

Betrachtungen zur Wasserstoffversprödung

Wasserstoffversprödung ist nach wie vor ein grosses Thema im Fachbereich der Verbindungstechnik. Es wird vielseitig diskutiert, vom Einkauf über den Verkauf bis hin zum Kunden. Doch nur wenige wissen wirklich was dahintersteckt. Viele Händler von Verbindungselementen geben auf ihren Verkaufsplattformen bei bestimmten Artikeln den Hinweis «Achtung: Gefahr von Wasserstoffversprödung» oder Ähnliches. Was es damit auf sich hat und vor allem was dies für den Endverbraucher im schlimmsten Fall bedeuten kann, soll im folgenden Fachbeitrag erläutert werden.

Versagen eines Bauteiles durch Wasserstoffversprödung

Unter dem Begriff Wasserstoffversprödung (genauer: wasserstoffinduzierte Rissbildung oder wasserstoffinduzierter Sprödbruch) versteht man eine Werkstoffschädigung, die als Folge der Diffusion von atomarem Wasserstoff in den Werkstoff auftreten kann. Dabei wird nach der Herkunft des Wasserstoffes zwischen interner, fertigungsbedingter Wasserstoffversprödung (IHE, en: internal hydrogen embrittlement) sowie externer, umgebungsbedingter Wasserstoffversprödung (EHE, en: external hydrogen embrittlement) unterschieden. IHE entsteht somit hauptsächlich durch elektrochemische Oberflächenbehandlungen wie dem sauren Beizen, das dem Oberflächenreinigungsprozess dient sowie durch die galvanische Metallabscheidung wie Zink, Zink-Nickel oder Zink-Eisen. EHE entsteht meist aufgrund von Oberflächenkorrosion, bei der als Nebenprodukt Wasserstoff erzeugt wird, welcher wiederum in das Werkstoffgefüge diffundieren kann. Anfällig auf IHE und EHE sind Stahl von hoher Festigkeit sowie auch Aluminiumlegierungen und Titan. Es ist zu erwähnen, dass die Menge an Wasserstoff, welche die Verbindungselemente beim galvanischen Prozess aufnehmen, von zahlreichen Faktoren wie Beschichtungsdauer, Gestell- oder Trommelverfahren oder Stromdichte abhängen. Zudem sind Zink-Nickel-Überzüge bzgl. IHE wesentlich unkritischer als zum Beispiel reine Zinküberzüge, da Zink-Nickel für den effundierenden Wasserstoff eine wesentlich durchlässigere Schicht darstellt.

Für das Versagen eines Bauteiles durch Wasserstoffversprödung müssen immer folgende drei Bedingungen gleichzeitig vorliegen (siehe Abbildung a):

- Anfälliger Werkstoffzustand hohe Zugfestigkeit oder Härte
- Zugspannung
- Atomarer Wasserstoff

Nur wenn diese drei Bedingungen in ausreichendem Mass vorliegen, kann es zu einer Rissentstehung und infolge darauf zu einem Risswachstum und schlussendlich zu einem verzögerten Sprödbruch kommen. Entscheidend dabei ist, dass ein IHE-Versagen immer zeitverzögert eintritt, also nie direkt bei der Montage, sondern meist einige Stunden danach. Aktuellste Untersuchungen zeigen, dass ein Versagen aufgrund IHE meist innerhalb von 72 Stunden nach der Montage auftritt. Zudem können Verbindungselemente auch dann brechen, wenn sie weit unterhalb ihrer zulässigen Belastungsgrenze beansprucht werden.

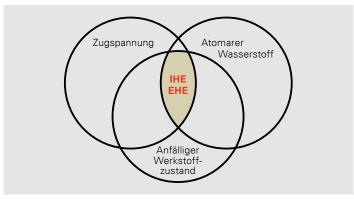


Abbildung a: Bedingungen für das Versagen durch IHE/EHE

Der durch die elektrochemischen Prozesse entstehende Wasserstoff kann tief in das Gefüge diffundieren. Dabei sammeln sich die Wasserstoffatome in Regionen mit den energetisch begünstigten Stellen wie besonders hoher Zugspannung oder Gitterbaufehlern an. Dadurch erhöht sich mit der Zeit in diesen Bereichen die Wasserstoffkonzentration, was mit einer Schwächung dieser Gefügebereiche verbunden ist. Ist die kritische Kombination aus Spannung und Konzentration des Wasserstoffes erreicht, kommt es zum Bruch. Hauptmerkmale eines Bruches infolge von IHE sind interkristallines Bruchverhalten, aufklaffende Korngrenzen und sogenannte «Krähenfüsse» an den Kornflächen.



