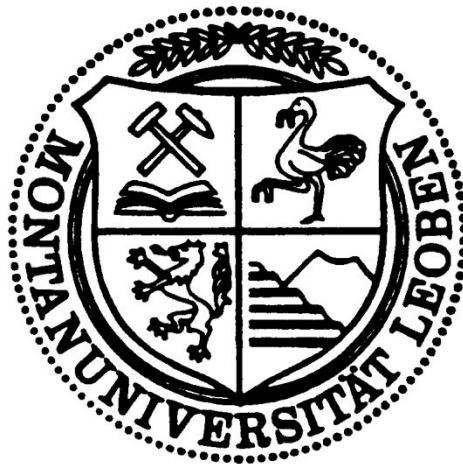


Montanuniversität Leoben

Dissertation

Wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion an Blechen aus hochfesten Dual- und Komplexphasenstählen



*An der Montanuniversität Leoben eingereichte
Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der montanistischen Wissenschaften
von*

Mag. rer. nat. Roland Scharf

Hauptbetreuer:
Mitbetreuer:

Prof. Dr. Gregor Mori
Prof. Dr. Johannes Schenk

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in Zusammenarbeit des Departments für Allgemeine, Analytische und Physikalische der Montanuniversität Leoben mit der Voestalpine Stahl Linz GmbH und dem Kompetenzzentrum für elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH – CEST durchgeführt.

Für das Zustandekommen dieser Arbeit und der mir gebotenen Möglichkeit, dieses interessante Thema zu bearbeiten, gilt mein Dank Dr. Karl-Heinz Stellnberger, Dipl.-Ing. Josef Fader, Dr. Andreas Muhr und Prof. Dr. Gregor Mori. Für das Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme der Mitbetreuung seitens der Montanuniversität Leoben möchte ich mich bei Prof. Johannes Schenk herzlich bedanken.

Prof. Dr. Gregor Mori möchte ich herzlich für die gute Betreuung danken. Vielen Dank für die gemeinsamen Diskussionen und Deine Hilfestellungen, lieber Gregor. Besonders hervorheben möchte ich die mir gebotene Möglichkeit an Tagungen teilzunehmen. Der gesamten Arbeitsgruppe des Lehrstuhles für Allgemeine und Analytische Chemie in Leoben ein herzliches Dankeschön für die schönen Erinnerungen, die ich aus dieser Zeit mitnehme.

Stellvertretend für die gesamte Forschungsgruppe der *elektrolytischen Verzinkung und pressgehärtete Stähle* unter Leitung von Dipl.-Ing. Josef Faderl der Voestalpine Stahl Linz GmbH möchte ich insbesondere Dr. Andreas Muhr für die gute Zusammenarbeit und Betreuung in Linz danken. Ein herzliches Dankeschön für Deine Unterstützung und dass ich bei Dir immer eine offene Türe vorgefunden habe, lieber Andreas.

Bedanken möchte ich mich bei der gesamten Forschungsgruppe auf dem Gebiet der Korrosion unter Leitung von Dr. Karl-Heinz Stellnberger für das Interesse an dieser Arbeit und die Einführung in die Benützung der Messgeräte im „Korrosionslabor“. Ein herzliches Dankeschön gilt Thomas Hofmeister und Michaela Altenhofer vom „Saugerlabor“ der

metallografischen Prüfstelle der Voestalpine Stahl Linz GmbH für die schöne gemeinsame Zeit und Diskussionen.

Dipl.-Ing. Klemens Mraczek, Dr. Johannes Rehl und Dr. Florian Zwettler möchte ich für die interessanten Diskussionen auf dem Gebiete der Wasserstoffversprödung von Herzen bedanken. Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. Patrick Larour für die großartige und perfekte Unterstützung auf dem Gebiet der Bruchmechanik, sowie Franz Leomann für die Durchführung der mechanischen Prüfungen und interessanten Diskussionen.

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Dezember 2017

Mag. rer. nat. Roland Scharf

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG.....	i
Abkürzungsverzeichnis	iv
Kurzfassung.....	vii
Abstract	ix
1. Einleitung.....	1
2. Literaturlauswertung	3
2.1 <i>Höchstfeste Mehrphasenstähle für die Automobilindustrie</i>	3
2.1.1 Dualphasenstähle	5
2.1.2 Komplexphasenstähle	6
2.2 <i>Wasserstoff im Stahl</i>	7
2.2.1 Aufnahme von Wasserstoff.....	7
2.2.2 Diffusion und Fallen	12
2.2.3 Schädigungsmodelle	16
2.2.4 Literaturlauswertung zur Spannungsrissskorrosion beladener Zugproben...	23
2.3 <i>Verknüpfung mechanischer Versuche mit der Anfälligkeit gegen Wasserstoff.....</i>	35
2.3.1 Literaturlauswertung zur Verknüpfung der Bruchzähigkeit und der Wasserstoffsensitivität	35
2.3.2 Zugversuch.....	38
2.3.3 Lochaufweitungsversuch	40
2.3.4 Schwertbiegeversuch	41
2.3.5 Stanzversuch	42
2.4 <i>Vorschädigung von Zugproben durch Herstellungsprozesse</i>	44

3.	Praktische Versuche	47
3.1	<i>Werkstoffe.....</i>	47
3.1.1	Großtechnisch hergestellte Lochzugproben.....	49
3.1.2	Laborverzinkte Lochzugproben.....	50
3.2	<i>Beschichtungsarten.....</i>	52
3.3	<i>Spannungsrisskorrosionstest</i>	56
3.3.1	Versuchsaufbau.....	56
3.3.2	Zugproben.....	60
3.3.3	Versuchsdurchführung und Testresultat	62
3.3.4	Festgelegte Kriterien zur Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität und Prüfmethodenevaluierung.....	64
3.4	<i>Rein elektrochemische Versuche.....</i>	66
3.5	<i>Rein mechanische Versuche.....</i>	68
3.5.1	Zugversuche.....	68
3.5.2	Lochaufweitungsversuche.....	69
3.5.3	Schwertbiegeversuche (3-Punkt Biegeversuche nach VDA238-100)	69
3.5.4	Stanzversuche	69
3.5.5	Härteprüfungen	69
3.6	<i>Wasserstoffanalysen.....</i>	70
4.	Ergebnisse.....	73
4.1	<i>Einfluss der Kantenbearbeitung.....</i>	73
4.1.1	Spannungsrisskorrosionsergebnisse von Lochzugproben mit unterschiedlicher Kantenbearbeitung	73
4.1.2	Härteprüfungen an gestanzten und laserbeschnittenen Kanten.....	78
4.1.3	Mikrorisse in Schnittflächennähe von gestanzten und lasergeschnittenen Kanten.....	79
4.2	<i>Einfluss des Werkstoffes</i>	82
4.2.1	Spannungsrisskorrosionsergebnisse von elektrolytisch verzinkten DP-1200, DP-1000 und CP-1200 Proben	82
4.2.2	Ermittlung der Bruchzähigkeit der geprüften Werkstoffe	83

4.3	<i>Einfluss der Beschichtung</i>	88
4.3.1	Probenmaterial aus großtechnisch hergestellten DP1000.....	88
4.3.2	Probenmaterial aus laborverzinktem DP1000.....	93
4.3.3	Kurzschlussexperimente	96
4.3.4	Wasserstoffanalytik	100
4.4	<i>Einfluss der Prüfbedingungen</i>	103
4.4.1	Prüfresultate der aufgestellten Versuchsmatrix	104
4.4.2	pH-Wert und Korrosionsrate im Spannungsrisskorrosionstest	108
5.	Diskussion	111
5.1	<i>Über die Kantenbearbeitung</i>	111
5.2	<i>Über den Einfluss des Werkstoffes</i>	116
5.3	<i>Über die Art und Zusammensetzung der Beschichtung</i>	122
5.4	<i>Über die Prüfbedingungen</i>	132
6.	Zusammenfassung	139
7.	Literaturverzeichnis	143

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

a_i	Aktivität eines Ions in Lösung
A_0	Querschnittsfläche einer Zugprobe
A_{80}	Bruchdehnung bei einer Messlänge von 80 mm
A	Bruchdehnung (gültig für jede Messlänge im Zugversuch)
A_{Bruch}	Bruchfläche einer gezogenen Zugprobe
a_c	Risslänge
A_g	Gleichmaßdehnung
AIDE	Adsorption Induced Dislocation Emission
CERT	constant extension rate test
c_i	Konzentration des Ions i
CLT	constant load test
CTOD	crack tip opening displacement
d	Probendicke
D	Diffusionskoeffizient
d	Lochdurchmesser nach Aufweitung im HET
d_0	ursprünglicher Lochdurchmesser
E	Elektrodenpotential
E^0	Standardelektrodenpotential
F	Faradaykonstante (96485 C mol^{-1})
fpz	fracture process zone
HAR	“Hydrogen Absorption Reaction”
HAZ	heat affected zone
H_D	diffusibler Wasserstoffgehalt
HEDE	Hydrogen Enhanced Decohesion

Abkürzungsverzeichnis

HELP	Hydrogen Enhanced Localised Plasticity
HER	“Hydrogen Evolution Reaction”
HET	Lochaufweitungsversuch („hole expansion test“)
j	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
j_D	Stromdichte resultierend aus einer elektrochemischen Reaktion, deren Geschwindigkeit durch den Elektronentransfer bestimmt wird.
K_{IC}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
R	Gaskonstante ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
Re	Reynoldszahl
R_m	Zugfestigkeit
$R_{p0.2}$	Dehngrenze (mit 0,2 % Restverformung)
R_b	Bruchspannung
SAZ	shear affected zone
S_c	nominale, kritische Spannungsbelastung
SSRT	slow strain rate test
T	Temperatur
t	Blechdicke einer gezogenen Zugprobe der Bruchfläche
t_0	Blechdicke
t_b	Durchbruchzeit im Permeationsexperiment
t_{lag}	Time-Lag – 63 % der Zeit bis zur Ausbildung eines konstanten Konzentrationsgradienten im Permeationsexperiment
u_i	Ionenbeweglichkeit durch ein elektrisches Feld des Ions i
V_H	partielles Molvolumen von Wasserstoff
V_{SHE}	elektrochemisches Potential in Bezug auf die Wasserstoffelektrode (Standard Hydrogen Electrode)
z	Elektronenübertrag einer chemischen Reaktion
Z	schmelztauchverzinkte Schicht (0.5 ω% Al zulegiert)
ZE	elektrolytisch abgeschiedenes Zink

Abkürzungsverzeichnis

ZF	schmelztauchverzinkte Schicht, welche anschließend wärmebehandelt wurde. Es bilden sich Zink-Eisen-Phasen aus.
ZM	schmelztauchverzinkte Schicht, mit 2 ω % Al und 2 ω % Mg zulegiert.
α	Durchtrittsfaktor (zur Beschreibung der Aktivität des Elektronendurchtritts)
α_{\max}	kritischer Biegewinkel
$\alpha_{\text{ox}}, \alpha_{\text{red}}$	Aktivität einer Spezies (reduziertes oder oxidiertes Ion)
γ	technische Scherdehnung
ε	wahre Dehnung (z.B. Scherdehnung)
$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$	wahre Scherdehnung entlang der Dehnungstensoren
$\varepsilon_{\text{Mises}}$	Vergleichsdehnung nach Mises
$\varepsilon_{\text{eq,H}}$	Hencky Vergleichsdehnung (equivalent strain)
η	Überspannung
η	dynamische Viskosität [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
λ	relative Lochaufweitung
ρ	Umformgrad
σ	mechanische Spannung, Spannungsbelastung
θ	Winkel gekrümmter Körner nach dem Stanzvorgang zur ursprünglichen Lage.
θ_{H}	Bedeckungsgrad für adsorbierten Wasserstoff
σ_{h}	hydrostatische Spannung
σ_{k}	Kerbzugspannung
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrage
\vec{v}	Strömungsfeld

KURZFASSUNG

In der Stahlindustrie werden Bauteile aus hochfesten Mehrphasenstählen für die Automobilindustrie mit metallischen Korrosionsschutzschichten überzogen. Steigende Anforderungen das Gewicht von Bauteilen zu senken führt zum Einsatz von Mehrphasenstählen mit Zugfestigkeiten bis zu 1200 MPa. Der Werkstoff als auch die Beschichtungsart, beeinflussen die Gefahr wasserstoffinduzierter Rissbildung zusätzlich zu den korrosiven Bedingungen. Die unterschiedlichen Einflussgrößen zu charakterisieren, stand im Zentrum dieser Arbeit. Als bevorzugte Testmethode wurden gekerbte Zugproben statisch belastet und simultan unter korrosiven Bedingungen mit Wasserstoff beladen. Ohne korrosive in-situ Beladung trat unter keinen Prüfbedingungen eine Rissinitiierung auf.

Die Haupteinflussgrößen auf die Wasserstoffsensitivität waren: Die Bruchzähigkeit von Komplexphasen und Dualphasenstählen, die Korrosions- und Elektrolytbedingungen sowie die Probengeometrie und eingebrachte Materialschädigungen. Nicht vorrangig die Zugfestigkeit, sondern viel mehr die Bruchzähigkeit des Stahlgefüges konnte als wichtigste Einflussgröße seitens des Werkstoffes charakterisiert werden. Die ausschlaggebende lokale Duktilität konnte mit Resultaten aus zeitlich wenig aufwendigen Prüfmethode (Zugversuch, Biegeversuch, Lochaufweitungstest) korreliert werden.

Die Probenherstellungsarten Stanzen, Laserbeschnitt und Fräsen zeigten eine außerordentlich starke Beeinflussung der Wasserstoffsensitivität. Die damit verbundenen Einflussgrößen Mikrorisse, Schädigungen durch Kaltverfestigung und Gefügeumwandlungen durch die Wärmebehandlung aufgrund des Laserbeschnitts werden diskutiert.

Die Wasserstoffabsorptionsrate wurde durch variieren des pH-Wertes, des Elektrolytvolumens und der Elektrolytkonvektionsstärke untersucht. Wurden verzinkte Proben mit freier Stahlschnittfläche untersucht, so bestimmte ausschließlich die

Zinkauflösegeschwindigkeit die Wasserstoffabsorptionsrate in den Stahl ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ und $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ bzw. 2H_{ab}). Bei blanken Proben bestimmt die Eigenkorrosionsrate den Wasserstoffeintrag. Im Allgemeinen führte ein niedriger pH-Wert, starke Konvektion und ein großes Elektrolytvolumen zu einer Verminderung der Wasserstoffsensitivität. Unter bestimmten Prüfbedingungen traten hierbei jedoch Ausnahmen zu diesen allgemeinen Aussagen auf. Bei zu rascher Veränderung des eingesetzten Korrosionsmediums (pH-Verlauf) oder auftretenden Oberflächenphänomenen wie Passivierungseffekte konnten die Einflussgrößen des zu Prüfbeginns vorliegenden Korrosionsmediums verstärken oder fast gänzlich unterbinden. Die Effekte einer Veränderung des Korrosionsmediums mit der Prüfdauer werden diskutiert.

ABSTRACT

Zinc coated steel sheets for corrosive protection are commonly used in the automotive industry. Increasing need of weight reduction pushes the substitution of components made of conventional carbon steels by Advanced High Strength Steel grades. These are multiphase grades with an ultimate tensile stress level above 1200 MPa. Corrosion protection layers as well as the microstructure affect the aim of this work to predict the chance of hydrogen induced stress corrosion cracking. The preferred method of choice has been constant load tests, using notched tensile specimens and adjusting in-situ corrosive hydrogen charging. Crack initiation indicates the uptake of a critical hydrogen concentration.

Parameters influencing the hydrogen susceptibility are fracture toughness, corrosion and electrolyte conditions, specimen geometry and implemented material defects at the crack initiating region. The fracture toughness of complex and dual phase steel grades was quantitatively characterized by mechanical tests and compared with the results from hydrogen sensitivity testing (constant load test).

Flat steel sheet specimen preparation methods showed a strong effect on the hydrogen sensitivity of the specimens. Introduced microcracks, work hardening or phase transformation by laser cutting, punching or milling are discussed in respect to crack initiation at the cut edge by hydrogen.

The hydrogen absorption rate as function of electrolyte volume, electrolyte pH and electrolyte convection of bare and zinc coated specimens was characterized. By use of zinc coated specimens only the zinc dissolution rate determines the hydrogen absorption rate on the bare steel surface of the cut edge ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ und $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ or 2H_{ab}). This adsorption rate is influenced by the initial electrolyte pH at test start, convection and the electrolyte volume. Under most test conditions a low pH, high convection and a huge electrolyte volume lowered the resistance to hydrogen embrittlement resistance. Exceptions are discussed. Passivation due to quick electrolyte change in near surface areas

as a result of the corrosion reactions or passivation of the steel surface due to high pH-values and strong convection can cause such exceptions.

1. EINLEITUNG

WASSERSTOFF IM STAHL VON MEHRPHASIGEN C–STÄHLEN

Mit fortschreitenden Festigkeitsansprüchen der eingesetzten Stahlgüten im Automobilbau nimmt auch die Gefahr von wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion zu. Dieses Phänomen bringt die Notwendigkeit einer besonders genauen Kenntnis des Sachverhaltes und der Gefahrenabschätzung mit sich. Eine optisch erkennbare korrosive Beschädigung des Materials ist für das Auftreten dieses Phänomens nicht zwingend notwendig und eine vorzeitige Vermeidung kann daher durch optische Begutachtung von Bauteilen oder Werkstücken nicht bewerkstelligt werden. Risse, die nach z.T. unbekanntem Zeitintervall nach einem Korrosionsangriff initiiert werden, werden als *delayed fracture* bezeichnet. Sobald die kritische Wasserstoffkonzentration überschritten ist, beginnen Risse zu wachsen. Oft wird die Zugfestigkeit als Indiz für die Wasserstoffsensitivität von Stahlgüten herangezogen. Messwerte von Pöpperling beziehungsweise Farrell werden dahingehend interpretiert, dass ab einer Zugfestigkeit von 1000 MPa die Anfälligkeit gegen Wasserstoffversprödung stark zunimmt [1] [2] [3]. Bei Mehrphasenstählen ist jedoch, wie in dieser Arbeit gezeigt, vielmehr die Bruchzähigkeit als Indiz für die Anfälligkeit eines Werkstoffes heranzuziehen. In dieser Arbeit werden Faktoren wie die gewählte Prüfmethode, eingebrachte Materialdefekte und Wasserstoffbeladungsbedingungen genauer diskutiert. Stahlgüten, die in der Schrauben- und Federnindustrie eingesetzt werden, werden bereits seit einem längeren Zeitraum auf wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion hin untersucht gegenüber Stahlgüten für die Automobilindustrie [4] [5]. Durch die hier verwendeten sehr hohen Zugfestigkeiten (<2000 MPa) sind die Kohäsionskräfte des Stahlgitters geringer und das Material rissanfälliger. Um einen sicheren Einsatz hinsichtlich des Verhaltens von hochfesten Mehrphasenstählen in der Automobilindustrie zu gewährleisten, stehen eine Reihe von Prüfmethode zur

Charakterisierung des Phänomens der wasserstoffinduzierten Rissbildung zur Verfügung [6]. Um eine Prüfmethode zu entwickeln, müssen alle drei zur Initiierung der wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion nötigen Faktoren gegeben sein. Diese sind:

- Eine interne oder externe mechanische Spannungsbelastung: Diese kann durch eine betriebsbedingte Zugspannung oder Schwingbelastung, Eigenspannungen nach Umformen des Bleches oder auch bei Vorliegen unterschiedlicher Verformungsgeschwindigkeiten des Materials auftreten.
- Eine kritische Wasserstoffkonzentration: Die Wasserstoffaufnahme ist eine Grenzflächenreaktion und kann durch Druckwasserstoff, elektrochemische Beladung mittels Potentiostaten oder durch unterschiedliche Korrosionsreaktionen stattfinden. Im Metallgitter gelöster Wasserstoff kann durch Diffusion zu kritischen Spannungsplätzen wandern und lokal die kritische Konzentration zur Rissinitiierung überschreiten.
- Ein wasserstoffsensitiver Werkstoff: Die chemische Zusammensetzung, die Gefügezusammensetzung (z.B. durch Wärmebehandlung eingestellt) und eingebrachte Materialschädigungen beeinflussen die Wasserstoffsensitivität von Stählen.

2. LITERATURAUSWERTUNG

2.1 Höchstfeste Mehrphasenstähle für die Automobilindustrie

Stahl besitzt, je nach Herstellungsart, vielfältige mechanische Eigenschaften. Je nach Anwendungsgebiet werden unterschiedliche Legierungskonzepte, Glühbehandlungen und Walzparameter eingesetzt. Für Karosseriebauteile werden Stähle der Eisen-Kohlenstoff-Legierungsgruppe verwendet (Kohlenstoffstähle) mit geringen Gehalten an Legierungselementen. Die resultierenden mechanischen Eigenschaften sind zentral für den Einsatz von Bauteilen. Die Gewichtsreduktion der Automobilkarosserie und einhergehende Treibstoffeinsparung ist die treibende Kraft, um neue, höchstfeste Stähle zu entwickeln. Der Einsatz von dünnen, gewichtsreduzierten Bauteilen wird dadurch ermöglicht. Die Stahlindustrie liefert Lösungen, um das Ziel einer starken Gewichtsreduktion zu erfüllen und hat bereits 1998 in einem internationalen Projekt, bestehend aus 35 Stahlherstellern, ein umfangreiches Entwicklungskonzept entwickelt, das durch Strukturoptimierung und materialoptimierten Bauteilen eine starke Gewichtsreduktion mit sich bringt [7]. Die Sicherheitsanforderungen des Fahrzeuges müssen überdies stets gewährleistet sein und Anforderungen an die Umformbarkeit bei der Herstellung von Bauteilen durch Tief- und Steckziehen sowie die „crash“-Eigenschaften müssen erfüllt werden. Höchstfeste Mehrphasenstähle erfüllen und verbessern diese Anforderungen im Vergleich zu mikrolegierten Stählen. Diese, in den letzten Jahren neu entwickelten Stahlsorten basieren nicht nur auf einer Festigkeitssteigerung durch Mischkristall- bzw. Ausscheidungshärtung, sondern greifen auf eine Gefügehärtung durch eine mehrphasige Gefügestruktur zurück. Je nach eingestellten Gefügeeigenschaften werden die Materialeigenschaften erreicht. Die als Dualphasen- (DP), Komplexphasen- (CP), TRIP- (transformation induced plasticity) und TWIP- (twinning induced plasticity) Stähle bezeichneten Güten werden für unterschiedliche

Bauteile verwendet und in einem unterschiedlichen Volumenanteil im Automobil eingesetzt, Abbildung 2-1. Die Forschungsschwerpunkte zur Weiterentwicklung von höchstfesten, kaltgewalzten Stahlblechen für Automobile sind vielfältig [8]. Auch die Risikoabschätzung und Vermeidung von verzögerter Rissbildung durch im Bauteil gelösten Wasserstoff gehört zu diesen Thematiken [9].

