbindungselemente Zugspannungen bis zur Streckgrenze bzw. dem Bruchdrehmoment ausgesetzt. Die Belastung bzw. Spannung wird über mindestens 48 Stunden aufrechterhalten. Es ist für den Versuch unerlässlich, die Verbindungselemente konstant Zugspannungen auszusetzen und das Setzen auf ein Minimum zu beschränken. Nach 24 Stunden werden die Verbindungselemente nachgespannt und gleichzeitig wird überprüft, ob es zu Defekten aufgrund von Wasserstoffversprödung gekommen ist.

Wenn alle Verbindungselemente einer Charge den Versuch bestanden haben, ohne zu brechen oder sichtbare Risse aufzuweisen, kann die Charge freigegeben werden. Es ist jedoch wichtig zu wissen, dass solche Versuche für Zwischenprüfungen während der Herstellung gedacht sind, da sie dort innerhalb von wenigen Stunden nach den Prozessen durchgeführt werden können, bei denen es zur

Entstehung von Wasserstoff kommt. Wie bereits zuvor beschrieben, ist die Kürze der Zeitspanne zwischen dem Eindringen von Wasserstoff bis zur Durchführung von Abhilfemassnahmen kritisch für die Effizienz derselben. Das Gleiche gilt für die Effizienz von Wasserstoffversprödungsversuchen. Für die finale Abnahme von Verbindungselementen bleibt die in der Norm ISO 15330 beschriebene Prüfmethode auch weiterhin die beste verfügbare Option. Dennoch sollte darauf hingewiesen werden, dass die Chancen, dabei potenzielle Defekte zu erkennen, relativ gering sind.



Wenn Sie weitere Unterstützung benötigen oder spezielle Fragen zur Wasserstoffversprödung haben, besuchen Sie bitte unsere Kontaktseite unter www.bossard.com und sprechen Sie mit dem Bossard-Kundendienstmitarbeiter.