Ein Beispiel aus der Praxis

Folgende Abbildungen b-f zeigen die Bruchflächen galvanisch verzinkter sowie blau passivierter M2.5×10 12.9 Schrauben. Die Verbindungselemente sind aufgrund IHE ca. 48 Stunden nach der Montage direkt unter dem Schraubenkopf gebrochen. Die Untersuchung wurde im hauseigenen Labor von SFS durchgeführt.

Überwiegend Sprödbruch

Duktiler Restgewaltbruch

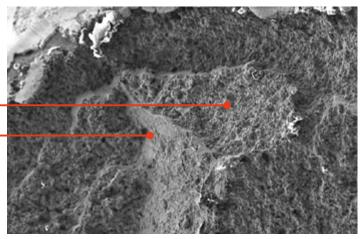


Abbildung d: Unterschiedliche Bruchflächen



Abbildung b: Bruch unter Kopf, Übersicht

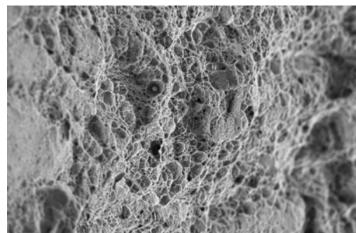


Abbildung e: duktiler Restgewaltbruch – Zugwaben

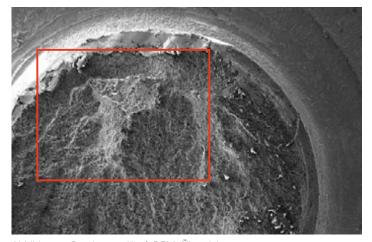


Abbildung c: Bruch unter Kopf, REM, Übersicht

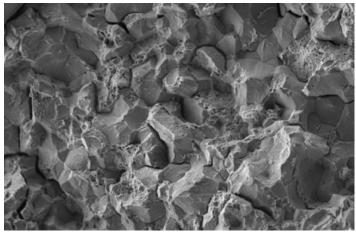


Abbildung f: überwiegend Sprödbruch



Massnahmen gegen Wasserstoffversprödung

Eine einfache und effektive Massnahme zur Verhinderung von Wasserstoffversprödung ist die Vermeidung von Säurereinigung, indem man Verkrustungen, Rost und andere Oxidschichten alkalisch oder mechanisch reinigt. Ist dies wirtschaftlich nicht rentabel, sollte die Beize immer Inhibitoren enthalten. Eine zweite wesentliche Massnahme ist der Verzicht auf das galvanische Verzinken und stattdessen auf Zinklamellen-Beschichtungen oder mechanische Verzinkungen zu wechseln. Lassen sich diese Massnahmen nicht realisieren, so kommt bei gefährdeten Werkstoffen das sogenannte Tempern zum Einsatz. Als Tempern bezeichnet man eine Temperatur- und zeitgesteuerte Wärmebehandlung mit dem Zweck, den in das Gefüge eingedrungenen Wasserstoff wieder aus dem Gefüge herauszubringen – dies wird im Gegensatz zur Diffusion als Effusion bezeichnet.

Die Wirksamkeit des Temperns hängt ab von der Temperatur, Zeitdauer sowie der Dicke und Durchlässigkeit des Überzuges. Entgegen früheren Empfehlungen, etwa 4 Stunden bei 190°C zu tempern, werden heute mindestens 8 bis 10 Stunden Temperdauer bei einer Temperatur von 190°C bis 220°C empfohlen. Zudem gilt es zu beachten, dass die beim Tempern verwendete Temperatur die ursprüngliche Anlasstemperatur der Verbindungselemente nicht überschreitet sowie auch die Leistungsfähigkeit des Überzuges hinsichtlich Korrosionsschutz, Reibwertfenster usw. nicht beeinträchtigt wird.

Wesentlich für ein erfolgreiches Tempern ist auch der Zeitfaktor, welcher zwischen dem galvanischen Beschichten und dem Beginn des Temperns liegt. Umso kürzer dieses Zeitfenster ist, umso weniger hat der Wasserstoff Zeit in das Gefüge einzudringen. Aktuelle Empfehlungen geben ein Zeitfenster von maximal 4 Stunden an. Viele Oberflächenbeschichter haben jedoch interne Vorgaben von lediglich einer Stunde. Auch haben – wie bereits oben geschrieben - die Durchlässigkeit der galvanischen Metallabscheidung sowie die Härte einen Einfluss auf die notwendige Temperdauer. In der DIN EN ISO 19598 wird bei einer Zugfestigkeit des Werkstoffes von 2000 N/mm² beispielsweise eine Temperdauer von 24 Stunden angegeben.