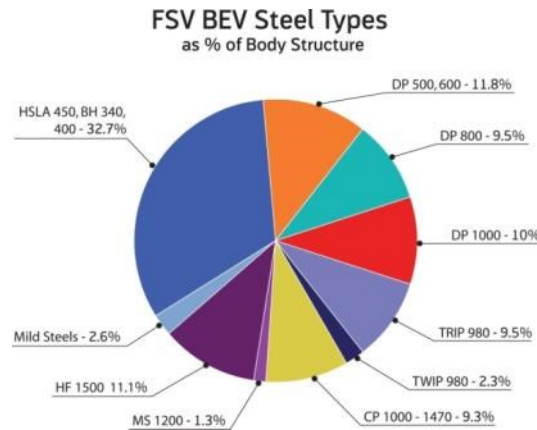


Abbildung 2-1: Beispiel für die unterschiedliche Stahlgütenzusammensetzung einer Automobilkarosserie, FSV und BEV stehen für: „future steel vehicle“ bzw. „battery electric vehicle“ [10].

Die Herstellung unterschiedlicher Phasenanteile im Stahlgefüge wird durch Glühbehandlungskonzepte und Legierungskonzepte realisiert. Während der Glühbehandlung wird das durch Warmwalzen und Kaltwalzen voreingestellte Gefüge im Zweiphasengebiet (Ferrit + Austenit), auf Temperaturen etwas unter dem Austenitbereich, Abbildung 2-2, erwärmt und anschließend definiert abgekühlt. Bei Stählen mit sehr hohen Zugfestigkeiten wird zum Teil auch im Austenitbereich gegläht, um einen größeren Martensitanteil im Endzustand zu erhalten. Martensit besitzt eine besonders hohe Festigkeit. Das Zeit-Temperatur-Umwandlungsverhalten von CP- und DP-Stähle ist in Abbildung 2-3 schematisch dargestellt. Wird die Temperatur des geglähten Materials rasch genug abgekühlt, erfolgt eine Umwandlung des Austenits ausschließlich in Martensit. Je nach Abkühlgeschwindigkeit und Legierungskonzept können auch Perlit- und Bainitphasen (= Zwischenstufengefüge aus Ferrit und Karbiden) im Werkstoff eingestellt werden. Nach der Abkühlung auf Temperaturen unterhalb der Martensitbildungstemperatur wird die Temperatur bei einem definiertem Wert gehalten. Diese Haltephase wird als Überalterungszone bezeichnet, da der Martensit mit fortschreitender Glühdauer

angelassen wird (C-Diffusion in die Umgebung der Martensitkörner) [11]. Hierdurch findet eine Kohlenstoffumverteilung statt. Bei CP-Stählen wird zusätzlich eine Bainitbildung vorgenommen.

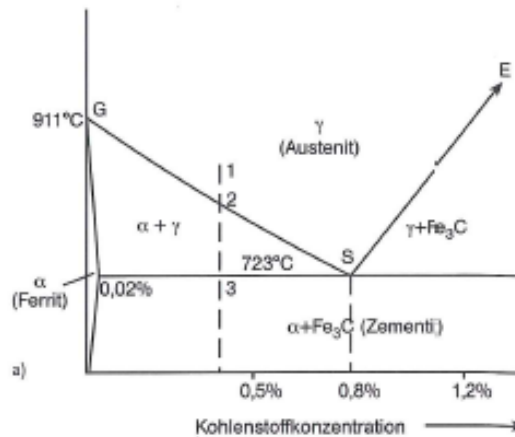


Abbildung 2-2: Ausschnitt aus dem Fe-C-Zustandsdiagramm [12].

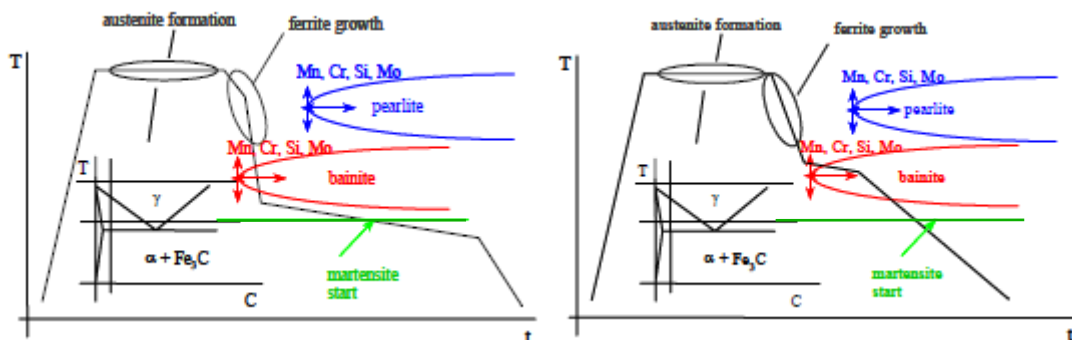


Abbildung 2-3: Glühkurven von DP- und CP-Stahlgüten [13].

a) DP – Dualphasenstahl mit Ferrit- und Martensitkörnern

b) CP – Komplexphasenstahl mit Ferrit-, Martensit-, Bainit- und Perlitkörnern.

2.1.1 Dualphasenstähle

Das Gefüge besteht aus einer ferritischen Matrix mit eingebauten Martensitinseln. Die Härte wird über den Martensitanteil und über Kornfeinung eingestellt. Mit dieser Phasenmischung geht eine hohe Gleichmaß- sowie Gesamtdehnung im Zugversuch einher. Die ferritische Matrix gewährleistet eine hohe plastische Verformung und die hohe Versetzungsdichte im Ferrit ermöglicht einen starken Verfestigungsexponenten. Diese Umformeigenschaften sind bei der Herstellung von Bauteilen hoch geschätzt. Aufgrund des

starken Härteunterschiedes zwischen Martensitinseln und angrenzendem Ferrit ist die crash performance im Vergleich zum Komplexphasenstahl schwächer ausgeprägt. Aufgrund der Volumenänderung durch die Umwandlung von Austenit in Martensit entstehen in den angrenzenden Ferritkörnern Eigenspannungen. Die dort erzeugten beweglichen Versetzungen verbessern die Umformbarkeit bis zu Gleichmaßdehnung [14]. Mit zunehmender Festigkeit des Dualphasenstahls steigt durch einen erhöhten Volumenanteil des Martensits auch die Streckgrenze. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Martensit kaum Verformung aufnimmt und erst, wenn die weiche Phase ausreichend verfestigt ist, sich ebenfalls plastisch verformt [15].

2.1.2 Komplexphasenstähle

Im Vergleich zu Dualphasenstählen besitzen Komplexphasenstähle einen geringeren Ferritanteil. Phasen mit hoher und höchster Härte sind vertreten (Bainit und angelassener Martensit). Metastabiler Martensit bildet durch Temperatureinwirkung zum Teil Eisenkarbid und es erfolgt eine partielle Umwandlung der tetragonalen Gitterstruktur in eine kubische. Dieses Gefüge wird als angelassener Martensit bezeichnet. Die einhergehende Segregation von Kohlenstoff zu Versetzungen führt zu einer Entspannung des Gitters [15] [16]. Da keine stark unterschiedliche Volumenverteilung der Phasen vorliegt, besitzt der Komplexphasenstahl keine Matrix. Der Härteunterschied zwischen den Gefügebestandteilen ist im Vergleich zu Dualphasenstählen deutlich vermindert. Deshalb ist das Gefüge homogener und besitzt eine höhere Fließgrenze und Bruchzähigkeit. Komplexphasenstähle werden im Automobilbau bevorzugt für crashrelevante Bauteile eingesetzt [14]. Die lokale Bruchdehnung und somit auch der Risswiderstand ist im Vergleich zu Dualphasenstählen erhöht [17].

2.2 Wasserstoff im Stahl

2.2.1 Aufnahme von Wasserstoff

Wasserstoff kann aus der wässrigen Phase und der Gasphase in das Material eingebracht werden. In beiden Fällen muss zuerst an der Festkörperoberfläche atomar adsorbierter Wasserstoff vorliegen. Anschließend erfolgt die Abgabe des Elektrons an das Elektronengas des Metalls und die Absorption des Wasserstoffprotons in den Festkörper.

2.2.1.1 Wasserstoffeintrag über die Gasphase

Das H_2 -Molekül ist chemisch im Vergleich zu anderen Gasen sehr inert und besitzt kaum ein Dipolmoment. Die thermodynamische Triebkraft zur Dissoziation ist gering. Damit Wasserstoff über die Gasphase in einer schädigenden Menge aufgenommen werden kann, sind daher hohe Drücke und/oder Temperaturen notwendig. Der Ablauf erfolgt in drei Stufen: Physisorption, Chemisorption und Absorption. Die Physisorption beruht rein auf Van der Waals Anziehungskräften zwischen Gasmolekül und Festkörper, ist vollständig reversibel und verläuft spontan. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der aneinander gereihten Abläufe bis hin zur Absorption ist die Chemisorption des H_2 -Moleküls. Eine kovalente Bindung zwischen Festkörper und Gasmolekül ist nötig. Diese Adsorptionsenergie ist abhängig von der Bindung M-H. Anschließend kommt es zur Dissoziation des H_2 -Moleküls und die abschließende Gleichgewichtsreaktion bestimmt die Absorption in das Kristallgitter.

2.2.1.2 Wasserstoffeintrag über die wässrige Phase

In wässrigen Phasen ist wegen der Selbstdissoziation von Wasser immer eine gewisse Konzentration an Protonen vorhanden, selbst in basischen Laugen. Dadurch stellt sich ein Gleichgewicht zwischen oberflächenadsorbierten Protonen und Protonen in Lösung ein. Das adsorbierte Proton kann chemisch zum Wasserstoffatom reduziert werden. Während der Wasserstoffreduktion können 2 unterschiedliche Reaktionswege eingeschlagen werden. Der Großteil des adsorbierten Wasserstoffes rekombiniert mit Protonen in Lösung oder mit ebenfalls adsorbiertem Wasserstoff zu gasförmigen H_2 -Molekülen. Neben dieser,

als *Hydrogen Evolution Reaction* HER bezeichneten Reaktion, kann auch die Absorption in das Kristallgitter und der Grenzflächendurchtritt des Wasserstoffatoms erfolgen. Diese Reaktion wird als *Hydrogen Absorption Reaction* HAR bezeichnet. Die Abscheidegeschwindigkeit und das Verhältnis von HER und HAR ist somit ausschlaggebend für die Beladeaktivität. Die Beladeaktivität gibt die Aktivität des Wasserstoffes an der Grenzfläche an und bestimmt somit die Maximalkonzentration an erreichbarer Wasserstoffkonzentration im Material. Stellt sich ein Gleichgewicht entsprechend der Beladeaktivität ein, so sind die Absorptionsrate und die Effusionsrate des Wasserstoffes gleich groß. Dieser Beladezustand ist mit einem steady-state Zustand im Permeationsexperiment vergleichbar [30].

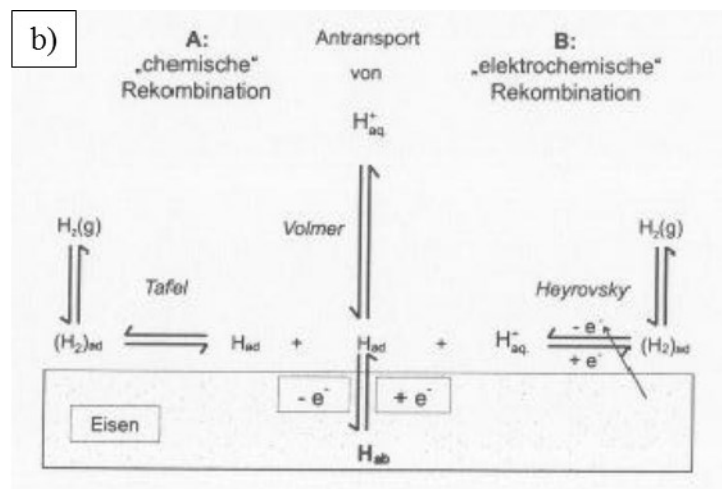
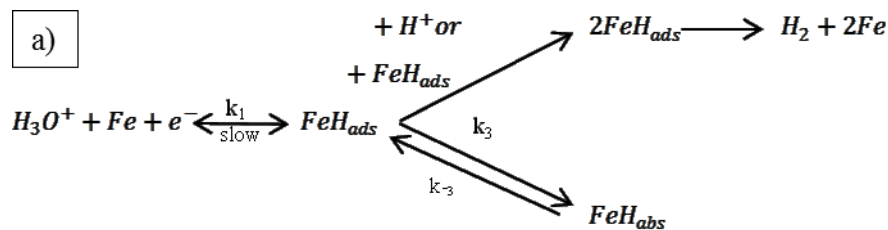


Abbildung 2-4: Elektrochemische Abläufe in Folge der Wasserstoffreduktion.
a) Reaktionsmechanismen der HER und HAR
b) schematische Darstellung der HER und HAR Abläufe [18].

Die Wasserstoffabsorptionsrate ist eine Funktion des Oberflächenbedeckungsgrades θ_H des adsorbierten Wasserstoffes, und der Materialeigenschaften. Die Bindungsenergie des adsorbierten Wasserstoffes zur Metalloberfläche bestimmt die Oberflächenmigration, welche Einfluss auf die Rekombinationsrate zu H₂ hat. Der Absorptionsschritt von Wasserstoff ins Material läuft ausschließlich über adsorbiertem Wasserstoff ab, weswegen

der Bedeckungsgrad ein wichtiger Kennwert ist. Ein Eintrag über andere Spezies kann ausgeschlossen werden [19] [20] [21] [22] [23]. Die Kinetik der Wasserstoffdesorption als weiterer Grenzflächenvorgang, der die Konzentration an adsorbierten Wasserstoff bestimmt, hat ebenso Auswirkung auf die HER und daher auch auf die HAR [23] [24]. Befindet sich die Aktivität des elektrochemischen Systems Metall und Lösung nicht im Gleichgewicht, kommt es zu einer verstärkten oder verminderten Wasserstoffaufnahme. Dies ist zum Beispiel bei sauren Lösungen der Fall (sehr große Protonenaktivität in Lösung, etwa von Relevanz beim Beizprozess von Stahlblechen) oder kann durch Anlegen einer elektrischen Spannung erreicht werden. Zu eruieren, wie viel Prozent des adsorbierten Wasserstoffes durch Rekombination verbraucht werden und wie viel Prozent absorbiert werden, ist trotz modernsten Messmethoden schwierig und komplex. Stromdichte-Potentialkurven geben den Zusammenhang von Aktivität (Potential) und Reaktionskinetik (Strom) wieder. Häufig können daraus über die adsorbierten Ionen der Oberfläche und die nacheinander ablaufenden elektrochemischen Reaktionen Rückschlüsse gezogen werden (Voltammetrie) Pöpperling zeigte 1976 anhand von numerisch simulierten und gemessenen Polarisationsmessungen, sowohl im stationären als auch instationärem Zustand eines elektrochemischen Systems, dass durch diese Messungen nicht auf bestimmte Absorptionsmechanismen oder auf die Größe des für die wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion wichtigen potentialabhängigen Bedeckungsgrad geschlossen werden kann [25] [26]. Mit Hilfe einer galvanostatischen Puls-Technik haben Kim und Wilde den Bedeckungsgrades für adsorbierten Wasserstoff ermittelt [27]. Dieser liegt für Stahl bei 5 bis 10 Prozent, wenn die Stromdichte zwischen 10 und 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ liegt. Diese Werte entsprechen den gemessenen Korrosionsströmen in den Kurzschlussexperimenten dieser Arbeit, Kapitel 3.4. Es ist nachgewiesen worden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasserstoffabsorptionsreaktion die Absorption des Wasserstoffes in den Stahl durch den Elektronentransfer darstellt. Der Übergangszustand der konkurrierenden Wasserstoffrekombinationsreaktion und der Wasserstoffabsorptionsreaktion ist in beiden Fällen der oberflächenadsorbierte Wasserstoff [22] [23].

➤ **Elektrochemische Beladung mit Wasserstoff von Metallproben**

Wird eine negative elektrochemische Spannung an die Metallprobe angelegt, kann eine erheblich stärkere Wasserstoffkonzentration in den Proben eingestellt werden, als wenn die Probe ohne externe Spannung in eine wässrige Lösung eingetaucht wird. Aufgrund der angelegten Überspannung befindet sich das System (elektrochemisches Potential des Elektrolyten und der Metalloberfläche) nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Die kinetischen Abläufe der vorgelagerten Teilreaktionen, die während einer elektrochemischen Reduktionsreaktion (=kathodisch) ablaufen, sind die Andiffusion des Ions aus der Lösung, eine eventuell vorgelagerte chemische Reaktion, die Anlagerung an die Oberfläche (Adsorption), Oberflächendiffusion, Ladungsdurchtritt und schließlich die Ablösung der reduzierten Spezies von der Oberfläche oder der Einbau in das Kristallgitter an der Oberfläche als abschließender Vorgang. Die Beziehung der Stromdichte, z.B. resultierend aus der Wasserstoffreduktion, und der angelegten Spannung an das Metall wird durch die Butler-Volmer-Reaktion beschrieben, Formel 2-1. Im umgekehrten Fall kann eine Spezies auch an der Metallelektrode oxidiert werden (=anodisch), indem eine positive Überspannung angelegt wird.

$$j_D = j_{D,Ox} + j_{D,Red} = j_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) \right\} \quad \text{Formel 2-1}$$

j_D entspricht der durchtrittskontrollierten Stromdichte, j_0 der Austauschstromdichte im thermodynamischen Gleichgewicht, α dem Durchtrittsfaktor, F der Faradaykonstante, η_D der durchtrittskontrollierten Überspannung (der Ablauf der elektrochemischen Reaktion an der Metalloberfläche ist der reaktionsbestimmende Schritt und folglich bestimmt die Hemmung des Elektronenübertrages die elektrochemische Überspannung – den zusätzlichen Beitrag zur Zersetzungsspannung), R der Gaskonstante, T der Temperatur und z der Anzahl an übertragenen Elektronen der elektrochemischen Reaktion. Diese ist gültig, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ladungsdurchtritt ist. Bei der Wasserstoffreduktion kann bei sehr starken Stromdichten auch ein diffusionskontrollierter Zusammenhang aus Überspannung und resultierender Stromdichte der Fall sein [29].

Je größer die resultierende Stromdichte ist, desto größer sind auch die Wasserstoffreduktionsrate und im Allgemeinen auch die Wasserstoffabsorptionsrate.

Dieser Zusammenhang aus Stromdichte und Wasserstoffabsorption in Abhängigkeit der Beladedauer von Stahlgüten konnte von Florian Zwettler gezeigt werden [30]. Ebenfalls konnte Florian Zwettler eine Effusion des eingetragenen Wasserstoffes nach Beendigung der Beladung als Funktion der Zeit festhalten. Der Wasserstoffgehalt von unbeschichteten CP- und DP-Güten sinkt nach wenigen Stunden auf ein Konzentrationsniveau deutlich unter einem ppm. Die Konzentration der aktiven Spezies in Lösung beeinflusst das Elektrodenpotential nach der Nernst-Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad \text{Formel 2-2}$$

E ist das Elektrodenpotential, E^0 das Standardelektrodenpotential und a_{Ox} bzw. a_{Red} stellen die Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies in Lösung dar. Das Elektrodenpotential ist somit eine Funktion der Aktivität der potentialbeeinflussenden Spezies.

➤ **Beladung von Metallproben mit Wasserstoff durch Korrosion**

Nicht nur durch Zuführung einer externen Spannung kann auf elektrochemische Art und Weise Wasserstoff in das Material aufgenommen werden, sondern auch durch unterschiedlichste Korrosionsreaktionen, wie etwa bei verzinkten Stahlblechen.

2.2.2 Diffusion und Fallen

➤ Zur Diffusion

Der effektive Diffusionskoeffizient kann über ein Permeationsexperiment ermittelt werden. Auf beiden Seiten des Bleches befindet sich eine elektrochemische Zelle. Mit Hilfe dieses Doppelzellenaufbaus wird im Experiment auf der einen Blechseite, der Eintrittsseite, galvanostatisch mit einer kathodischen Stromdichte Wasserstoff aus einer sauren Elektrolytlösung abgeschieden und dadurch im Metallgitter absorbiert. Aufgrund eines sich ausbildenden Konzentrationsgradienten kommt es zur Diffusion in Richtung der gegenüberliegenden Blechseite, der Austrittsseite. Auf der Austrittsseite wird der „ankommende“ Wasserstoff durch Einstellen eines anodischen Potentials in dieser zweiten elektrochemischen Zelle oxidiert und über die resultierende Strommenge quantifiziert. Somit kann der Diffusionskoeffizient und die Fallenenergie des Probenmaterials ermittelt werden [15] [18].

Der beschriebene Doppelzellenaufbau wird auch als Devanathan-Stachurski-Methode bezeichnet. Im Jahre 1962 schlugen Devanathan und Stachurski eine Auswertung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach der „Time-Lag“ Methode vor [31]:

$$D = \frac{d^2}{6t_{lag}} \quad \text{Formel 2-3}$$

mit d der Probendicke und t_{lag} der Zeit vom Einschalten der Beladung bis zum Erreichen von 63 % des Permeationsstromes an der Austrittsseite.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Werte für H-Diffusionskoeffizienten im Stahl. Für Reineisen liegt der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in etwa bei $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [32]. Riecke gab in einer Publikation einen Überblick über mehrere gemessene Diffusionskoeffizienten in der Literatur von Wasserstoff in Stahl an [18]. Die Werte liegen bei Raumtemperatur zwischen 10^{-4} und $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Messungen der Voestalpine Stahl GmbH von Johannes Rehl zeigten für höchstfeste Multiphasenstähle mit einer Zugfestigkeit von 1200 und 1400 MPa Werte für den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff von 10^{-6} bis $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [33]. Dichte Korrosionsschutzschichten auf Zinkbasis haben einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten. Sriraman ermittelte nach der „Time-Lag“-Methode für

elektrolytisch abgeschiedenes Zink einen Diffusionskoeffizienten von $8,2 \cdot 10^{-9}$ und für eine elektrolytisch abgeschiedene Zn-10%Ni Schichten von $4 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. Für blanken Stahl hingegen „nur“ $4 \cdot 10^{-7}$ cm²/s [34]. In der Dissertation von Elizabeth Hillier sind für elektrolytisch abgeschiedene Zink-Cobalt Schichten ein Diffusionskoeffizient von $5 \cdot 10^{-8}$ und für reine Kobaltschichten ein Diffusionskoeffizient von $4,4 \cdot 10^{-8}$ cm²/s angegeben [35]. Da die Korrosionsschutzschicht auf Zinkbasis einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten als Stahl besitzt, werden mit wasserstoffbeladene Proben häufig nach dem Beladen verzinkt, um eine Effusion zu vermeiden. Durch Stickstoffkühlung wird der Wasserstoff an der Diffusion fast vollständig gehindert und im Material durch die exponentielle Beziehung von Temperatur und Diffusionskoeffizient nach der Arrheniusgleichung „festgehalten“.

➤ **Wasserstofffallen**

Wird Wasserstoff im Metallgitter gelöst, kann dieser aufgrund seiner geringen Größe im Vergleich zu anderen Elementen im Kristallgitter rasch diffundieren. Das Elektron des Wasserstoffatoms wird an das „Elektronengas“ der metallischen Bindung abgegeben, wodurch eine gute Festkörperdiffusion des Wasserstoffes, der schließlich nur mehr die Größe eines Protons besitzt, ermöglicht wird. Je nach Bindungsenergie des Wasserstoffatoms im Stahlgefüge wird zwischen verschiedenen Bindungsplätzen unterschieden. Einerseits sind Wasserstofffallen von Relevanz, da diese die Wasserstoffdiffusion und Wasserstofflöslichkeit beeinflussen, andererseits ist die Anreicherung des Wasserstoffes an potentiellen Fehlstellen auch eine potentielle Rissursprungsstelle. Dadurch wird der Risswiderstand gemindert. Durch plastische Verformung wird die Dichte an sogenannten tiefen Wasserstofffallen erhöht. Wasserstoff, welcher stark exotherm im Metallgitter oder dem Stahlgefüge gelöst ist, wird als „nicht reversibel“ bezeichnet. Dieser Wasserstoff diffundiert nur äußerst gehemmt, beziehungsweise in nicht signifikantem Ausmaß zu Wechselwirkungsplätzen mit geringerer Lösungsenergie. Die Berechnung der Bindungsenergie von Wasserstofffallen wurde z.B. von Pressouyre und Bernstein im Jahre 1978 vorgenommen [36]. In Tabelle 2-1 ist ein Überblick über die Bindungsenergien unterschiedlicher Fallen gegeben.

Tabelle 2-1: Einteilung der Wasserstoffwechselwirkung im Stahlgefüge nach der Bindungsenergie unterschiedlicher Wechselwirkungsplätze – Wasserstofffallen [3] [5].

Fallentyp	Bindungsenergie ΔG [kJ/mol]	Fallendichte [mol/cm ³]
Interstitiell gelöste Atome (N, C, B)	3-15	10^{25}
Si-Atom substitutionell gelöst	>20	10^{27}
Ti-Atom substitutionell gelöst	26	10^{27}
Leerstelle	46	$<10^{23}$
elastisches Spannungsfeld	20	10^{19} - 10^{26}
Schraubenversetzung	20-30	10^{19} - 10^{26}
gemischte Versetzung	59	10^{19} - 10^{26}
Korngrenze	59	10^{19} - 10^{23}
AlN-Grenzfläche	65	10^{24} - 10^{25}
Fe ₃ C-Grenzfläche	84	10^{24} - 10^{25}
TiC-Grenzfläche	96	10^{24} - 10^{25}

➤ Wasserstoffanalytik

Die am häufigsten verwendete Form zur Detektion des Wasserstoffgehaltes in Festkörpern ist die Thermodesorptionsanalyse. Mit dieser Methode wird der gesamte, über den im Werkstoff integral vorliegende Wasserstoff, integral bestimmt. Die Probe wird einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, wodurch es zur Wasserstoffeffusion kommt. Das Energieniveau des gelösten Wasserstoffes wird hierbei über die Bindungsenthalpie, die er im Wasserstoff besitzt, gebracht. Schließlich effundiert der Wasserstoff in Form von H_2 über die Grenzfläche Metalloberfläche zu Ofenraum. Durch Einsatz geeigneter Gasanalytik wie Infrarotspektroskopie kann auf die Wasserstoffkonzentration in der Probe geschlossen werden. Eine Detektion des lokalen Wasserstoffgehaltes in, z.B. Rissspitzennähe, ist komplex, zumal die Implementierung einer lokalen Wasserstoffanalyse in bruchmechanischen Testaufbauten schwierig ist. Juilfs entwickelte eine Methode mit dieser Zielsetzung [37], da die ausschlaggebende Kenngröße, ab welchem Wasserstoffgehalt es zur Rissbildung kommt, ein lokales Phänomen darstellt. In seiner Arbeit kombinierte Juilfs Zugproben mit eingebrachten Rissen mit einer Wasserstoffpermeationsmethode. Die Wasserstoffkonzentration wird durch eine Spannungsverteilung im Material stark inhomogen und steht in einem exponentiellen Zusammenhang zu dieser [38] [39], Kapitel 2.2.3 Formel 2-4. Aufgrund des Diffusions- und Permeationsverhaltens des Wasserstoffes in Rissspitzennähe konnte Juilfs auf die lokale Wasserstoffkonzentration an der Rissfront und ihre Wechselwirkung mit dem Material experimentelle Rückschlüsse ziehen.

Lokale Wasserstoffdetektion wird durch den Einsatz von Kelvinsonden und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ermöglicht. Das Prinzip der Kelvinsondenmessungen beruht auf der Messung der Austrittsarbeit von Elektronen im Metall. Eine oszillierende Referenzelektrode wird in einem räumlichen Abstand zur Metalloberfläche gebracht, wodurch ein elektrisches Feld generiert wird. Elektronen des jeweils höheren Fermi-niveaus wandern über den elektrischen Leiter zwischen Metall und Referenzelektrode zum Gegenüber. Die Referenzelektrode wird in z-Richtung zur Oberfläche in Schwingung versetzt, wodurch es wiederholt zu einem Ladungsfluss und einer periodischen Kapazitätsänderung kommt. An der Oberfläche wird dadurch eine räumliche Ladungsverschiebung induziert und die Ladungsdifferenz zwischen Referenzelektrode und

Probenoberfläche wird gemessen. Diese Ladungsdifferenz gibt das Voltapotentiale der Oberfläche wieder. Ist Wasserstoff in Oberflächennähe des Stahls gelöst, ist eine Erniedrigung des Voltapotentiale die Folge. Mit dieser Methode kann hochsensitiv Wasserstoff an Oberflächen mit lateraler Auflösung detektiert werden [40] [41]. Die TOF-SIMS Methode (Time of flight – secondary ion mass spectrometry) ermöglicht die Erstellung eines Konzentrationstiefenprofils [42]. Die Oberfläche wird abgetragen und die entstandenen Ionen nach ihrer Atommasse analysiert. Als Sputter Quelle wird Argon oder Cäsium bei Energiequellen von 1 – 5 keV Leistung ionisiert. Auch durch Glimmentladungsspektroskopie kann eine qualitative, lokale Wasserstoffanalyse in Tiefenprofilen vorgenommen werden. Bei dieser Methode wird die Probe durch Glimmentladung zur Emission von Elektronen angeregt und diese charakteristische Strahlung wird mit einem UV-VIS Polychromator analysiert. Eine quantitative Auswertung ist mit GDOES auf derzeitigem Stand noch nicht ausreichend gegeben [43].

2.2.3 Schädigungsmodelle

Die Mechanismen, welche letztendlich zur Initiierung einer wasserstoffinduzierten Rissbildung führen, werden seit einem langen Zeitraum untersucht. Eine der ersten bekannten Publikationen, die darauf eingeht, dass gelöster Wasserstoff die Werkstoffeigenschaften merklich verändert, stammt aus dem Jahre 1875 von W. H. Johnson, „some remarkable changes produced in iron by the action of hydrogen and acids“ [44]. Eine universelle Theorie zur Beschreibung der Werkstoffschädigung ist nicht möglich. Dies erscheint unter dem Betrachtungspunkt, dass der Wasserstoff mit Werkstoffen auf vielfältigste Weise interagieren kann, z.B. mit dem Metallgitter, Versetzungen, Poren usw. wodurch die Lösungsenthalpie, die Wasserstoffdiffusion und die lokale Wasserstoffkonzentration beeinflusst werden, nicht verwunderlich. Die Kenntnis, dass an den von Wissenschaftlern untersuchten Bruchflächen von wasserstoffinduzierter Schädigung je nach Umstand mehr oder weniger duktile Bruchbereiche gefunden wurden, zeigt wie komplex die Aufklärung der Rissmechanismen ist. Ein Sprödbbruch mit duktilem Charakter ist ein Unikum der wasserstoffinduzierten Brüche. Es ist bekannt, dass auftretende duktile Bruchmerkmale zunehmen, wenn die wasserstoffinduzierte

Risswachstumsgeschwindigkeit zunimmt [122]. In den letzten sechzig Jahren sind Untersuchungen zu den Mechanismen intensiviert worden und auch mehrere ablaufende Mechanismen nachgewiesen worden. Der Konsens, dass mehr als ein Versagensmechanismus simultan ablaufen kann, ist anerkannt [45]. Als Schadensursache für Nichteisenmetalle wie Palladium ist z.B. die wasserstoffinduzierte Phasenumwandlung von großer Wichtigkeit. An der Risspitze kann sich ein Hydrid bilden und die mechanischen Eigenschaften entscheidend schwächen [46] [47]. Die anerkanntesten Bruchtheorien in Bezug auf Eisenwerkstoffe beruhen auf einer wasserstoffinduzierten, lokal erhöhten Plastizität, die die Fließeigenschaften des Materials verändern oder auf der Herabsetzung von Kohäsionskräften im Gitter durch Wechselwirkung mit lokalem Wasserstoff [48] [49]. In Bezug auf höchstfeste Stähle werden vor allem die Dekohäsionstheorie HEDE (Hydrogen Enhanced Decohesion) und die Theorie zur Beschreibung lokal erhöhter Plastizität HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) in Betracht gezogen [50].

Zusammenfassend über alle Rissmechanismen kann gesagt werden, dass diffusibler Wasserstoff (im Material nur leicht gebundener Wasserstoff) die ausschlaggebende Kenngröße einnimmt. Diese Festkörperdiffusion und die lokale Aufkonzentration von Wasserstoff an der Rissinitiierungsstelle sind von zentraler Bedeutung für die Rissinitiierung.

2.2.3.1 Drucktheorie

Die älteste Theorie zur Beschreibung, inwiefern atomar gelöster Wasserstoff zu Schädigungen bei gleichzeitig vorliegender Zugspannung führen kann, ist die Drucktheorie. Diese wurde von Zapffe et. al. 1941 publiziert [51]. Atomar gelöster Wasserstoff im Kristallgitter diffundiert an Poren, Lunkern oder Ausscheidungen im Material. Werden durch diesen Vorgang Wasserstoffpartialdrücke in ausreichendem Maße erreicht, tritt eine Rekombination zu gasförmigen Wasserstoff auf. Durch diese hohen internen Gasdrücke werden die naheliegenden Materialdefekte aufgeweitet. Ein dreiaxialer Stresszustand wird im benachbarten Material eingebracht und durch Überlagerung mit einer äußeren Belastung werden die Bindungskräfte benachbarter Atome gesenkt und die Rissinitiierung begünstigt. Für diesen Mechanismus ist ein Bruchbild, welches als Fischauge bezeichnet

wird, besonders bekannt. Kreisförmige Sprödbereichbereiche lassen das Zentrum des Rissursprungs erkennen und werden als Fischauge bezeichnet [3, S. 274].

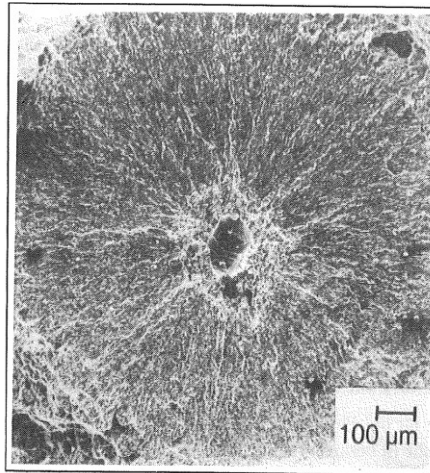


Abbildung 2-5: „Fischauge“. Versagensbild eines niedriglegierten Stahls unter Zugspannung durch Wasserstoffrekombination. Im Zentrum ist der durch den Wasserstoffdruck entstandene Hohlraum sichtbar [3, S. 274].

Auch ohne Zugspannung kann es durch Rekombination von Wasserstoff zu Schäden im Stahl führen. Schädigungsformen die z.B. beim Beizen von Stahl entstehen können, treten in Form von oberflächennahen Hohlräumen auf. Diese, durch hohe lokale Wasserstoffkonzentrationen entstehenden Hohlräume, werden als Blister bezeichnet. Für Schädigungsmechanismen, die auf die Drucktheorie zurückzuführen sind, sind im Allgemeinen sehr hohe Wasserstoffkonzentrationen im Material nötig.

2.2.3.2 Dekohäsionstheorie - HEDE

Die Dekohäsionstheorie (Hydrogen Enhanced Decohesion) hat ihren Ursprung in der Adsorptionstheorie. Petch publizierte 1955, dass die Rissinitiierung durch an der Oberfläche des Werkstoffes angelagerten Wasserstoff gefördert wird [52]. Die Energie, die zur Rissbildung führt, wird um den Beitrag erniedrigt, der zwischen den Metallatomen an der Oberfläche (Oberflächenenergie γ) mit und ohne adsorbierten Wasserstoff existiert. Die Kohäsion der Metallatome wird vor der Risspitze dadurch gesenkt. Dieser als Adsorptionstheorie bezeichneter Mechanismus erklärt jedoch nicht ausreichend, warum adsorbierter Wasserstoff an der Oberfläche eine stärkere Absenkung der Metallkohäsion bewirkt als etwa andere adsorbierte Ionen. Diese Theorie spielt heute vor allem eine Rolle

zur Beschreibung von Bruchmechanismen in Kombination mit anderen rissinitiierenden Mechanismen.

Von Troiano wurde die Dekohäsionstheorie erstmalig publiziert und von Oriani weiterentwickelt [53] [54] [55] [56]. Wasserstoff sammelt sich bevorzugt an Plätzen größter dreiachsischer Spannungsbelastung an, etwa in der Region größter elastischer, hydrostatischer Zugspannung in etwas Entfernung vor Rissspitzen, Abbildung 2-6. Diese Relation kann im elastischen Gitter durch folgende Formel berechnet werden [57] [58]:

$$H = H_D \exp \left[\frac{-V_H(\sigma_h - \sigma_{h,min})}{RT} \right] \quad \text{Formel 2-4}$$

wobei H der lokale diffusive Wasserstoffgehalt, V_h das partielle Molvolumen von Wasserstoff, σ_h die hydrostatische Spannung und $\sigma_{h,min}$ die minimale hydrostatische Spannung in der Probe ist. H_D ist der diffusive Wasserstoffgehalt über die Probe.

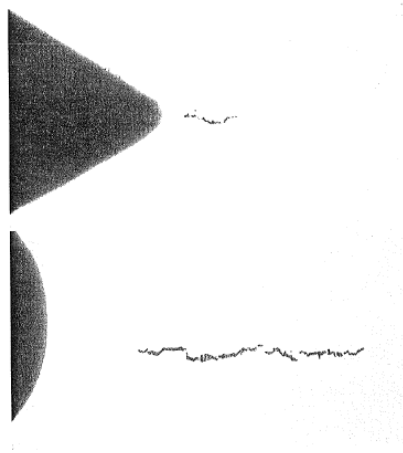


Abbildung 2-6: Rissinitiierung durch Wasserstoff an Kerben von statisch belasteten Zugproben. Beschreibung der Dekohäsionstheorie mit Rissinitiierung vor der Risskerbenoberfläche nach Troiano [53].

Da sich Wasserstoff in einer Zone vor der Rissspitze größter Spannungsbelastung ansammelt, wird diese auch „fracture process zone“ (FPZ) genannt. Die Rissinitiierung erfolgt demzufolge in einem Abstand zur Rissspitzenoberfläche. Verwendet man Flachzugproben bedeutet dies, dass die größte dreiachsiges Spannungsbelastung in Blechmitte vorliegt. Der Spannungszustand an der Blechoberfläche der Rissfront wird als „plane stress“ und in Blechmitte als „plane strain“ bezeichnet. Im plane stress Zustand wird

der Spannungstensor in z-Richtung null. Daher sind gekerbte Flachstahlproben mit einer geringeren Blechdicke weniger Wasserstoffsensitiv [59]

Durch eine lokal erhöhte Wasserstoffkonzentration in Rissspitzennähe kommt es zur Aufweitung des Metallgitters. Eine Dekohäsion der Metallatome findet schließlich statt. Eine Gleitbewegung der Metallmatrix wird vermindert. Die Verringerung der Kohäsionskräfte wird auf eine Abgabe des Wasserstoffatoms an die 3d-Elektronenschale der Eisenatome zurückgeführt und geschieht vornehmlich in Bereichen hoher Gitterfehlerdichte mit lokal verminderter Kohäsionskraft. Die Zugspannung vor der Rissspitze σ_k überschreitet schließlich die kritische Spannungsbelastung σ_{krit} . Wegen der verringerten Kohäsionskraft in Bereichen hoher Gitterfehlerdichte wachsen nach dieser Theorie Risse bevorzugt längs der Korngrenzen. Solch intergranulare (IG) Risse wurden auch gefunden [60]. IG Risse sind aber nicht für alle gefundenen Fälle bei aufgetretener wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion typisch.

2.2.3.3 Hydrogen Enhanced Localized Plasticity - HELP

Es gibt mehrere Theorien, die die Auswirkung von gelöstem Wasserstoff auf die Gleitbewegung von Versetzungen beschreiben. Diese werden im deutschen als „Wasserstoffinduzierte Entfestigung durch Beeinflussung der Versetzungsbewegungen“ bezeichnet. Wasserstoff lagert sich an Versetzungen an und kann die Bewegung der Versetzungen beeinflussen. Das Versetzungsgleiten spielt eine wichtige Rolle in der Bruchmechanik. Ab einem gewissen Punkt stauen sich Versetzungen lokal so stark auf (Plastifizierung), sodass weiteres Fließen des Materials behindert wird. Eine sukzessive Erhöhung der Zugspannung führt zur Rissinitiierung. Die ursprünglichen Theorien fußten darauf, dass an Versetzungen angelagerter Wasserstoff die Bewegung verhindert, indem sich, ähnlich wie bei der Initiierung von „Cottrell-Wolken“ Spannungsfelder um Versetzungen ausbilden (die bekannten „Cottrell-Wolken“ behindern die Versetzungsbewegung aufgrund von Verzerrung des Kristallgitters und Eigenspannungsfeldern durch eingelagerte Zwischengitteratome wie Kohlenstoff und Stickstoff) und mit der Umgebung wechselwirken [3] [45] [61]. Durch die erschwerte Versetzungsbewegung wird die Festigkeit erhöht, aber der Risswiderstand und die

Duktilität erniedrigt. In späterer Folge wurden Theorien entwickelt, die das Bruchphänomen durch eine Erleichterung der Versetzungsbewegung beschreiben.

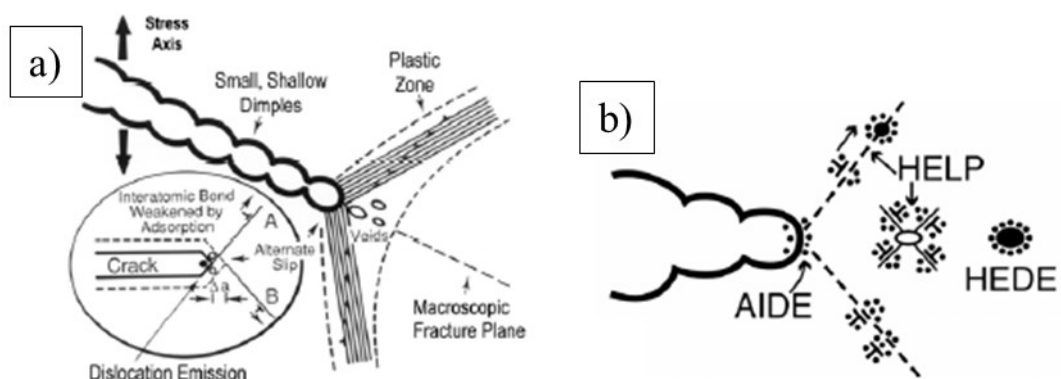
Der HELP (Hydrogen Enhanced Localised Plasticity) Mechanismus beschreibt die erleichterte Rissinitiierung durch eine erhöhte Versetzungsbewegung bei vorliegenden Wasserstoffkonzentrationen. Da auf Bruchflächen von, durch Wasserstoff versprödeten Stählen, duktile Merkmale wie Grübchen, Gleitlinien und Krähenfüße gefunden wurden, schlug Beachem diese Theorie vor [62]. Grübchen auf Bruchflächen sind kein Indiz für einen Sprödbbruch, sondern etwa einem duktilen Gewaltbruch. Um diesen Effekt zu erklären, publizierten Birnbaum und Sofronis einen Mechanismus zur Herabsetzung der Bewegungseigenschaften von, mit Wasserstoff belasteten, Versetzungen [63]. Die Erklärung hierfür ist die Ansammlung von Wasserstoff im Spannungsfeld der Versetzungen, wodurch die lokale Plastizität erhöht wird und die Fließspannung gesenkt wird [63] [64] [65]. Diese erhöhte Duktilität ist im Bruchbild sichtbar. Materialfehler (kohärente oder inkohärente Hindernisse für Versetzungsbewegungen) hemmen durch das veränderte Spannungsfeld der Versetzungen die Versetzungsbewegung in einem geringeren Ausmaß und die Stapelfehlerenergie wird gesenkt. Ein solches „Aufstauen“ der Versetzungen konnte durch Transmissionselektronenmikroskopie festgehalten werden [64]. Die Bruchmechanismen können nach der HELP-Theorie auch intergranular verlaufen.

2.2.3.4 Adsorption Induced Dislocation Emission – AIDE

Die „Adsorption Induced Dislocation Emission“ (AIDE) Theorie zur Beschreibung der wasserstoffinduzierten Rissinitiierung beruht auf Mechanismen der Dekohäsionstheorie, den Theorien zur Beschreibung der Beeinflussung der Versetzungsbewegungen und der Adsorptionstheorie (Beeinflussung der Oberflächenkohäsionskräfte).

Wasserstoff sammelt sich direkt vor der Rissspitze in der Zone größter dreiaxialer Spannungsbelastung an und weitet das Kristallgitter auf. Dort schwächt dieser analog dem HEDE-Mechanismus die Metallbindung, jedoch tritt die Rissinitiierung durch lokale Gleitbewegungen ein (analog dem HELP-Mechanismus). Der adsorbierte Wasserstoff an der Oberfläche (analog der Adsorptionstheorie) und der gelöste Wasserstoff innerhalb der ersten Atomlagen in Oberflächennähe sind für diese Vorgänge verantwortlich und steuern die Versetzungsentstehung vor der Rissspitze. Die Arbeiten zu dieser Theorie wurden von

Stan Lynch bewerkstelligt [66] [67] [68]. Aus der Bruchmechanik ist bekannt, dass sich vor der Risspitze eine sogenannte „fracture process zone“ ausbildet. Diese Zone wird definiert als das Volumen, in dem die zur Rissinitiierung relevanten Vorgänge ablaufen und beinhaltet unter anderem den Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich. Die Wasserstoffkonzentration in dieser „fracture process zone“ ist experimentell äußerst schwer zu messen, jedoch sind zahlreiche Simulationen unternommen worden [69] [70] [71] [72] [73]. Wie in der Bruchmechanik bekannt, bilden sich vor der Rissinitiierung Hohlräume vor der Risspitze aus. Dies wird als „Crack tip opening displacement“ CTOD oder „blunting“ der Risspitze genannt [74] [75]. Dadurch werden duktile Bruchmechanismen, die vorrangig durch Versetzungsnukleation in der plastischen Zone vor der Risspitze gesteuert werden, mit Spröbruchcharakteristiken verknüpft. Die Mikroporenvereinigung vor der Risspitze wird durch große Zugspannungen hervorgerufen. Grübchen („dimples“) sind daher auf den Bruchflächen, wie bei duktilen, wasserstoffinerten Brüchen sichtbar. Wasserstoff in Oberflächennähe beeinflusst somit die Versetzungsnukleation und das Versetzungsgleiten vor der Risspitze, Abbildung 2-7 a). Hierdurch wird die Rissaufweitung und die Rissinitiierung gefördert. Die auf Duktilbruch hinweisenden Grübchen, initiiert durch den AIDE-Mechanismus, sind kleiner als bei einem vergleichbaren Bruchbild ohne Wasserstoffbelastung. Der Bruchfortschritt kann sowohl intergranular als auch transgranular erfolgen, je nachdem ob die Versetzungsnukleation oder Mikroporenbildung bevorzugt hervorgerufen werden [76].