Gefährdete Festigkeitsklassen/Härteklassen bei Verbindungselementen

Die DIN EN ISO 4042 macht klare Angaben, ab welcher Härte bzw. Festigkeitsklasse Verbindungselemente anfällig sind auf Wasserstoffversprödung. Lange Zeit war ein Härtewert von 320 HV die Schwelle dafür, ab wann Versprödungsgefahr besteht. Neueste Studien zeigen jedoch, dass eine Gefahr für IHE ab einer Härte von 360 HV besteht und erst ab diesem Härtewert ergänzende Prozessverifizierungen und/oder Tempern notwendig werden. Bei Verbindungselementen mit Härtewerten von mindestens 360 HV bis zu 390 HV ist beispielsweise kein Tempern notwendig, sofern eine ergänzende Prozessverifizierung und/oder Produktprüfung in Bezug auf IHE durchgeführt wird. Verbindungselemente mit über 390 HV müssen zusätzlich noch getempert werden.

Für Verbindungselemente nach ISO 898-1, ISO 898-2 und ISO 898-3 sowie den einsatzgehärteten und angelassenen Schrauben, wie Blechschrauben, selbstfurchende Schrauben und Bohrschrauben macht die ISO 4042 ebenfalls konkrete Vorgaben bzgl. Prozessverifizierungen, Produktprüfungen sowie auch einem notwendigen/nicht notwendigen Tempern. So müssen beispielsweise Schrauben der FK 12.9 zwingend getempert werden, eine Ausnahme kann nach Vereinbarung zwischen Lieferant und Kunde die alkalische Zink-Nickel-Abscheidung darstellen, wenn der Nickelgehalt im Bereich von 12% bis 16% liegt. Einsatzgehärtete und angelassene Schrauben müssen - mit Ausnahme von Blechschrauben und Schrauben für weiche Werkstoffe – ab einer Kernhärte >370 HV Prozessverifizierungen und Produktprüfungen hinsichtlich IHE unterzogen sowie auch getempert werden. Auf vollständige Angaben wird an dieser Stelle aufgrund zu umfangreicher Details verzichtet und stattdessen auf die Norm ISO 4042:2018-11 verwiesen.

Mögliche Prüfverfahren zur Entdeckung von Wasserstoffversprödung

Das gängigste Prüfverfahren zur Erkennung von Wasserstoffversprödung ist der Verspannungstest nach DIN EN ISO 15330. Bei diesem Versuch werden die Verbindungselemente bis zur Streckgrenze bzw. dem Bruchdrehmoment belastet. Dieser Zustand ist mindestens 48 Stunden zu halten, wobei nach 24 Stunden aufgrund Setzerscheinungen nachgespannt werden muss. Gleichzeitig wird dabei auch überprüft, ob es zu Brüchen aufgrund Versprödung gekommen ist. Weitere genormte Prüfverfahren sind in der DIN 50969-2, NASM 1312-2 und ASTM F606 / F606M beschrieben.

Zusammenfassung

Das Phänomen Wasserstoffversprödung ist mittlerweile sehr gut erforscht und es liegen umfangreiche Studien vor, in denen Empfehlungen gegeben werden, wie Wasserstoffversprödung bereits beim Herstellprozess vermieden werden kann. Ist eine Versprödung im Herstellprozess nicht auszuschliessen, so kann diese durch einen definierten Wärmebehandlungsprozess, dem Tempern, zu einem Grossteil rückgängig gemacht werden. Zahlreiche Untersuchungen von Werkstoffingenieuren und Fachexperten auf dem Gebiet der Wasserstoffversprödung zeigen ganz klar, dass bei korrekter Vorbehandlung, Beschichtung sowie richtig abgestimmtem Temperprozess auch bei hochfesten Verbindungselementen wie 12.9 Schrauben nach ISO 898-1 eine IHE-Versprödung nahezu ausgeschlossen werden kann. Allerdings gibt es dafür nach wie vor keine 100% Garantie. Somit sind hochfeste Bauteile, welche sicherheitsrelevante Funktionen erfüllen müssen, meist Zinklamellen beschichtet, feuerverzinkt oder mechanisch verzinkt, da bei diesen Beschichtungsverfahren kein Wasserstoff entsteht und eine Versprödung somit ausgeschlossen werden kann. Um jegliche Korrosionseinflüsse zu vermeiden, müssen für den Aussenbereich rostfreie Befestiger eingesetzt werden.



Weitere Informationen:

Ing. Konstantin Matt, M.Sc.
Technische Beratung Maschinen- und Stahlbau konstantin.matt@sfs.ch
T +41 71 727 65 44

SFS unimarket AG Befestigungstechnik Rosenbergsaustrasse 4 9435 Heerbrugg