**Abbildung 2-7: a) Beschreibung des AIDE-Mechanismus [76]
b) Übersicht AIDE, HELP und HEDE Mechanismus [76].**

2.2.4 Literaturlauswertung zur Spannungsrisskorrosion beladener Zugproben

2.2.4.1 Prüfmethode zur Charakterisierung wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion

Aufgrund der Vielzahl an Faktoren ist eine Fülle an Prüfmethode zur Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität vorhanden. Die Spannungsbelastung kann durch Biegen der Proben, starkes Umformen (Tiefziehen) oder durch Zugbelastung aufgebracht werden. Eine Auswahl an Prüfmethode ist in der Prüfnorm SEP 1970 gegeben [77]. Die Prüfproben werden als Näpfchen (Tiefziehen), U-Bend Proben (U-förmig gebogene Proben) oder Zugproben ausgeführt. Zugproben können quasistatisch mit niedrigen Dehngeschwindigkeiten ($\dot{\epsilon} = \text{konstant}$) oder quasistatisch ($F = \text{konstant}$) geprüft werden. Langsamzugversuche (*slow strain rate tests* SSRT oder *constant extension rate tests* CERT) sind eine häufig verwendete Prüfmethode, um Rückschlüsse über die Wasserstoffsensitivität des Materials zu erlangen. Ausgewertet wird bei diesen Experimenten die Abnahme der Bruchdehnung, wobei unbeladene Proben als Referenz herangezogen werden. Wird die Probe langsam genug gedehnt, ist genügend Zeit vorhanden, um eine Wasserstoffdiffusion zur Rissspitze zu gewährleisten und das Material zu verspröden. Wird die Probe im Zugversuch zu schnell gedehnt, erfolgt keine nennenswerte Diffusion des Wasserstoffes und die Bruchdehnung unterscheidet sich nicht signifikant von jener von unbeladenen Proben. Zugproben können durch Anlegen einer konstanten Spannungsbelastung auf Wasserstoffsensitivität geprüft werden. Im Englischen ist hierfür der Begriff *constant load test* CLT geläufig. In dieser Arbeit wurde diese Prüfmethode angewendet. Durch im Material gelösten Wasserstoff wird die ertragbare Last des Materials verringert. Sobald eine kritische Wasserstoffkonzentration überschritten ist, ist die angelegte Spannungsbelastung ausreichend, um eine Rissinitiierung einzuleiten und die Probe wird sukzessive über ihren Querschnitt senkrecht zur Spannungsrichtung geteilt. Die Probenform (der Kerbfaktor), die eingestellte Wasserstoffkonzentration, die angelegte mechanische Spannung und Materialschädigungen, die die Rissinitiierung begünstigen, beeinflussen das Ergebnis in Form der Standzeit. Constant load tests werden häufig mit vorbeladenen (pre-charged) Proben ausgeführt. Durch elektrochemische

Reduktion von Protonen oder Wassermolekülen wird Wasserstoff ins Material aufgenommen. Anschließend werden die Proben einer konstanten Spannungsbelastung ausgesetzt. Als Elektrolyt werden Salzlösungen oder Säuren verwendet.

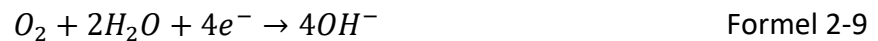
Neben korrosiver Beladung werden Spannungsrissskorrosionstests häufig durch kathodisches Beladen der Proben mit Hilfe einer externen Spannungsquelle ausgeführt, [78] [79]. Bei solchen Untersuchungen mit unterschiedlichsten Probenformen kann eine höhere Wasserstoff-Beladeaktivität eingestellt werden, als durch korrosive Beladung möglich ist. Die Wasserstoffsensitivität unterschiedlicher Materialien kann dadurch quantifiziert werden, jedoch bleibt fraglich, ob ein Bauteil während seiner Anwendung ähnlichen Wasserstoffbeladungen ausgesetzt sein kann. Wasserstoffdetektion in der Nähe der Rissspitze ist nach wie vor eine große Herausforderung, Kapitel 2.2.2. Beladungszeiten von 10 bis 60 Minuten und kathodische Stromdichten von 1-10 mA/cm² sind in den Untersuchungen üblich [78] [79]. Durch Erhöhung der kathodischen Stromdichte kann die Beladeaktivität erhöht werden. Somit kann das Resultat eines Spannungsrissskorrosionstests im gewünschtem Ausmaß beeinflusst werden. Die Beladung mit Wasserstoff kann in-situ oder ex-situ vor dem Spannungsauftrag erfolgen.

2.2.4.2 Wasserstoffbeladung durch Kontaktkorrosion im Spannungsrissskorrosionstest

Im Spannungsrissskorrosionstest wird eine Zugprobe einer korrosiven Umgebung, z.B. einer 5 %igen Natriumchloridlösung, ausgesetzt und eine konstante mechanische Last aufgebracht. Es handelt sich somit um einen constant load test mit korrosiver Beladung. Werden verzinkte Proben verwendet, tritt galvanische Korrosion (Kontaktkorrosion) auf. Als Anode fungiert die unedlere Zinkschicht. An der Schnittkante der verwendeten Proben liegt freigelegter Stahl und es bildet sich an dieser Oberfläche die Kathode aus. Die anodische und kathodischen Reaktionen sind gekoppelt und laufen im gleichen Ausmaß ab. Neben der anodischen Reaktion,



bilden sich je nach korrosiven Gegebenheiten folgende kathodische Reaktionen an der Stahloberfläche aus:



Reaktionen nach Formel 2-6 und Formel 2-8 laufen unter sauren und neutralen Bedingungen ab. Bei alkalischen pH-Werten geht die Protonenkonzentration zwar nie gegen Null, da diese aber mit ansteigendem pH-Wert immer kleiner wird, laufen bei alkalischen pH-Werten auch Wasserstoff- und Sauerstoffreduktion durch Zersetzung neutraler Wassermoleküle ab, Formel 2-7 und Formel 2-9.

➤ **Korrosive in-situ Beladung im Spannungsrisskorrosionstest**

Bsp.: Im Spannungsrisskorrosionstest dieser Arbeit wurde der Mittelteil folgender Proben zur Korrosion gebracht.

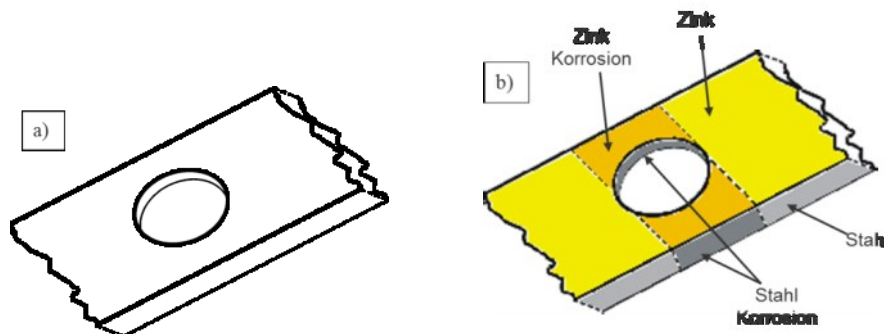


Abbildung 2-8: Skizze einer Zugprobe.

a) Mittelteil der Lochzugprobe

b) Verzinkte Lochzugprobe. Die mit dem Korrosionsmedium in Kontakt befindliche Zink- und Stahl-Fläche ist dunkler eingezeichnet (SEP 1970 [77]).

In Abbildung 2-8 b) sind die Korrosionsflächen eines gestanzten, verzinkten Bleches gezeigt. Dieser Fall der Schnittkantenkorrosion kann auch bei Bauteilen im Automobil auftreten. An der Oberfläche des Bleches bildet sich die Anode aus. An der Schnittfläche wird Stahl freigelegt und es bildet sich, aufgrund des edleren Potentials des Stahles im Vergleich zu

Zink die Kathode aus. Somit wird der Stahl aufgrund der kathodischen Schutzwirkung des Zinks nicht vom Elektrolyten angegriffen. In Abbildung 2-9 ist die elektrochemische Spannungsreihe für ausgewählte Metalle und Legierungen, welche für Korrosionsschutzschichten Bedeutung haben, dargestellt. Das unedlere Zink wird korrodiert, die Schnittfläche des Stahls wird zur Kathode und erfährt eine Beladung mit Wasserstoff.

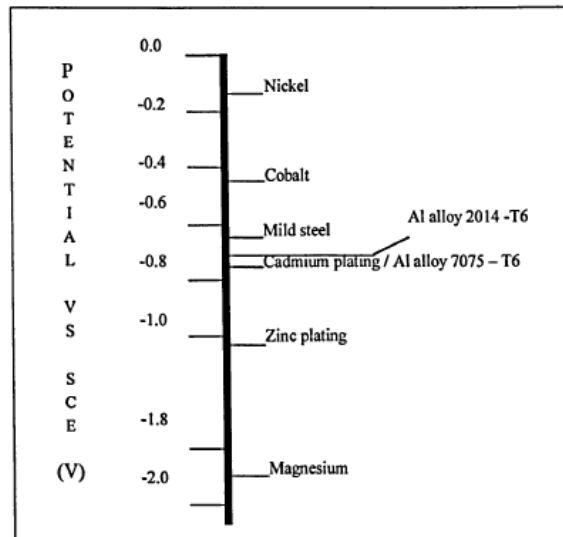


Abbildung 2-9: Elektrochemische Spannungsreihe ausgewählter Metalle, welche für Korrosionsschutzschichten verwendet werden [35].

Da das Elektrodenpotential der elektrochemischen Spannungsreihe „nur“ eine thermodynamische Größe ist und die Richtung einer elektrochemischen Reaktion voraussagt, wird im Folgenden auf die Kinetik der Korrosionsreaktionen eingegangen. Die Butler-Volmer-Gleichung, Formel 2-1, beschreibt die kinetischen Vorgänge der ablaufenden Reaktionen, wenn einem System eine Spannung aufgezwungen wird. Der resultierende Korrosionsstrom des galvanischen Elementes Zink und Stahl kann durch Messung von Polarisationskurven, auch Stromdichte-Potential-Kurven genannt, an Stahl und Zink nachgestellt werden. Polarisationskurven können gemessen werden, indem mit Hilfe eines Potentiostaten eine Vorschubgeschwindigkeit der Spannung vorgegeben wird und die Stromdichte simultan aufgezeichnet wird. Der gemessene Strom resultiert aus den elektrochemisch übertragenen Elektronen und spiegelt die Summe aller ablaufenden Oberflächenreaktionen wieder. Der Beitrag einer einzelnen Reaktion zum Summenstrom wird als Teilstromdichte bezeichnet. Die Teilstromdichte ist jedoch nicht direkt messbar.

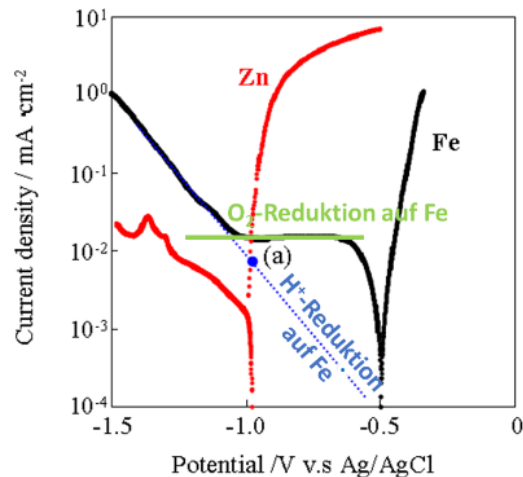


Abbildung 2-10: Summenstromkurven von Zink und Stahl gemessen in 0,5 % NaCl nach Otsuka und Tsuru [80]. Die Wasserstoffreduktionsrate für das galvanische Elemente Stahl und Zink ist bei Markierung (a) abzulesen. Für blanke Proben ohne metallische Beschichtung ist diese kleiner [80] [81].

Zum niedrigerem Wasserstoffeintrag durch Fehlen der galvanischen Triebkraft von Zink [80] [81]: In Abbildung 2-10 sind die Summenstromkurven für Zink und Eisen in rot und schwarz dargestellt sowie die Teilstromdichte der Wasserstoffreduktion auf Stahl in blau. Der Anstieg der Teilstromdichten ist nach der Butler-Volmer-Gleichung exponentiell, Formel 2-1. Die y-Achse von Abbildung 2-10 ist daher als Logarithmus des Betrages der Stromdichte eingezeichnet, $\log(|i|)$.

Die Wasserstoffreduktionsrate bei vorliegender Kontaktkorrosion ist aus dem Schnittpunkt der kathodischen Teilstromdichte für die Wasserstoffreduktion und der anodischen Summenstromkurve abzulesen, Markierung (a) in Abbildung 2-10. In diesem Fall ist die Wasserstoffreduktionsrate geringer, als im Falle einer Eigenkorrosion von Stahl. Bei Eigenkorrosion von Stahl liegt das Korrosionspotential um -0,5 V v.s. AG/AgCl. Eine erhöhte Wasserstoffabscheidung bedeutet in gleichem Ausmaß einen erhöhten Wasserstoffeintrag. Erst bei sehr hohen Stromdichten kann es zu einer Verschiebung von Wasserstoffeintrag zu Wasserstoffrekombination kommen [80] [81].

Das Verschieben des Potentials zu negativen Überspannungen führt auf Stahl zur Reduktion von gelöstem Sauerstoff und Eisenionen in Lösung. In weiterer Folge kommt es zur verstärkten Wasserstoffreduktion. Die O_2 -Reduktion und gegebenenfalls Eisenabscheidung

sind diffusionskontrolliert und die Summenstromkurve der Eisenelektrode zeigt somit erst bei verstärkter Wasserstoffreduktion einen weiteren Anstieg (schwarze Kurve in Abbildung 2-10 bei Werten kleiner -1 V). Die Wasserstoffreduktion überlagert daher erst bei einem Überspannungspotential von ca. -1 V gegen Ag/AgCl die beiden diffusionskontrollierten kathodischen Teilstromdichten. Nach der Nernst'schen Gleichung entspricht die Wasserstoffreduktion jedoch nie dem Wert Null, Formel 2-2. Auch bei kleinen oder negativen Überspannungen kleiner einem Elektrodenpotential von $-0,5$ V.

Eine Extrapolation der Teilstromdichte für Wasserstoff, welche ab -1 V in der Messkurve sichtbar ist, lässt nun eine Einschätzung der Wasserstoffreduktionsrate für die Eigenkorrosion von blanken Stahl zu. Bei der Eigenkorrosion liegt das Korrosionspotential bei ca. $-0,5$ V für blanken Stahl um mehrere Zehnerpotenzen niedriger als beim Potential der galvanischen Korrosion von etwas unter -1 V. Dies ist nicht mit der Eigenkorrosionsrate von Stahl zu verwechseln (Schnittpunkt der Tafelgeraden) die höher ist, aber fast ausschließlich über die Sauerstoffreduktion abläuft. Diese Abbildung verdeutlicht somit, dass der Wasserstoffeintrag bei verzinkten Proben erhöht ist im Vergleich zu blanken Proben. Der an der Stanzkante frei liegende Stahl wirkt als Kathode, die Opferwirkung des Zinks ist die Triebkraft der Wasserstoffabscheidung.

➤ **Literaturauswertung zur Korrosionsrate von Proben unter Eigenkorrosion bzw. Kontaktkorrosion**

Polarisationskurven auf Stahl in Salzlösungen wurden bereits von einer Vielzahl an Wissenschaftlern gemessen [80] [81] [82]. Die Sauerstoffelektrode befindet sich über den gesamten Potentialbereich in einem diffusionskontrollierten Grenzstromgebiet. Dies bedeutet, dass diese schnell ablaufende Durchtrittsreaktion über den gesamten Potentialbereich eine konstante Stromdichte besitzt [83], da trotz Erhöhung der der Reduktionsreaktionen kein schnellerer Antransport von O_2 zur Oberfläche stattfindet.

Von Thebault wurden Strom-Spannungskurven von freigelegten gestanzten Kanten verzinkter Proben gemessen [81]. Daraus lässt sich auf eine Korrosionsrate von $100 \mu A/cm^2$ schließen. Bennette und Greene haben Strom-Spannungskurven für eine Reihe unterschiedlicher Metalle und Legierungen gemessen [84]. Aus diesen publizierten Messdaten lässt sich für die Korrosion von Stahl eine Korrosionsstromdichte in der

Größenordnung von $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ abschätzen (berechnet über eine Extrapolation der Tafelgleichungen, siehe [29]). Für die Kontaktkorrosion von Zink und Stahl liegt die aus den Messungen der angeführten Publikation rückgeschlossene Korrosionsstromdichte in einer Größenordnung von $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. In dieser Arbeit wurde die Wasserstoffbeladung im Spannungsrisskorrosionstest in-situ durch Korrosion bewerkstelligt.

➤ Einfluss der Korrosionslösung auf die Wasserstoffabscheidung

Neben dem elektrochemischen Potential (z.B. Kontaktkorrosion) hat auch die Protonenaktivität in Lösung und die eingestellte Konvektion der Lösung Einfluss auf die Wasserstoffabscheidegeschwindigkeit. Wie in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben, erfolgt der Eintrag des Wasserstoffes über die Zwischenstufe von adsorbiertem Wasserstoff, H_{ad} , an der Oberfläche. Der Oberflächenbedeckungsgrad ist somit von der Korrosionsrate, dem elektrochemischen Potential der Oberfläche und dem Antransport von Ionen aus der Lösung (durch Diffusion, Migration und Konvektion) abhängig. Die Ionenleitfähigkeit von Protonen in Lösung ist aufgrund der schnellen Eigendissoziation von Wasser zu Hydroxoniumionen (H_3O^+) und Hydroxidionen (OH^-) besonders hoch. Je größer die Protonenkonzentration und daher je niedriger der pH-Wert, desto größer muss folglich auch der Bedeckungsgrad an H_{ad} sowie die Absorptionsrate sein. Die Korrosionsraten von Zink und Stahl sind eine Funktion des pH-Wertes [85] [86]. Abbildung 2-11 ist gültig, wenn sich in Lösung keine reduzierende oder passivierende Reagenzien befinden und daher die Korrosionsrate vornehmlich vom pH-Wert bestimmt wird.

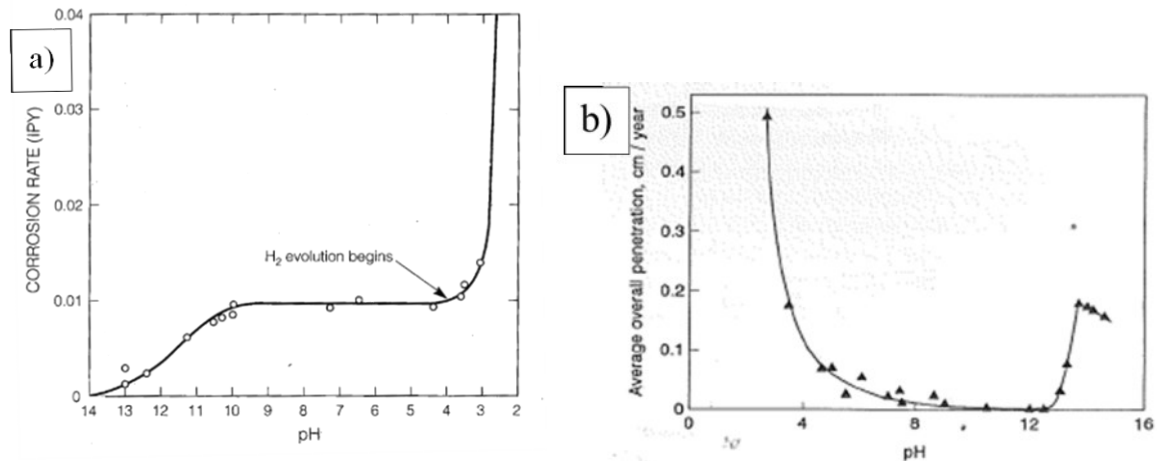


Abbildung 2-11: Korrosionsraten von Zink und Stahl als Funktion des pH-Wertes. Korrosionsmedium deionisiertes Wasser versetzt mit NaOH oder HCl.
a) Korrosionsrate von Eisen [85]
b) Korrosionsrate von Zink [86].

Betrachtet man Abbildung 2-11, so ist zu erkennen, dass die Korrosionsrate von Stahl bei pH-Werten kleiner 4 sprunghaft ansteigt. Aufgrund der großen Wasserstoffüberspannung (kinetische Hemmung der Wasserstoffabscheidung auf Stahloberflächen) findet bei pH-Werten größer 4 keine zur Korrosionsrate signifikant beitragende Wasserstoffabscheidung statt. Die kathodischen Vorgänge bei der Korrosion von Stahl in Elektrolytlösungen mit pH-Werten größer 4 sind somit vorrangig die Sauerstoffreduktionsmechanismen des gelösten O₂ in Lösung [85] [87]. Die niedrige Korrosionsrate von Zink bei pH-Werten zwischen 6 und 12 ist hauptsächlich auf die Bildung von passiven Korrosionsprodukten an der Oberfläche zurückzuführen [86].

Durch Abscheiden von gasförmigen H₂ während der Korrosion in Oberflächennähe des Stahls wird die Protonenkonzentration lokal erniedrigt und es bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Der sich zwischen Phasengrenze und Lösungskonzentration ausbildende Konzentrationsgradient kann nach dem ersten Fick'schen Gesetz hergeleitet werden und ist gültig, wenn das Konzentrationsgefälle konstant ist [29]:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{j}{nFD} \quad \text{Formel 2-10}$$

wobei j die Stromdichte darstellt.

Wird der Stofftransport zusätzlich zur Diffusion durch Konvektion und Migration beeinflusst, so wird der Stofftransport zu Elektrodenoberfläche für das jeweilige Ion i durch die Transportgleichung beschrieben und man erhält nach Einsetzen mit der Stromdichte $\vec{j} = F \sum_i z_i \vec{N}_i$:

$$\vec{j} = F^2 \sum_i z_i^2 u_i c_i \vec{\nabla} E - F \sum_i z_i D_i \vec{\nabla} c_i + F \vec{v} \sum_i z_i c_i \quad \text{Formel 2-11}$$

mit u der Ionenbeweglichkeit durch ein elektrisches Feld, c der Konzentration, E der Feldstärke, D dem Diffusionskoeffizienten und v dem Strömungsfeld. Der erste Term von Formel 2-11 beschreibt die Migration des Ions i , der zweite Term die Diffusion des Ions i und der dritte Term die Konvektion der Lösung.

Daher ergibt sich durch Vorliegen einer konvektiven Lösung ein vermehrter Stofftransport zur Elektrodenoberfläche. Dies mindert die Ausprägung eines Konzentrationsgradienten der an der Abscheidereaktion beteiligten Spezies i und kann die Oberflächenreaktionen beschleunigen.

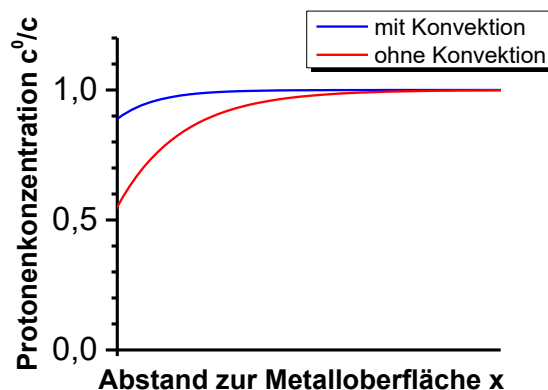


Abbildung 2-12: Ausbildung eines Protonen-Konzentrationsgradient zwischen Phasengrenze Metall/Elektrolyt (Konzentration c^0) und Konzentration in Lösung (Konzentration c). Schematische Darstellung für eine geschätzte Abscheidengeschwindigkeit bei ruhendem Elektrolyt und Konvektion.

Die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl oder Zink in saurer Lösung hängt mit dem pH-Wert zusammen. Da für die Korrosionsvorgänge der Oberflächen-pH-Wert relevant ist und dieser bei Vorliegen von sauren Lösungen und Konvektion niedrigere Werte annimmt als bei ruhenden Lösungen, ist die Korrosionsrate bei konvektiven Korrosionsbedingungen meist

erhöht. Werden sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Elektrolyt eingestellt, so handelt es sich nicht mehr um laminare, sondern um turbulente Strömung. Diese führt dazu, dass ab einer kritischen Strömungsgeschwindigkeit zusätzlich eine verstärkte Korrosion durch mechanischen Angriff auftritt. Die Strömungsturbulenzen führen nicht nur zu einem vermehrten Stofftransport, sondern führen auch zu einer mechanischen Beanspruchung der Oberfläche und verhindern das Anhaften von Korrosionsprodukten bzw. beeinflussen die Oberflächenrauheit. Dieser Umstand wird als strömungsbeeinflusste Korrosion bezeichnet [88]. Der Umschlag von laminarer auf turbulente Strömung findet für Rohrströmungen ab Reynoldszahlen Re von etwa 3000 oder mehr statt. Diese kann über:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\eta} \quad \text{Formel 2-12}$$

berechnet werden, mit ρ der Dichte, v der Strömungsgeschwindigkeit und η der dynamischen Viskosität.

Durch Konvektion von sauren Lösungen wird die Korrosionsrate im Allgemeinen erhöht und dadurch auch verstärkt Wasserstoff abgeschieden. Fushimi fand jedoch heraus, dass bei gleichbleibender Beladeaktivität eine zugeführte Konvektion hemmend auf die Wasserstoffabsorptionsrate wirkt [90]. Fushimi verwendete für diesen Zweck Permeationsexperimente mit Stahlblechen und beließ die kathodische Stromdichte, also die Beladeaktivität, an der Eintrittsseite des Bleches stets konstant. Wurde im Doppelzellenaufbau an der Eintrittsseite eine Konvektion des Elektrolyten ins System eingebracht, so war der registrierte Permeationsstrom geringer als ohne Konvektion. Eine Ausbildung von Konzentrationsgradienten vor dem Blech hat in diesem Fall keine Auswirkung, da die Abscheidengeschwindigkeit (potentiostatisch geregelt) stets dieselbe blieb. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine hydrodynamische Konvektion, sofern sie keine Auswirkung auf die Beladeaktivität hat, das Verhältnis von Wasserstoffabsorptions- zu Wasserstoffrekombinationsrate ändert. Eine erhöhte Korrosionsrate muss daher nicht zwingend in jedem Fall zu einem erhöhten Wasserstoffeintrag ins Material führen.

2.2.4.3 Einfluss der Herstellung von kathodischen Korrosionsschutzschichten auf den Wasserstoffeintrag

➤ Zum Wasserstoffeintrag bei der Herstellung von Korrosionsschutzschichten

Untersucht man den Eintrag von Wasserstoff während des Beschichtungsprozesses, so muss zwischen elektrolytisch abgeschiedenen und feuerverzinkten Schichten unterschieden werden. Während des Glühprozesses vor der Feuerverzinkung wird in einer reduzierenden, H_2 haltigen Atmosphäre geglüht. Dadurch kann ein Wasserstoffeintrag in den Stahl die Folge sein [89]. Cedric Georges zeigte für eine typische Glühbehandlung von kaltgewalztem DP-1000 Stahlgüten, dass während der Glühung im Austenitbereich und einer Glühatmosphäre mit 5 % H_2 Wasserstoff in geringen Mengen aufgenommen wird (0.5 – 1.5 ppm Gesamtwasserstoff) [91]. Diese Aufnahme muss nicht nur von der Gasphase durch Wasserstoff in der Glühatmosphäre resultieren, sondern kann auch durch chemische Entkohlungsreaktionen, bei welchen gasförmiger Wasserstoff mit Sauerstoff im Stahl zu Wasserdampf umgesetzt wird, hervorgerufen werden [5]. Nach der Glühbehandlung von Mehrphasenstählen findet eine Wärmebehandlung bei ca. 470 °C für mehrere Sekunden statt. Während dieser Überalterung wird der diffusible Wasserstoff aus dem Material ausgetragen. Die anschließende Feuerverzinkung am Ende der Überalterungsphase hat keine Auswirkung auf den Wasserstoffeintrag [91]. Wird die Korrosionsschutzschicht elektrochemisch aufgetragen, ist die Effizienz der Zinkabscheidung von maßgeblichem Einfluss auf den Wasserstoffeintrag. Aus der wässrigen Phase kann es in Oberflächennähe zu einem Wasserstoffeintrag kommen. Ist die Effizienz der Abscheidereaktion gering, wird ein Anteil der angelegten kathodischen Stromdichte in Form von Wasserstoffabscheidung konsumiert. Der dadurch entstehende Wasserstoffeintrag kann die Wasserstoffversprödungsneigung von Materialien erhöhen. Festgehalten wurde dies anhand von Langsamzugversuchen von Hillier, wobei Zink-Nickel-Schichten den geringsten „Embrittlement Index“ im Vergleich zu Zink-Kobalt-, Kadmium- oder Zink-schichten aufweisen [92]. Dieses Resultat wurde auch anhand einer stärkeren Effusionsgeschwindigkeit aufgrund unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in den Beschichtungsarten argumentiert.

In der Flugzeugindustrie werden niedriglegierte Stähle mit Zugfestigkeiten größer 2000 MPa für Fahrwerkskonstruktionen eingesetzt. Diese Bauteile werden aus Korrosionsschutzgründen galvanisch kadmiert. Gysen verwendete gekerbte Rundzugproben mit elektrolytisch abgeschiedenen Zink-Nickel-Beschichtungen als Ersatz für das giftige Kadmium und publizierte die Ergebnisse im Jahr 2000. Grundsätzlich konnte bei einer statischen Spannungsbelastung von 75 % der Zugfestigkeit verzögerter Sprödbruch, je nach Abscheidebedingungen und nachträglicher Wärmebehandlung, gefunden werden [93]. Ein Wasserstoffeintrag an der Oberfläche bereits gekerbter Proben kann bei diesen Zugfestigkeiten somit zu Problemen führen. Eine Effusion des Wasserstoffes ist bei vollständig verzinkten Rundzugproben nicht möglich. Die Kadmienschicht ist hingegen porös und lässt eine Effusion des Wasserstoffes zu. In der Schraubenindustrie ist das Phänomen der verzögerten Rissbildung aufgrund von absorbiertem Wasserstoff durch die elektrolytische Verzinkung bekannt. In diesem Industriezweig werden Stahlgüten mit Zugfestigkeiten bis zu 2000 MPa verwendet. Riedel untersuchte frisch verzinkte Schrauben unter konstanter Klemmspannung und konnte eine verzögerte Rissbildung feststellen [5]. Dieses Phänomen ist jedoch nur innerhalb der ersten drei Wochen nach dem Verzinken problematisch.

2.3 Verknüpfung mechanischer Versuche mit der Anfälligkeit gegen Wasserstoff

Die Bruchzähigkeit des Materials beeinflusst das Resultat des Spannungsrisskorrosionstestes, da eine lokale Rissinitiierung bei wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion vorliegt. Somit ist es von Interesse, die lokale Duktilität von unterschiedlichen Mehrphasenstählen mit einfachen Testmethoden, welche folglich in diesem Kapitel beschrieben werden, zu bestimmen. Dies sind der Zugversuch, der Lochaufweitungsversuch, Schwertbiegeversuch und der Stanzversuch.

2.3.1 Literaturlauswertung zur Verknüpfung der Bruchzähigkeit und der Wasserstoffsensitivität

Die Bruchzähigkeit eines Materials wird bevorzugt mittels *compact tension specimens* ermittelt, Abbildung 2-13 [94]. Dieser Test wird in diesem Kapitel näher beschrieben. Zur Vorhersage der Bruchzähigkeit von Flachzugproben, wie in dieser Dissertation verwendet wurden, kann dieser Test nicht aussagekräftig verwendet werden. Inwiefern aufgrund von mechanischen Prüfmethoden dennoch eine Aussage über die Anfälligkeit eines Materials im Spannungsrisskorrosionstest mit Wasserstoffbeladung getroffen werden kann, wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

Der K_{IC} Wert entspricht der kritische Spannungsbelastung, ab welcher ein Riss instabil zu wachsen beginnt [95] [96].

$$K_{IC} = S_c \sqrt{\pi a_c} f \left(\frac{a_c}{W} \right) \quad \text{Formel 2-13}$$

Die Wasserstoffsensitivität mit der Bruchzähigkeit abzugleichen wurde bereits 1994 von Wang durchgeführt, welcher den K_{IC} Wert für mit Wasserstoff beladene und unbeladene Proben ermittelte [97]. Wang führte die Zugversuche mit *compact tension specimen* nicht durch, um festzuhalten, dass die Bruchzähigkeit mit der Wasserstoffsensitivität korreliert (was ebenfalls bewiesen wurde und vorausgesetzt war), sondern um eine Korrelation von Bruchzähigkeitskennwerten als Funktion der Temperatur von Wasserstoffbeladenen und

unbelasteten Proben aufzustellen. Bei zu niedrigen Temperaturen oder hohen Dehnraten hat der Wasserstoff nicht ausreichend Zeit zur Rissspitze zu diffundieren und beeinflusst das Testergebnis nicht.

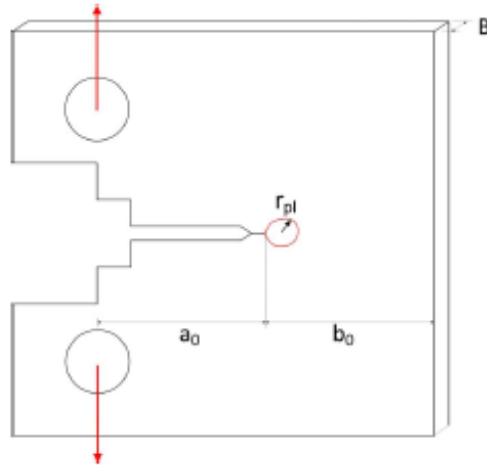


Abbildung 2-13: Abbildung einer *compact tension specimen*, zur Ermittlung der Risszähigkeit [94] [98].

Um den K_{IC} Wert von Materialien zu ermitteln, wird die angelegte Zugspannung an die *compact tension specimen* schrittweise erhöht [94].

$$K_{IC} = S_c \sqrt{\pi a_c} f \left(\frac{a_c}{w} \right) \quad \text{Formel 2-14}$$

Mit S_c als der nominellen Spannungsbelastung bei auftretender Rissinstabilität, a_c der Risslänge bei auftretender Instabilität, f ist ein Geometriefaktor (Rissöffnung) und w gibt den Einfluss der Blechbreite wieder. Ein weiterer Kennwert zur Beschreibung der Risszähigkeit ist der J_{IC} -Wert. Hierbei wird die Kraftkurve der *compact tension specimen* bis zu einem bestimmten Zeitwert integriert. Dadurch werden elasto-plastische Prozesse besser berücksichtigt [99] [100]. In der Literatur sind für Dualphasenstähle mit Ferrit und 35-40 % Martensitphase Werte für die Energiefreisetzung bei Rissinitiierung von $J_{IC} = 50-70 \text{ kJ/m}^2$ angegeben, bei CP-Güten zwischen 230 und 280 kJ/m^2 [98] [101]. Auch für die in dieser Arbeit relevanten Stahlgüten ist bekannt, dass DP-Güten aufgrund ihrer lokal unterschiedlichen Eigenschaften im Gefüge eine geringere Bruchzähigkeit haben als CP-Güten, bei gleicher Zugfestigkeit oder sogar geringerer Bruchdehnung der Materialien [98]. Das CP Gefüge besteht aus Bainit, Ferrit, Martensit und angelassenen Martensit, wodurch es lokal homogener ist als DP-Güten aus hartem Martensit und weichem Ferrit.

Messungen mit *compact tension specimens* waren in dieser Arbeit aufgrund der zugrundeliegenden Probenblechdicken nicht zweckmäßig.

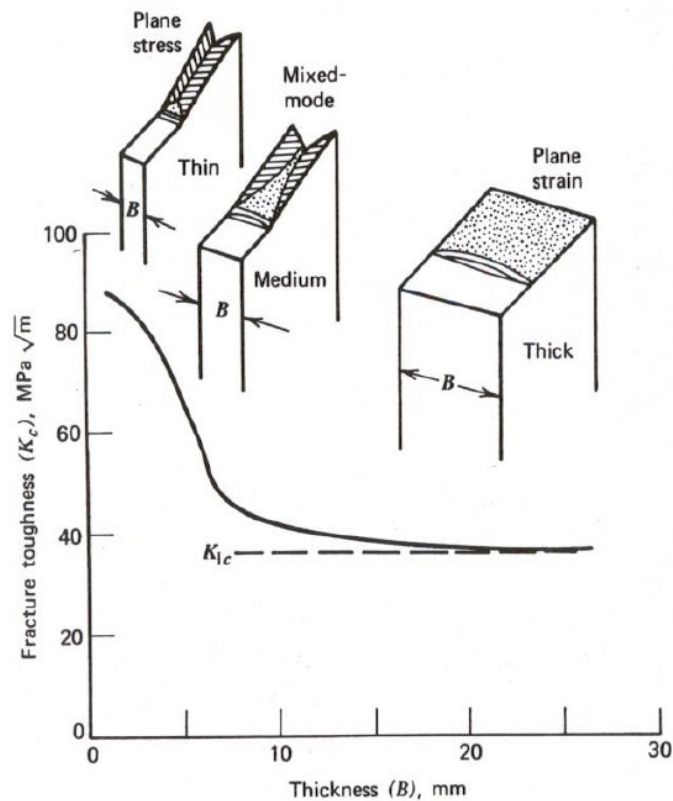


Abbildung 2-14: Beziehung des gemessenen K_{Ic} Wertes zur Blechdicke des Werkstoffes [95].

Da bei zu dünnen Blechen kein ausreichend ebener Dehnungszustand mehr vorliegt (es liegt ein ebener Spannungszustand vor, σ_z nähert sich Null), Abbildung 2-14, können die Bruchwerte von dünnen Stahlblechen mittels *compact tension specimens* nicht korrekt berechnet werden [102]. Aufgrund des weniger ausgeprägten hydrostatischen Spannungszustandes bei dünnen Blechen ist daraus abzuleiten, dass diese auch im Spannungsrisskorrosionstest weniger sensitiv auf Wasserstoff reagieren als dickere Bleche [73]. Die Schädigungsmodelle durch Wasserstoff, basieren alle auf einer Wasserstoffanreicherung an Plätzen im Material mit größtem 3-axialen Spannungszustand. Dies ist bei dünnen Blechen weniger ausgeprägt.

2.3.2 Zugversuch

Im Folgenden ist ein Ergebnis eines Zugversuches dargestellt, Abbildung 2-15. Die wahre Abnahme der Querschnittsfläche während des Zugversuches ist nicht berücksichtigt. Aussagen über die lokale Bruchdehnung können nicht bestimmt werden, es sei denn unter Verwendung einer Messlänge von nahezu null. Typischerweise ist die Messlänge zur Aufnahme der technischen Bruchdehnung im Bereich mehrerer Zentimeter.

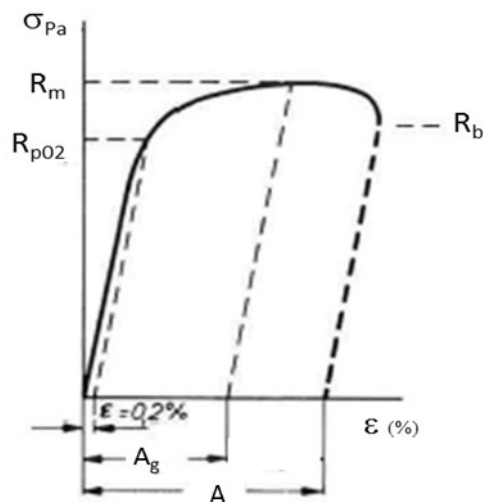


Abbildung 2-15: Zugkurve nach Aurich [74]; R_m : Zugfestigkeit, $R_{p0,2}$: Dehngrenze, A_g : Gleichmaßdehnung, A : Bruchdehnung, R_b : Bruchspannung.

F_{max} entspricht der lokalen Duktilität und spiegelt sich im Kurvenverlauf von Abbildung 2-15 nach Erreichen der Gleichmaßdehnung wieder. Zu Beginn der Zugkurve tritt elastische, vollständige nach Spannungsabnahme zurückgehende und anschließend plastische Dehnung auf, welche auch nach Spannungsentlastung vorhanden bleibt. Nach Überschreiten der Gleichmaßdehnung kommt es zu einer Einschnürung der Zugprobe, da die Plastifizierung stark vorangeschritten ist. Die lokale Homogenität des Materials bestimmt ab hier maßgebend den weiteren Kurvenverlauf bis kurz vor der Rissinitiierung. Dadurch kommt es kurz vor dem Risseintritt zu einer Abnahme der technischen Spannungsbelastung. Das Ausmaß dieser Abnahme zeigt, wie stark das Material lokal, an der Stelle der Rissinitiierung, deformiert werden kann, bis die Probe bricht. Dieser Kennwert wurde zur Auswertung des Risswiderstandes unterschiedlicher Mehrphasenstähle in dieser Dissertation herangezogen. Diese sind:

$$R_m - R_b \quad \text{Formel 2-15}$$

und

$$\frac{R_m - R_b}{R_m} \quad \text{Formel 2-16}$$

R_m entspricht der Zugfestigkeit (max. Kraft im technischen, einachsigen Zugversuch) und R_b der Bruchspannung [74] [75]. Die wahre Bruchdehnung kann durch Bilddatenverarbeitung der Bruchflächen aus den gezogenen Zugproben bestimmt werden:

$$\varepsilon_{Bruch,wahr} = \ln\left(\frac{A_0}{A_{Bruch}}\right) \quad \text{Formel 2-17}$$

Mit A_0 : der ursprünglichen Querschnittsfläche und A_{Bruch} : der Querschnittsfläche beim Bruch. Vereinfacht kann die Dickeneinschnürung ε_3 in Prozent der Ursprungsdicke als Kennwert der Bruchzähigkeit bei Zugbelastung herangezogen werden. Hierbei wird die Breitereinschnürung der Flachzugprobe vernachlässigt und die Abnahme der ursprünglichen Probendicke zur Ausgangsdicke herangezogen.

$$\varepsilon_{3,Proz.Dickeneinschnürung} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Formel 2-18}$$

Mit t_0 der ursprünglichen Blechdicke und t der Dicke der gebrochenen Probe an der Bruchfläche. Die wahre Dickeneinschnürung kann wie folgt berechnet werden:

$$\varepsilon_{3,wahr} = \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) = \ln(\varepsilon_{3,Proz. Dickeneinschnürung} + 1) \quad \text{Formel 2-19}$$

Die effektive Vergleichsdehnung nach Mises kann anschließend aus der Dickeneinschnürung unter Vernachlässigung der Breitereinschnürung wie folgt berechnet werden.

$$\varepsilon_{Mises} = \sqrt{\frac{2}{3} * (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2)} \quad \text{Formel 2-20}$$

Laut Volumenkonstanz gilt: $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0$. Mit der Vernachlässigung der Breitereinschnürung ε_2 im Zugversuch ergibt sich für ε_{Mises} :

$$|\varepsilon_{Mises}| = \left| \frac{2}{\sqrt{3}} * \varepsilon_{3,wahr} \right| \quad \text{Formel 2-21}$$

2.3.3 Lochaufweitungsversuch

Der Lochaufweitungsversuch („*hole expansion test*“ HET) ist ein konventioneller Versuch um die Kantenrissempfindlichkeit von Materialien zu testen, ISO IS 16630 [104]. In ein quadratisches Blech wird mittig ein Loch durch Fräsen oder Stanzen eingebracht und mit einem Biegedorn von der Unterseite mit vorgegebener Dehnrage aufgeweitet, bis ein Kantenriss entsteht. In Abbildung 2-16 ist die Versuchsdurchführung skizziert. Der Riss wird lokal an der Oberseite des Bleches initiiert (Schnittgrat matrizeutig). Durch die Aufweitung liegen rein uniaxiale Zugbelastungen an der Lochkante vor.

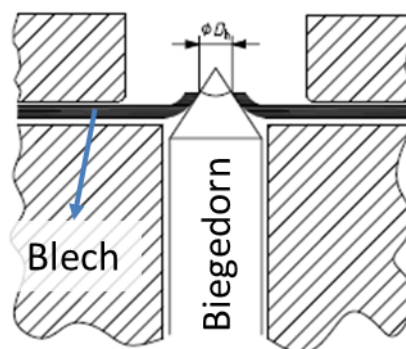


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des Lochaufweitungsversuches [104].

Das Messergebnis wird als Lambda-Wert bezeichnet und folgendermaßen berechnet:

$$\lambda = \frac{d - d_0}{d_0} \quad \text{Formel 2-22}$$

Mit d_0 dem ursprünglichen Lochdurchmesser (10 mm) und d dem Durchmesser des aufgeweiteten Loches nach Testende. Je stärker das Loch aufgeweitet werden kann, desto größer ist der Risswiderstand.

2.3.4 Schwertbiegeversuch

Der Schwertbiegeversuch (3-Punkt Biegeversuch nach VDA238-100 [105]) kann herangezogen werden, um den Restwiderstand unterschiedlicher Mehrphasenstähle zu charakterisieren. Bei diesem Versuch wird ein auf zwei Rollen frei gelagertes Blech mit einem Schwert gebogen. Es wird eine Kraft-Biegewinkel-Kurve mit einer Zugprüfmaschine aufgenommen. Nach einem anfänglich linearen Verlauf nimmt diese Kurve eine flache Steigung aufgrund der eingebrachten Materialdeformationen und Schädigungen ein (Ende des rein elastischen Verhaltens ins plastische hinein) und erreicht die Kraft einen Höchstwert. Dies wird als der kritische Biegewinkel α_{max} bezeichnet. Anschließend fällt die Kurve ab, es liegen postuniforme Zustände vor (vergleichbar mit dem Überschreiten der Gleichmaßdehnung im Zugversuch). In dieser Arbeit wurde, wie in [106] vor kurzem publiziert, dieser postuniforme Kraftabfall charakterisiert, indem die Steigung zwischen dem kritischen Biegewinkel und dem Wendepunkt des postuniformen Kraftabfalls $dF/d\alpha$ berechnet wurde. Dieser Materialkennwert gibt Auskunft über die Bruchzähigkeit des Materials. Bei Materialien mit großem Risswiderstand fällt dieser postuniforme Abfall weniger steil aus.

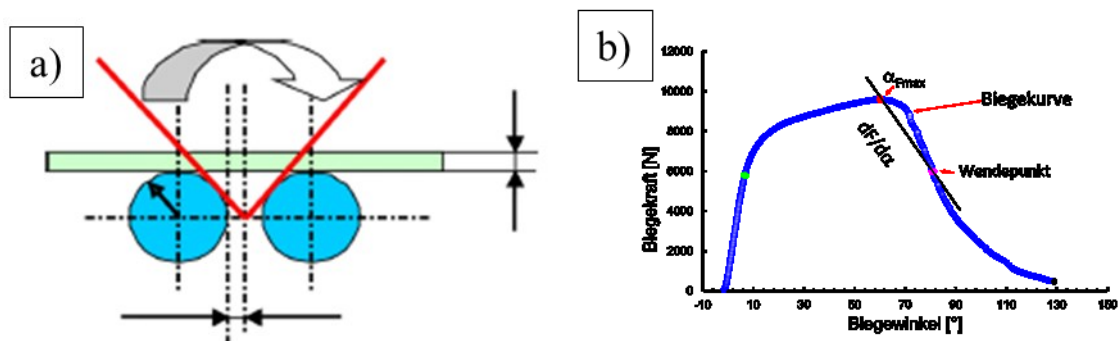


Abbildung 2-17: Schwertbiegeversuch

a) Versuchsaufbau

b) Auswertung der Biegekurve eines CP-1200 (α bei F_{max} und postuniforme Steigung $dF/d\alpha$)

2.3.5 Stanzversuch

Durch digitale Bildauswertung von Salpetersäure geätzten Kanten im Querschliff, können Rückschlüsse über die lokale Duktilität des Materials getroffen werden.

Blechtrennung durch Stanzen führt zu einer lokalen Belastung des Materials über die Bruchzähigkeit und somit werden starke Schädigungen eingebracht. An Salpetersäure geätzten Querschliffen wurden die Korndeformationen im Lichtmikroskop oder Rasterelektronenmikroskop sichtbar gemacht. Die Zone der Materialschädigung wird als Stanzeinflusszone („shear affected zone“ SAZ) bezeichnet. Die Tiefe der SAZ ist abhängig vom Verfestigungsexponenten n des Materials, also der Fähigkeit die Dehnung bei Einschnürung räumlich an die Umgebung weiter zu geben (globale Duktilität) [107]. Nach der Scherdeformation durch den Stanzvorgang wird eine „Kornlinienkrümmung“ („metal flow line“) sichtbar, welche charakterisiert wurde, Formel 2-23. Die Körner des Stahlgefüges werden in Scherrichtung von der ursprünglichen Ausrichtung/Deformation, der Walzrichtung, deformiert. Der Deformationsgrad in Rissursprungsnähe bestimmt den Risswiderstand. Die Körner des kaltgewalzten Materials sind ursprünglich in Walzrichtung ausgerichtet. Anhand des lokalen Winkels der Kornlinienkrümmung zur ursprünglichen Anordnung der Körner in Walzrichtung kann lokale Scherduktilität berechnet werden und als Funktion mit dem Abstand zur Schnittfläche angegeben werden [107] [108] [109] [121]. Somit wurde diese Methode der Bestimmung des Winkels der Kornlinienkrümmung als Werkzeug verwendet, um das Ausmaß der Vorschädigung einer Stanzkante bzw. den Risswiderstand der Probenmaterialien zu charakterisieren.

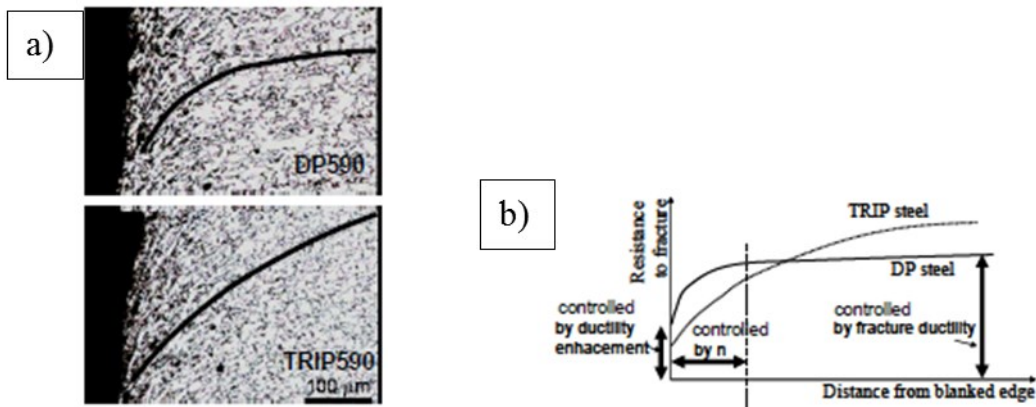


Abbildung 2-18: Charakterisierung der Stanzeinflusszone SAZ nach Lee [107].

a) Visualisierung der entstandenen „Kornlinienkrümmung“ durch Scherdeformation (Winkel θ) zweier Mehrphasenstähle zur Bestimmung der Tiefe der SAZ und des lokalen Risswiderstandes.

b) Schematische Darstellung der Tiefe der SAZ (Funktion des Verfestigungsexponenten n) und des lokalen Risswiderstandes.

Der Winkel der Kornlinienkrümmung θ ist mit der technischen Scherdehnung γ wie folgt verknüpft [107] [108]:

$$\gamma = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \tan \theta \quad \text{Formel 2-23}$$

und die wahre Scherdehnung wie folgt berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{2} \quad \text{Formel 2-24}$$

Zur Berechnung der Hencky Vergleichsdehnung („equivalent strain“ ε_{eq}) für mehraxiale Spannungsbelastungen $\varepsilon_{eq,H}$ wurde eine Formel von Onaka verwendet [110] [111] [112].

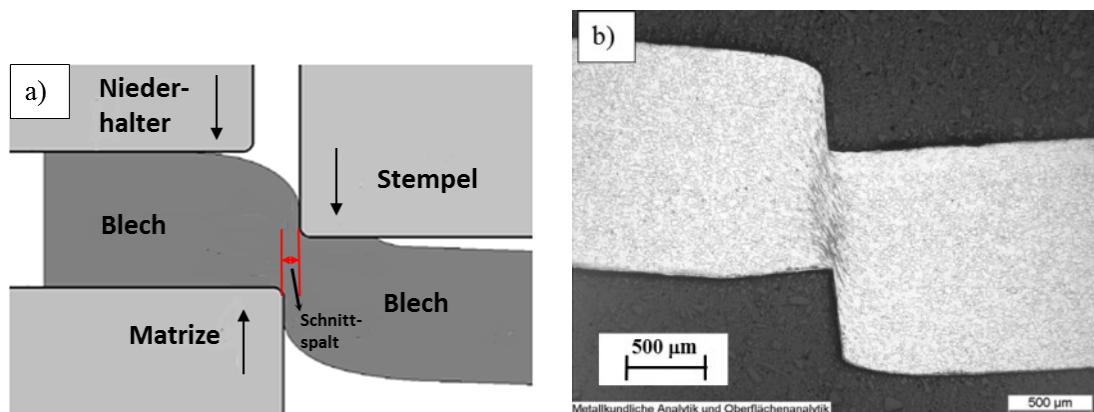
$$\varepsilon_{eq,H} = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{\gamma}{2} + \sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{4}} \right) \quad \text{Formel 2-25}$$

2.4 Vorschädigung von Zugproben durch Herstellungsprozesse

Die Wahl der Zugprobenform und Probenherstellung beeinflusst das Ergebnis eines Spannungsrissskorrosionstests maßgeblich. Nicht nur der Kerbfaktor der Zugproben, sondern auch die eingebrachten Materialschädigungen an der Rissursprungsstelle sind ausschlaggebend.

➤ Herstellung von Zugproben durch Stanzen

Die Vorschädigung des Materials durch Stanzen stellt einen besonders schwerwiegenden Fall der Vorschädigung dar. Das Material wird durch die Scherdeformation stärker als seine Schädigungstoleranz beansprucht, bis es schließlich zur Rissinitiierung und Blechtrennung kommt. In Abbildung 2-19 b) ist die Beanspruchung des Materials während der Stanzung deutlich ersichtlich, indem die Körner in Scheroberflächennähe stark verformt werden.



**Abbildung 2-19: a) Stanzprozess (Feinschneiden = mit Niederhalter) [113]
b) mit Salpetersäure geätzter Querschliff eines Weichstahls nach Stanzabbruch [113].**

Beim Stanzprozess laufen folgende Vorgänge bis zur Blechtrennung in folgender, chronologischer Reihenfolge ab:

- Eindringen des Stempels in das Material und elastische Verformung,
- plastisches Fließen des Materials bis zur Rissinitiierung,
- Rissinitiierung von der Blech Ober- und Unterseite. Rissvereinigung und folglich Blechtrennung

- An der Unterseite des Bleches bildet sich kurz vor Blechtrennung ein Grat durch das Eindringen der Matrize in das Blech.

Nachdem das Blech durchtrennt wurde, sind an der Schnittfläche 4 Zonen unterscheidbar: der Einzugsbereich, die Glattschnittzone, eine Bruchzone und der Grat. Je nach Stanzbedingungen und Bruchzähigkeit des Materials können diese Zonen größeren oder kleineren Anteil haben. Diese Zonen können anhand des geometrischen Aussehens eines Querschliffes an der gerundeten Schnittfläche charakterisiert werden, Abbildung 2-20.



Abbildung 2-20: Einteilung der Schnittflächenzonen in Einzugsbereich (Rollover), Glattschnittzone (Bright zone), Bruchzone (Fracture zone) und Grat (Burr) [114].

Die Qualität der Schnittkante wird durch die Schärfe der Scherklingen, eine eventuelle Neigung zwischen Matrize und Stempel und dem Schnittspalt zwischen Matrize und Stempel beeinflusst [114] [103]. Der optimale Schnittspalt ist abhängig vom verwendeten Material und der Blechdicke. Für Stahlbleche mit Zugfestigkeiten größer 450 MPa wird in etwa ein Schnittspalt von 9-12 % der Blechdicke empfohlen [114]. Wird der Schnittspalt zu klein gewählt, kommt es zu einem Materialfließen in seitlicher Richtung gegen den Stempel. Bei zu kleinem Schnittspalt wird das Blech zu weit in das Matrizenloch gezogen und deformiert, bevor es zu einer Rissinitiierung kommt. Die ober- sowie unterseitig entstehenden Risse kurz vor Blechtrennung verfehlen einander bei zu großem Schnittspalt (Abbildung 2-21 c). Dies hinterlässt vermehrte Mikrorisse in Stanzkantennähe, resultierend von Nebenrissen der ober- und unterseitig wachsenden Hauptrisse.

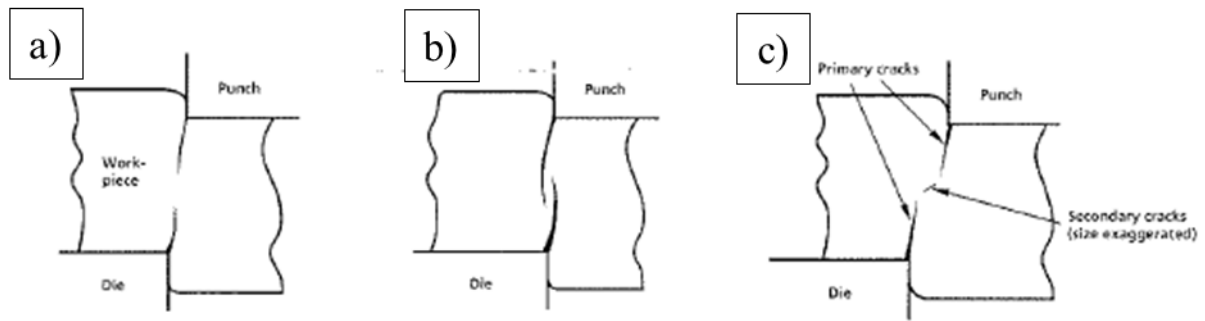


Abbildung 2-21: Auswirkung des Schnittspaltes (Abstand Matrize zu Stempel) auf die Schneidequalität [114].

- a) optimaler Schnittspalt**
- b) zu kleiner Schnittspalt**
- c) zu großer Schnittspalt.**

➤ **Herstellung von Zugproben durch Laserbeschnitt**

Neben dem Stanzen ist auch der Laserbeschnitt eine konventionelle Methode in der Automobilindustrie zur Blechtrennung. Laserbeschnitt ist ein thermisches Trennverfahren. Das Material wird auf Temperaturen größer der Schmelztemperatur erhitzt. Die Schnittqualität ist abhängig von der Laserenergie, der Vorschubgeschwindigkeit, der Blechdicke und der Fokussierung des Lasers. An der Schnittfläche entstehen in Abhängigkeit dieser Parameter mehr oder weniger große Fugen bzw. Riefen. Abseits der Oberflächentopografie können, je nach Werkstoff und Abkühlgeschwindigkeit, Mikrorisse durch Volumenschrumpfung durch Wiedererstarren des Materials entstehen [115] [116]. Durch die Temperaturbehandlung kommt es bei Stahlblechen zu einer Phasenumwandlung des Materials in der Wärmeeinflusszone (HAZ – heat affected zone). Je nach Ausgangsmaterial kann diese Zone härter oder weicher werden, als das unbehandelte Stahlgefüge. Konventionelle Laser sind CO₂ oder Nd:YAG Laser [103].

➤ **Herstellung von Zugproben durch Fräsen**

Fräsen ist ein spanabtragendes Verfahren. Es werden an der bearbeiteten Oberfläche plastische Mikroverformungen und Riefen eingebracht. Diese können als Mikrokerben wirken. Die Tiefe der plastischen Verformung ist äußerst gering und nicht größer als die Kerbtiefe der Riefen [117]. Die Materialschädigung hängt von der Fräsgeschwindigkeit und den Eigenschaften des Fräskopfes zusammen.

3. PRAKTISCHE VERSUCHE

3.1 Werkstoffe

Zur Generierung der Zugproben wurden mehrere großtechnisch hergestellte Stahlbleche der Produktionsroute der Voestalpine Stahl Linz GmbH entnommen. Hierfür wurden Tafeln aus den in der voestalpine Stahl GmbH produzierten Stahlbunden herausgeschnitten. Es handelt sich um Dualphasen und Komplexphasenstähle im kaltgewalzten Zustand.

**Tabelle 3-1: Übersicht der verwendeten Probenmaterialien.
mechanische Kennwerte nach DIN EN ISO 6892-1 [124],
Bezeichnungen siehe Tabelle 3-2 und Kapitel 3.2**

Material	Bund- nummer	Beschichtungs- art	Blechdicke [mm]	$R_{m,quer}$ [MPa]	$R_{p02,quer}$ [MPa]
DP 1000 HCT 980X	1	blank	1,44	1035	678 (66)
DP 1000 HCT 980X	2	blank	1,43	1070	715 (67)
DP 1000 HCT 980X	3	ZE 75/75	1,46	1115	706 (63)
DP 1000 HCT 980X	4	ZE 75/75	1,44	1070	753 (70)
DP 1000 HCT 980X	5	ZE 75/75	1,44	1064	749 (70)
DP 1000 HCT 980X	6	ZE 75/75	1,44	1077	733 (68)
CP1200 HCT 1180C	7	ZE 75/75	1,62	1215	1055 (87)
DP1200 HCT 1180X	8	ZE 75/75	1,18	1263	1048 (83)
DP1000 HCT 980X	9	Z 100	1,15	1050	704 (67)
DP 1000 HCT 980X	10	Z 100	1,2	1048	765 (71)
DP 1000 HCT 980X	11	Z100	1,5	960	701 (73)
DP1000 HCT 980X	12	ZF 100	1,25	993	648 (65)
DP 1000 HCT 980X	13*	blank (Laborgeglüht)	1,41	1030	597 (58)

* Bund Nummer 13 wurde im walzharten Ausgangszustand der großtechnischen Fertigungsroute entnommen und nicht im weichgeglühtem Zustand. Dieses Probenmaterial diente zur Herstellung Laborgeglühter und Laborverzinkter Proben – Kapitel 4.3.1 und 4.3.2.

Tabelle 3-2: Abkürzungsübersicht der verwendeten Proben (Tabelle 3-2), nähere Beschreibungen zu den Beschichtungseigenschaften unter Kapitel 3.2.

Abkürzung	Merkmal	Bedeutung
DP, CP	Material	Dualphasen-, Komplexphasenstahl
1000	Härte	1000 MPa
HCT980	Stahlsortenbezeichnung Nach DIN EN 10152	
X, C	Material	X: Dualphasenstahl, C: Komplexphasenstahl
ZE	Beschichtungsart	Elektrolytisch verzinkt
Z	Beschichtungsart	feuerverzinkt
ZF	galvannealed	Feuerverzinkung mit anschließender Wärmebehandlung
100	Schichtdicke	100 g/m ² Schichtauflage, gültig für feuerverzinkte Bleche (~ 7,5 µm je Blechseite)
75/75	Schichtdicke	7,5 µm Schichtauflage je Blechseite, gültig für elektrolytisch verzinkte Bleche

Tabelle 3-3: chemische Zusammensetzung des CP-1200 Bundes [Gew. %]

C	Si	Mn	Cr
~0.16	<0.2	1.75 – 2.25	~0.3

Tabelle 3-4: chemische Zusammensetzungen des DP-1200 Bundes [Gew. %]

C	Si	Mn	Cr
~0.2	<1	2 – 2.5	~0.3

Tabelle 3-5: chemische Zusammensetzung der DP-1000 Bunde [Gew. %]

C	Si	Mn	Cr
~0.15	<0.5	2 – 2.5	~0.5

3.1.1 Großtechnisch hergestellte Lochzugproben

Die in Tabelle 3-1 aufgelisteten Probenmaterialien wurden nach dem kontinuierlichem Glühprozess entnommen. Elektrolytisch verzinkte Bleche wurden nach diesem Glühprozess bei 40 °C verzinkt. Die feuerverzinkten Bleche wurden direkt vor dem kontinuierlichen Eintauchen des Stahlbundes in das Zinkbad glühbehandelt. Aus den Probenblechen wurden gestanzte Lochzugproben hergestellt. Aus Stahlbund 3 wurden auch durch Fräsen und Laserbeschnitt Lochzugproben hergestellt.

Zu berücksichtigen ist, dass die Dualphasenstähle mit einer Zugfestigkeit von etwa 1000 MPa über zwei unterschiedliche Glühkurvenfunktionen hergestellt wurden, bevor sie elektrolytisch und feuerverzinkt wurden, Abbildung 3-1. Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Stähle ist in den Tabelle 3-3 bis Tabelle 3-5 enthalten.

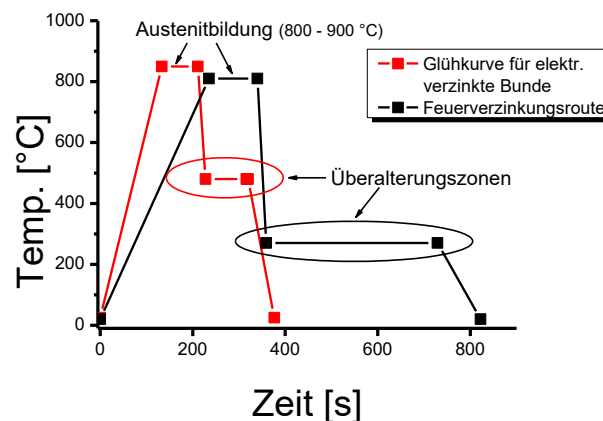


Abbildung 3-1: Glühkurven zur Herstellung von elektrolytisch verzinkten und feuerverzinkten DP-1000 Stahlbunden. Die Überalterungszonen sind eingekreist hervorgehoben.

Die unterschiedlichen Glühbehandlungen der feuerverzinkungs- und elektrolytischen Verzinkungsrouten können zu Abweichungen in der Homogenität der Materialien führen.

3.1.2 Laborverzinkte Lochzugproben

Aus dem DP-1000 Stahlbund mit Nummer 13 in Tabelle 3-1 wurde Probenmaterial nach dem Kaltwalzen, aber vor dem Glühprozess entnommen. Dieses Probenmaterial wurde anschließend mit Hilfe von kleintechnischen Verzinkungs- und Wärmebehandlungsanlagen in der voestalpine Stahl GmbH Linz weiter bearbeitet. Hierfür wurden ein Glüh Simulator, ein Feuerverzinkungssimulator und ein elektrochemischer Beschichtungssimulator verwendet. Die eingestellten Prozessparameter waren den großtechnisch verwendeten Anlagen nachempfunden.

Die mittlere Schichtdicke der beschichteten Proben betrug 15 μm . Es wurden Proben tafeln (130 mm x 200 mm) entnommen und am Feuerverzinkungssimulator geglüht, entsprechend der Herstellung eines großtechnischem DP-1000 Stahlbundes, Abbildung 3-1, und am Ende der Überalterungszone in das Zinkbad getaucht. Aus den hergestellten Proben tafeln mit unterschiedlicher Beschichtungsart wurden gestanzte Lochzugproben angefertigt. Diese wurden unter statischer Spannungsbelastung getestet. Die Glüh atmosphere bestand zu 95 Vol-% aus Stickstoff und 5 Vol-% aus Wasserstoff.

Der verwendete Feuerverzinkungssimulator bot die Möglichkeit einer definierten Zugabe von Wasserdampf in die Glüh atmosphere. Je höher der Taupunkt in der Glüh atmosphere, desto stärker wird die Oberfläche der geglühten Stahl tafeln im allgemeinen randentkohlt. Dies bedeutet, dass die reduzierende Atmosphäre zu einer Abnahme des Kohlenstoffgehaltes des Stahlgefüges in einer Tiefe bis zu 20 μm der Oberfläche geführt hat und eine Umwandlung des Mehrphasenstahls in Ferrit bewirkte. In dieser weicheren Zone ist der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff folglich erhöht.

Um diesen Einfluss auf die Wasserstoffsensitivität zu ermitteln, wurde in der Versuchsmatrix mit laborbeschichteten Proben der Taupunkt variiert. Ein Taupunkt von -30 °C entspricht einer Absolutfeuchte von 0,04 %, 0 °C von 0.6 % und $+10\text{ °C}$ von 1.21 %. Unter Verwendung eines Taupunktes von -30 °C trat keine nachweisbare innere Oxidation an der Probenoberfläche auf. Dies konnte mittels Rasterelektronenmikroskop vermessen werden, Abbildung 3-2. Bei einem Taupunkt von -30 °C wurde keine Randentkohlung festgestellt. Ein Taupunkt von $+10\text{ °C}$ in der Überalterungszone bewirkte eine Randentkohlung und somit eine Ferritanreicherung in bis zu $50\text{ }\mu\text{m}$ Tiefe.

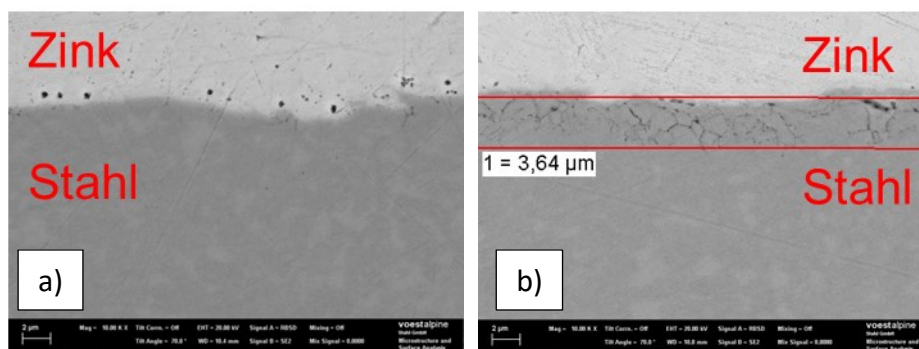


Abbildung 3-2: Korngrenzenoxidation, DP1000, Glühkurve analog zu Abbildung 3-1 für die Feuerverzinkungsroute
a) Taupunkt von -30 °C in der Überalterungszone, keine Korngrenzenoxidation.
b) Taupunkt von $+10\text{ °C}$ in der Überalterungszone, innere Korngrenzenoxidation von ca. $3,6\text{ }\mu\text{m}$.

3.2 Beschichtungsarten

Die getesteten Beschichtungssysteme waren: ZE, Z, ZF und ZM. Diese Kürzel stehen als Abkürzungen der unterschiedlichen Beschichtungssysteme. Das Anfügen einer Zahl nach dieser Abkürzung weist auf die Schichtdicke hin und zwar in μm mal den Faktor 10. Z.B. steht ZE 75/75 für eine elektrolytisch aufgebraute Zinkschicht mit einer mittleren ober- und unterseitiger Schichtauflage von $7.5 \mu\text{m}$, Abbildung 3-3. Bei feuerverzinkten Güten wird die Schichtdicke in g/m^2 angegeben. Somit steht Z 100 für ein feuerverzinktes Blech mit $100 \text{ g}/\text{m}^2$ Band Blechauflage. Dies entspricht ebenfalls einer Schichtdicke von ca. $7,5 \mu\text{m}$ pro Blechseite.

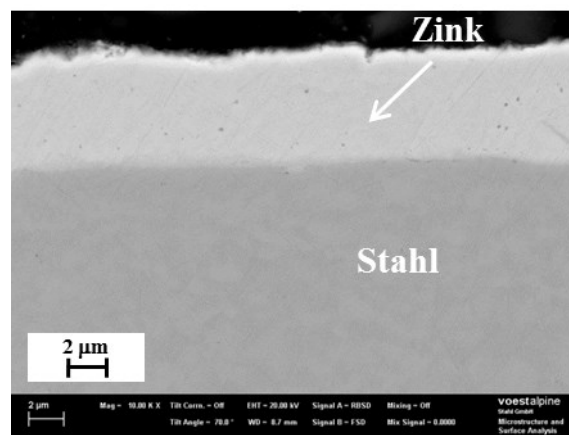


Abbildung 3-3: Beispielbild für die mittlere Schichtdicke der verwendeten Beschichtungssysteme, elektrolytisch verzinkte Stahlprobe.

Die unterschiedlichen Beschichtungsarten wurden sowohl großtechnisch als auch im Labor kleintechnisch aufgebracht.

ZE – Elektrolytisch verzinktes Stahlband: Diese wurden aus einer sauren Sulfatlösung bei hohen Stromdichten abgeschieden. Es entstand eine sehr reine Zinkschicht, welches nadelförmig kristallisierte. Aufgrund der hohen Überspannung von Wasserstoff auf Stahl und Zink, wurde eine nahezu 100 prozentige Stromausbeute bei der Herstellung dieser Schicht erreicht.

Z – Feuerverzinktes Stahlband: Die kaltgewalzten Stahlbänder wurden direkt am Ende der Glühbehandlung verzinkt. Nach der thermischen Überalterung wurde das Stahlband in ein flüssiges Zinkbad getaucht. Neben Zink wurde Aluminium zulegiert. Die Schichtzusammensetzung bestand zu etwa 99.5 % Zink und 0.5 % Aluminium.

ZF – Galvannealed Stahlband: Galvannealed steht für „galvanized und annealed“. Hierbei wurde das zuvor feuerverzinkte Stahlband anschließend einer Glühbehandlung ausgesetzt. Dadurch ist davon auszugehen, dass sich Zink-Eisen-Phasen mit einem abnehmenden Eisenkonzentrationsgradienten in der Schicht von der Stahlgrenzfläche hin zur Oberfläche der Korrosionsschutzschicht gebildet haben.

ZM – Feuerverzinktes Zink-Magnesium Stahlband: Diese Probenmaterial wurde ausschließlich aus Bund 13 (walzhart) in Tabelle 3-1 labortechnisch hergestellt. Die Herstellung erfolgte analog zu großtechnischen, feuerverzinkten Stahlband. Der flüssigen Zinkschmelze wurden 2 Gewichtsprozent Aluminium und 2 Gewichtsprozent Magnesium zulegiert. Es bildete sich neben der Zinkphase eine Erstarrungsphase aus ternärem Zn/Al/MgZn₂ aus [118]. Diese Schicht besitzt im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 11997-1:2006 [120] eine deutlich bessere Korrosionsperformance als herkömmlich feuerverzinktes Stahlband [118].

Blank – unbeschichtetes Stahlband: Die blanken Proben tafeln ohne Korrosionsschutzschicht wurden nach dem finalen Bandglühprozess und vor der elektrolytischen Verzinkung einer großtechnischen Stahlbandproduktionsroute entnommen.

In Abbildung 3-4 sind die vorhin beschriebenen Beschichtungsarten in einer hochauflösenden Aufnahme mittels Elektronenmikroskopie zu sehen. Diese Oberflächenbeschaffenheiten entstehen nach großtechnischer Herstellung im Stahlwerk.

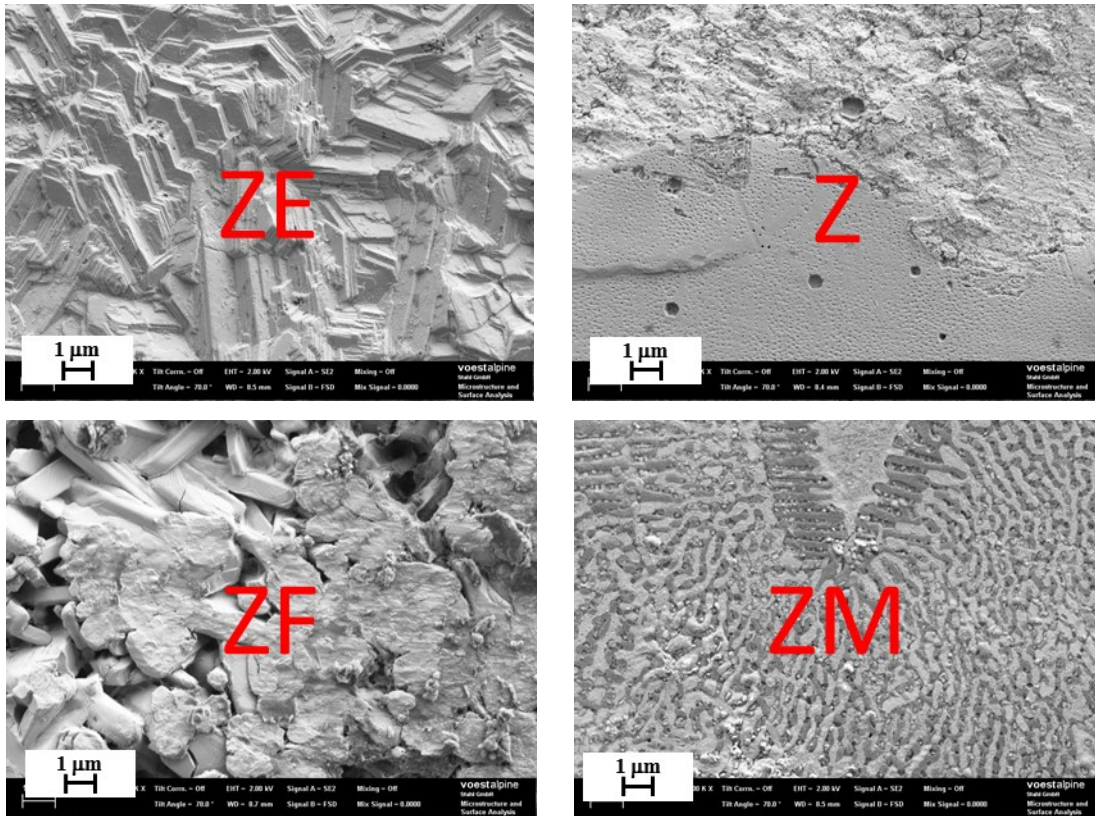


Abbildung 3-4: REM Bilder von Oberflächen der verwendeten Korrosionsschutzschichten vor Korrosionsangriff. Die Probenreinigung erfolgte mittels alkalischem Tensid.

In Abbildung 3-5 sind die in dieser Arbeit verwendeten Oberflächen nach einem Angriff in 5 % NaCl abgebildet. Die Korrosion erfolgte an Lochzugproben, wie sie für die Versuche mit statischer Zugbelastung verwendet wurden. Der Angriff auf die Oberfläche nach bereits wenigen Stunden ist relevant für die Interpretation der Spannungsrissskorrosionstests.

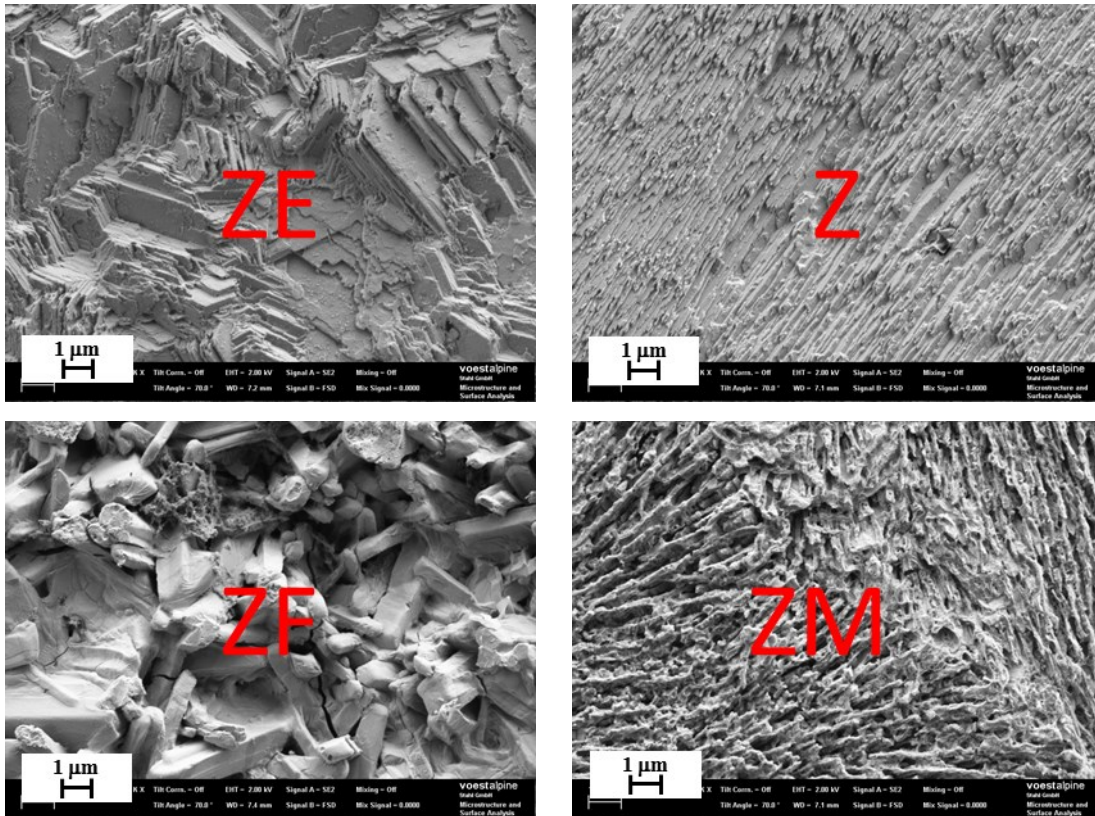


Abbildung 3-5: REM Bilder von Oberflächen der verwendeten Korrosionsschutzschichten nach 8 Stunden Immersion in 5 % NaCl Lösung. Die Probenreinigung erfolgte mittels alkalischem Tensid.

3.3 Spannungsrisskorrosionstest

Der verwendete Test zur Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität entspricht einem „constant load test“. Zugproben wurden einer statischen Spannungsbelastung ausgesetzt und auf wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion hin untersucht, indem eine Korrosionsreaktion gestartet wurde und das Auftreten von Rissen festgehalten wurde.

3.3.1 Versuchsaufbau

Um die gewünschte Spannungsbelastung aufzutragen, wurden Prüfringe verwendet, Abbildung 3-6. Durch Kompression dieser Ringe um eine bestimmte Weglänge wird eine Kraft auf die im Inneren des Prüfrings eingespannte Probe aufgebracht. Die Prüfringe wurden durch Einsatz einer Zugprüfmaschine der Firma MTS GmbH mit geeichter Kraftmessdose kalibriert. Die Messung des Kompressionsweges der Ringe wurde mit einer Messuhr von Mitutoyo des Typs C1012B bewerkstelligt. Die Messuhr konnte zwischen den beiden angebrachten Anbaukonsolen am Prüfring fixiert werden, Abbildung 3-6.

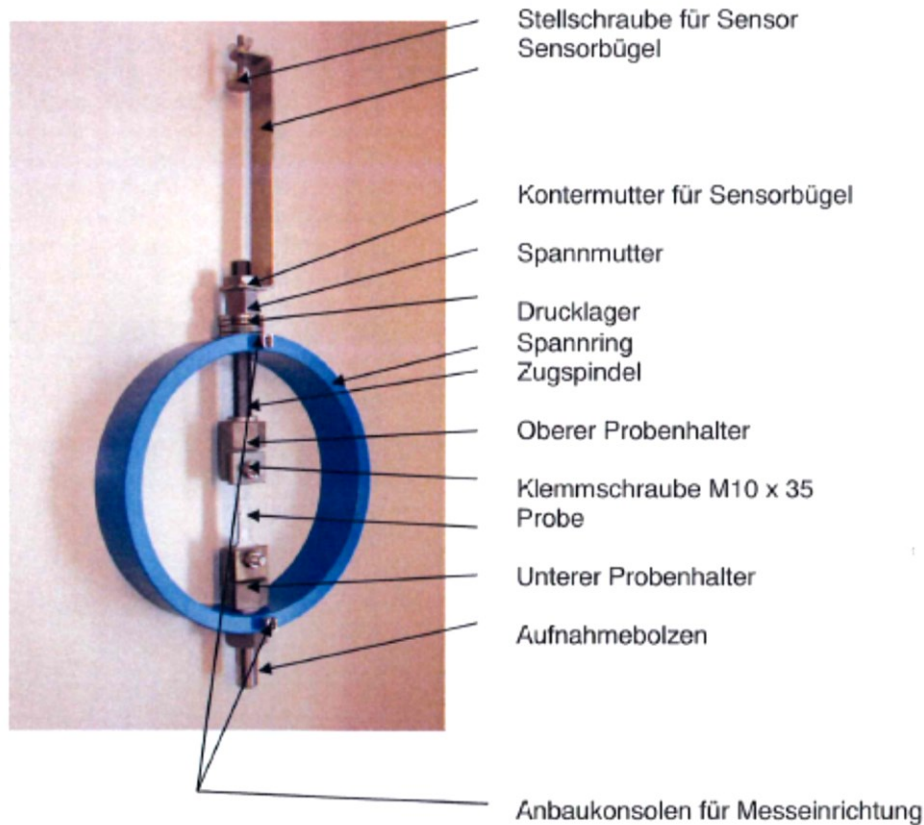


Abbildung 3-6: Prüfring für Spannungsrissskorrosionstests [119].

Im Dauerstandexperiment wurde zuerst die Spannung über Kompression des Prüfrings an die Zugproben aufgetragen und anschließend der Korrosionsversuch gestartet. Es wurden 2 unterschiedliche Korrosionsbedingungen eingestellt: 1) ruhender Elektrolyt mit geringem Elektrolytvolumen und 2) fließender Elektrolyt mit großem Elektrolytvolumen, Abbildung 3-7 und Abbildung 3-8. In beiden Fällen war die korrosiv belastete Fläche gleich groß, Abbildung 2-8. Diese betrug 7.2 cm^2 bei einer Blechdicke von $1,4 \text{ mm}$. Die Proben wurden mit einem Dicht-Klebstoff entweder an den Schlitz eines Polyethylenbechers (Korrosionszelle) oder mittig in einem Silikonschlauchstück befestigt. Dieses Silikonschlauchstück konnte mit Schlauchverbindern in ein Kreislaufsystem eingebunden werden.

➤ **Ruhende Elektrolytbedingungen**

Wurden ruhende Elektrolytbedingungen gewählt, so wurde eine kleine Korrosionszelle um die Lochzugprobe fixiert.

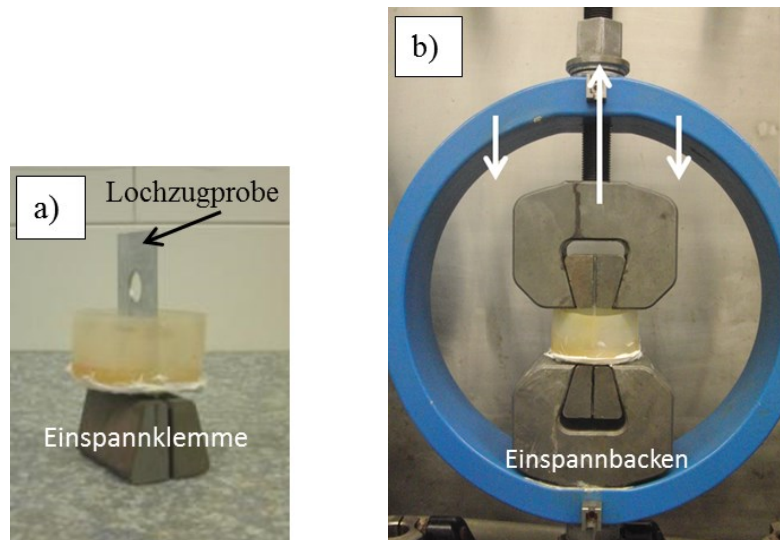


Abbildung 3-7: Versuchsaufbau für Dauerstandexperimente mit ruhendem Elektrolyt und 5 mL/cm².

a) Korrosionszelle mit Lochzugprobe und Einspannklemme.

b) im Prüfring eingespannte Lochzugprobe mit Korrosionszelle.

Für den Versuchsaufbau mit ruhenden Elektrolytbedingungen wurde ein Verhältnis von Elektrolytvolumen zu Probenoberfläche von 5 mL pro cm² gewählt, Abbildung 3-7.

➤ **Strömende Elektrolytbedingungen**

Strömende Elektrolytbedingungen wurden durch Implementierung eines Kreislaufsystems bewerkstelligt. Die Lochzugproben wurden mittig in einem Silikonschlauch mit 18 mm Durchmesser befestigt, Abbildung 3-8 und 10 Liter Elektrolyt in einem Kreislaufsystem gepumpt. Eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 m/s und ein Verhältnis von Elektrolytvolumen zu Probenoberfläche von 2000 mL/cm² wurden eingestellt.

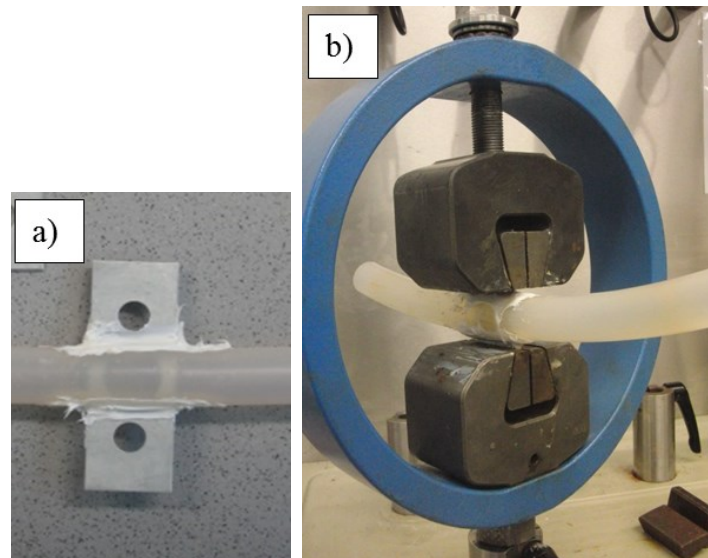


Abbildung 3-8: Versuchsaufbau für den Spannungsrisskorrosionstest mit fließendem Elektrolyt und 2000 mL/cm^2 .

a) im Silikonschlauch befestigte Lochzugprobe

b) Implementierung einer Lochzugprobe mit Schlauchstück in einem Prüfring.

Bei fließenden Korrosionsbedingungen wurde ein Elektrolytkreislauf im Spannungsrisskorrosionstest installiert. Der Elektrolytfluss wurde mit einer Kreiselpumpe eingestellt. Ein Kanister diente als Elektrolytreservoir und ermöglichte den Einsatz von großen Elektrolytmengen.

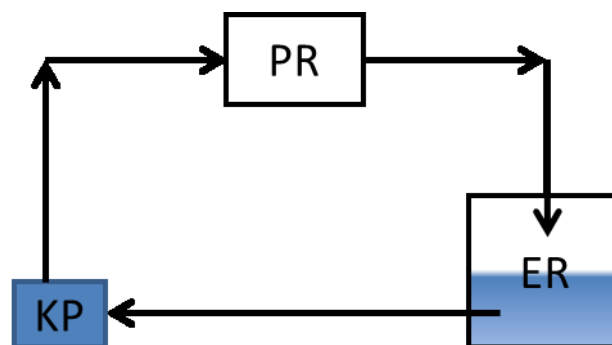


Abbildung 3-9: Schema eines Spannungsrisskorrosionsexperimentes mit fließendem Elektrolytbedingungen und großem Elektrolytvolumen.

PR = Prüfring, ER = Elektrolytreservoir, KP = Kreiselpumpe.

Die Pfeilrichtung symbolisiert die Fließrichtung des Korrosionsmediums.

3.3.2 Zugproben

In dieser Arbeit wurden Lochzugproben zur Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität verwendet. Diese sind der Prüfvorschrift SEP 1970, zur Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität von Stahlblechen, entnommen [77].

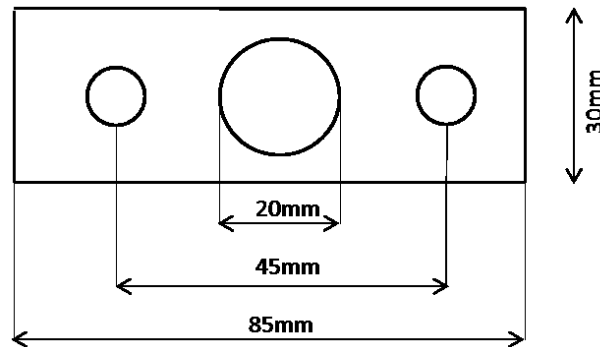


Abbildung 3-10: Geometrie der Lochzugprobe nach SEP 1970 [77].

Die Lochzugprobe besteht aus einem Blechstreifen der Größe 85 mm x 30 mm mit einem zentral eingebrachten Loch eines Durchmessers von 20 mm. Die beiden äußeren Löcher der Lochzugprobe dienen zum Fixieren der Zugprobe im Prüfring. Die Herstellung der Zugproben erfolgte durch Stanzen, Laserbeschnitt oder Fräsen.

Die Stanzung wurde bei allen verwendeten Proben an einer eigens für diesen Zweck angefertigten Stanze durchgeführt. Die Blechstreifen der Größe 85 mm x 30 mm wurden zuerst an einer Schlagschere zugeschnitten. Die seit mehreren Jahren verwendeten Scherklingen dieser Stanze wurden auch im Zeitraum dieser Arbeit nie nachgeschliffen, wodurch davon auszugehen ist, dass sich die Schneidqualität der Proben während des Zeitraums dieser Arbeit nicht merklich verändert hatte. Als Schnittspalt konnten etwa 10 Prozent der Blechdicke ermittelt werden. Diese Berechnung geschah durch Auswertung von Querschliffen der Stanzkante nach einer Methode in Anlehnung an Wu [121] und Chen [142]. Anhand eines Querschliffes, wie in Abbildung 2-20, kann der Abstand der beiden Scherklingen ermittelt werden. Die Stempelauflagefläche am Blech ist auf der Innenseite des Grates erkennbar und die Kontaktfläche zwischen Blech und Stempel entspricht dem Schnittflächenanteil der Glattschnittzone. Misst man die Wegdifferenz dieser beiden Punkte durch digitale Bildbearbeitung und normiert diesen Abstand der Scherklingen mit der Blechdicke, lässt sich der Schnittspalt der verwendeten Stanze errechnen. Dieser

beträgt für die verwendete Stanze 10 – 12 % bei einer Dicke eines DP-1000 Bleches von 1.4 mm. Somit entspricht der Schnittpalt den Prüfanforderungen der Prüfvorschrift SEP1970 [77].

Die durch Laserbeschnitt hergestellten Lochzugproben wurden mit einem konventionellen CO₂-Laser der Firma Rofin hergestellt.

Wird die Lochzugprobe mit einer statischen Spannung belastet, so bildet sich eine Spannungsverteilung aus. Die größte lokale Erhöhung der Spannungsbelastung wird am Stanzloch an der Stelle des kleinsten Querschnittes erzeugt.

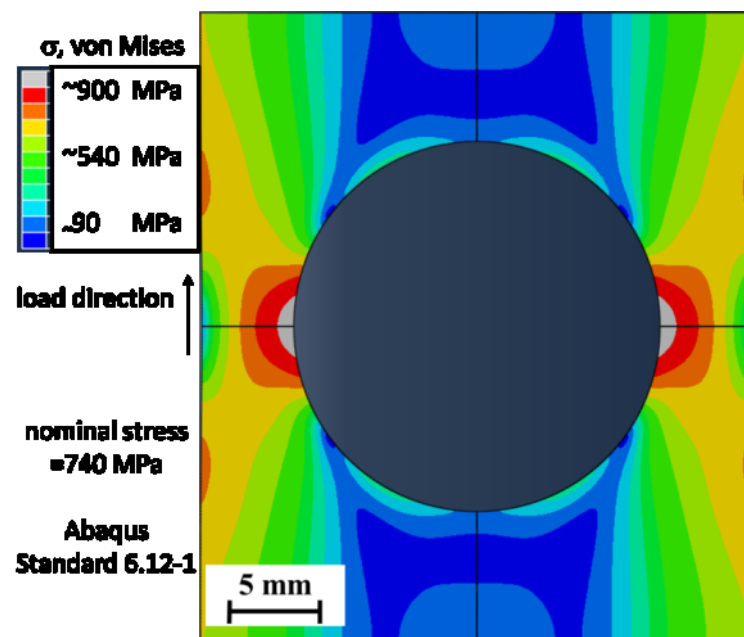


Abbildung 3-11: *Abaqus Finite Element Simulation* einer statisch beanspruchten Zugprobe mit 20 mm Loch und 30 mm Probenbreite. Spannungsverteilung für eine nominelle Spannungsbelastung am kleinsten Querschnitt von 67 % der Zugfestigkeit für einen DP-1000 Stahl.

3.3.3 Versuchsdurchführung und Testresultat

Alle Proben wurden vor Testbeginn mit einem alkalischen Reinigungsmittel von Henkel (Ridoline C72, 7.5 g/L) für 5 Minuten bei Raumtemperatur gereinigt, um Ölrückstände zu entfernen. Anschließend wurden die Proben für 60 Sekunden in Aceton ausgelagert und Ultraschall gereinigt. Nach Spülung mit deionisiertem Wasser wurden die Proben mit Druckluft getrocknet und schließlich im Spannungsrisskorrosionstest in einem Prüfring eingespannt. Danach wurde die Prüflösung in die Zelle gefüllt und der Versuch gestartet.

Ausgewertet wird die Zeit bis zum Riss der Probe, beziehungsweise ob im Spannungsrisskorrosionstest ein Risswachstum hervorgerufen wurde, nachdem die Spannungsbelastung aufgebracht und der Korrosionsprozess gestartet wurde. Werden Zugproben bei unterschiedlichen nominellen Spannungsbelastungen getestet, ist davon auszugehen, dass es eine kritische Spannung gibt, ab welcher eine Rissinitiierung ermöglicht wird. Der Übergang von unkritischer zu kritischer Spannungsbelastung war mit dieser Prüfmethode nicht scharf, Abbildung 3-12.

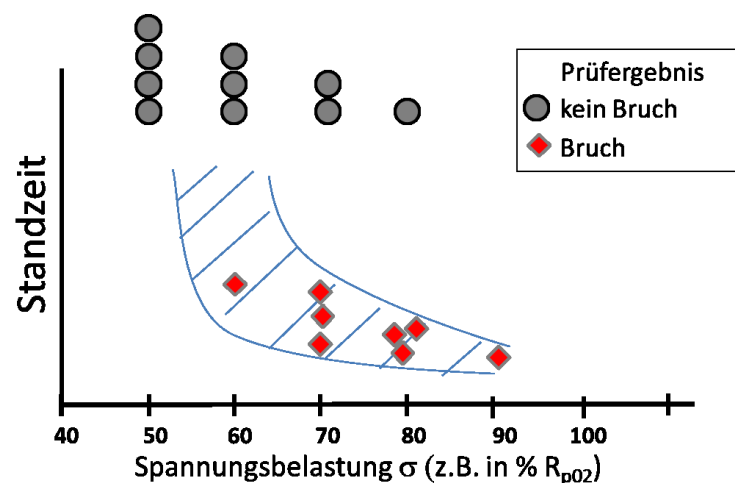
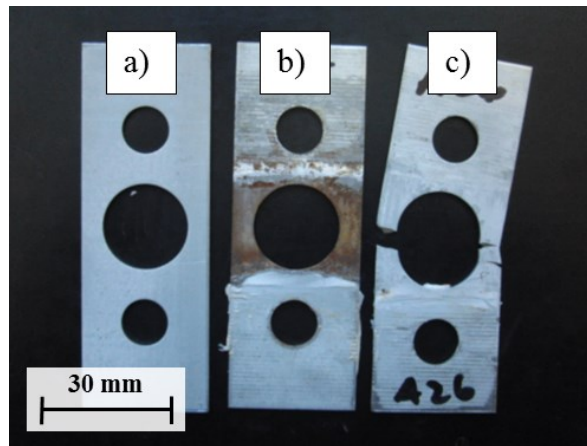


Abbildung 3-12: Skizzierte Testergebnissen (runde oder rautenförmige Punkte) im Spannungsrisskorrosionstest als Funktion der Spannungsbelastung.

Als Testresultat wurden Proben mit einem Riss über den kleinsten Querschnitt parallel zur Spannungsbelastung (gebrochene Proben) oder Proben ohne Riss über die Querschnittsfläche erhalten, Abbildung 3-13.



**Abbildung 3-13: Verzinkte Lochzugproben: a) Lochzugprobe „as delivered“
 b) Lochzugprobe nach > 96 h Korrosion ohne Rissinitiierung
 c) Lochzugprobe nach 4 Stunden Auslagerung und Bruch der Probe, 5 % NaCl Lösung**

Eine Zugprobe hatte die Prüfung bestanden, wenn nach 96 Stunden kein Bruch eingetreten war. Mit Hilfe eines am Prüfring angebrachten Sensorbügels, Abbildung 3-6, wurde nachdem die Probe gerissen war automatisch ein induktiver Kontakt zu einer Zeitmessuhr unterbrochen und die Prüfzeit festgehalten.

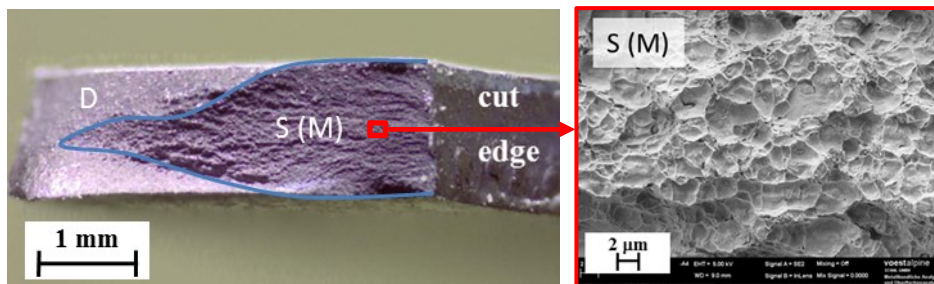


Abbildung 3-14: Bruchfläche einer gestanzten Lochzugprobe (Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop) nach dem Spannungsrissskorrosionstest. Material: DP-1000 D: Duktiler Restbruch, S(M) wasserstoffinduzierte Sprödbereichfläche (entspricht Mischbruch mit Grübchen, wie in [122])

In Abbildung 3-14 sind zwei Bruchbereiche über den Querschnitt einer gebrochenen Lochzugprobe zu sehen: Der wasserstoffinduzierte Sprödbereich und der duktile Restbruchbereich. Nimmt der Querschnitt durch Anwachsen des Sprödbereiches eine zu große Fläche ein, wird der Test durch einen schlagartigen Restbruch beendet, da die Nennspannung die Zugfestigkeit überschreitet (D). In dieser Abbildung wurde der Sprödbereich auch als Mischbruch bezeichnet, da, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben,

ein wasserstoffinduzierter Spröbruch auch Merkmale eines duktilen Bruches zeigen kann. Das Risswachstum setzte ein, nachdem die kritische Wasserstoffkonzentration in Rissursprungsnähe erreicht wurde, Abbildung 3-15.

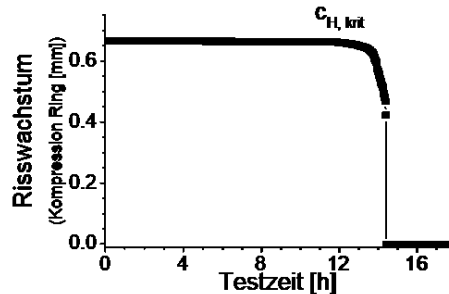


Abbildung 3-15: Einsetzen des Risswachstums (Dehnung der Zugprobe in mm) als Funktion der Zeit im Spannungsrissskorrosionstest mit statischer Spannungsbelastung und korrosiver Beladung. Im Prüfversuch gerissene Lochzugprobe aus DP1000 Material.

3.3.4 Festgelegte Kriterien zur Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität und Prüfmethodeevaluierung

Verschiedene Parameter (Material, Korrosionsbedingung) wurden bezüglich Ihrer Wasserstoffsensitivität mit dem Spannungsrissskorrosionstest geprüft. Folgende Kriterien wurden festgelegt, um diese Auswertung zu ermöglichen.

1. Verschiebung des kritischen threshold-Spannungswertes ohne Auftreten von gebrochenen Proben. Liegt diese kritische Spannungsbelastung (z.B. 50 % von R_{p02}) in einem Fall höher oder niedriger (um 10 % R_{p02}) als unter Verwendung eines anderen Testparameters (anderes Material oder Korrosionsbedingungen), so liegt eine signifikante Differenz in der Wasserstoffsensitivität vor.
2. Werden Proben zweier unterschiedlicher Materialien oder Korrosionsparameter bei ein und derselben Spannungsbelastung verglichen, so kann das Verhältnis der gebrochenen zu nicht gebrochenen Proben in Prozent des jeweiligen Parameters verglichen werden. Je mehr Proben gemessen werden, desto aussagekräftiger wird dieses Verhältnis.
3. Die durchschnittliche Standzeit, bis die Probe über ihren kleinsten Querschnitt gerissen ist, kann als Auswertekriterium herangezogen werden. Ob es zum

Auftreten einer Rissbildung wird als höherrangiges Kriterium zur Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität betrachtet, als die Zeitdauer bis zum Überschreiten der kritischen Wasserstoffkonzentration in der Probe, der Standzeit.

➤ **Spannungsrissskorrosionstest - Messmethodeevaluierung**

Werden unterschiedliche Materialien oder Korrosionsparameter im Spannungsrissskorrosionstest abgeglichen, muss eruiert werden, wie viele Versuche nötig sind, um eine signifikante Differenz der Wasserstoffsensitivität nach den Punkten 1 bis 3 des vorhergehenden Absatzes feststellen zu können. Die Streuung der Ergebnisse stellt eine wichtige Rolle dar, um verschiedene Prüfparameter vergleichen zu können. In dieser Arbeit wurden daher mehrere Proben bei unterschiedlichen Spannungsbelastungen geprüft, um gesicherte Aussagen zu erlangen.

Wird im Spannungsrissskorrosionstest die angelegte Spannungsbelastung nur geringfügig geändert, kann das Prüfergebn schlagartig verändert werden, Abbildung 3-16.

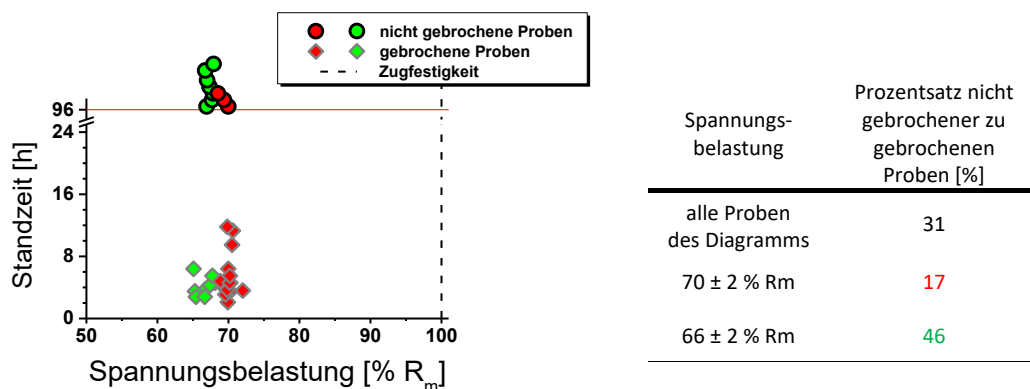


Abbildung 3-16: Geprüfte Proben im Spannungsrissskorrosionstest als Funktion minimal unterschiedlicher Spannungsbelastungen. Rechts: Auswertung in Prozent nicht gebrochener zu gebrochenen Proben innerhalb eines Spannungsbereiches. DP-1000 ZE 75, ruhender Elektrolyt, 5 % NaCl, 5 mL pro cm² Probenoberfläche, gestanzte Lochzugproben.

Wie in Abbildung 3-16 erkennbar ist, können feine Unterschiede der angelegten Spannungsbelastung zu einem unterschiedlichen Ergebnis im Spannungsrissskorrosionstest führen. Um eine Verfälschung der Prüfergebnisse auszuschließen, ist daher eine monatlich durchzuführende Neukalibration der Prüfringe von Nöten gewesen.

3.4 Rein elektrochemische Versuche

Der Wasserstoffeintrag im Spannungsrisskorrosionstest ist von der Korrosionsrate abhängig, welche mit der Beschichtungsart verknüpft ist. Anhand von Kurzschlussmessungen wurde die Korrosionsrate gemessen, wie diese zwischen verzinkter und blanker Fläche einer Lochzugprobe herrschen. Hierbei ist es jedoch nötig, die Anode und die Kathode in einer Versuchsanordnung voneinander zu trennen.

Es wurde ein Versuchsaufbau gewählt, in dem das Verhältnis von Anode zu Kathode jenem von verzinkten Lochzugproben unter Korrosion im Spannungsrisskorrosionstest entspricht, Abbildung 3-17. Die Schnittfläche eines 7 cm x 2 cm DP-1000 Blechstreifens wurde als Anode gegen eine beschichtete Fläche von 12,5 cm² Fläche kurzgeschlossen und der Korrosionsstrom gemessen.

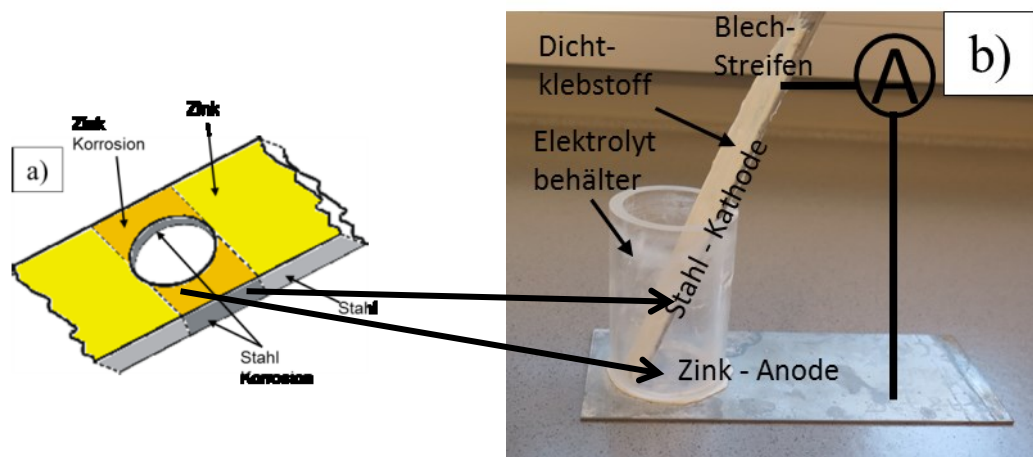


Abbildung 3-17: a) Anodenfläche (Zink des Mittelteils der Lochzugprobe) und Kathodenfläche (Stahl der Schnittkante) einer Lochzugprobe.

b) set up des Kurzschlussexperimentes. Ein elektrischer Kontakt der Schnittkante eines Blechstreifen und der verzinkten Oberfläche eines Bleches. Verwendung einer elektrochemischen Zelle aus Plexiglas als Elektrolytbehälter.

Mittels Schlagschere wurden Blechstreifen hergestellt und mit einem Dicht-Klebstoff wurde die gesamte Fläche, mit Ausnahme der Schnittfläche, abgeklebt. Dadurch entspricht die Schnittfläche der Blechstreifen der Kathode im Kurzschlussexperiment. Auch bei

Lochzugproben entspricht die Schnittfläche gestanzter Proben der Kathode. Als Anode wurde ein beschichtetes Blech verwendet. Der Korrosionsstrom zwischen dem kurzgeschlossenen beschichtetem Blech und dem Blechstreifen wurde gemessen, Abbildung 3-18.

Die elektrochemische Zelle (Rohr aus Plexiglas) wurde durch einen Dicht-Klebstoff auf der Oberfläche eines beschichteten Bleches angebracht.

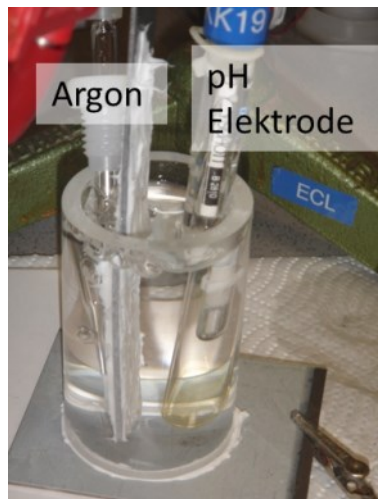


Abbildung 3-18: Kurzschlussexperiment mit kontaktierter Schnittkante eines Blechstreifens als Kathode und beschichteter Stahlblechoberfläche als Anode, Argonspülung, pH-Elektrode und Elektrolytlösung.

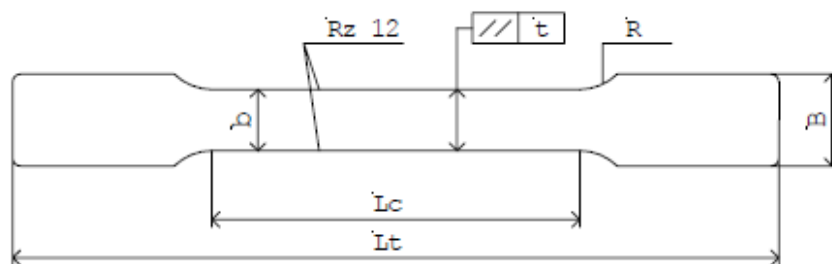
Der gemessene Korrosionsstrom zwischen dem beschichtetem Blech und der Schnittkante eines Blechstreifens, welches sich in einer Entfernung von ca. 2 mm zum verzinkten Blech befand, wurden über einen Potentiostaten gemessen. Der Korrosionsstrom wurde mit folgenden Beschichtungsarten gemessen: Z, ZE, ZM und ZF. Um ausschließlich die im Fokus des Interesses stehende kathodische Wasserstoffreduktion zu charakterisieren, wurde in den Kurzschlussexperimenten mit Argon gespült, um eine sauerstofffreie Lösung zu erhalten und kathodische Reaktionen neben der Wasserstoffreduktion zu unterdrücken.

Die Methode, den Korrosionsstrom mittels Kurzschlussmessungen zu eruiieren, hat Vorteile, wenn die Wasserstoffabsorptionsrate infolge unterschiedlicher Beschichtungsarten messbar gemacht werden soll. Der Wasserstoffeintrag geschieht im Spannungsrisskorrosionstest nur lokal an der Schnittkante. Eine Messung der lokalen Wasserstoffkonzentration erweist sich als nicht möglich.

3.5 Rein mechanische Versuche

3.5.1 Zugversuche

Die Zugversuche wurden mit A₈₀ Normproben entsprechend DIN EN ISO 6892-1 durchgeführt [124]. Aus dem Zugversuch wurden die Materialkennwerte Streckgrenze $R_{p0,2}$, Zugfestigkeit R_m , Gleichmaßdehnung A_g und die Bruchdehnung A_{80} und der Bruchspannung R_b anhand des Spannungs-Dehnungs-Diagramms bestimmt. Diese Materialkennwerte wurden aus der technischen Spannungs-Dehnungskurve, bezogen auf die Anfangsquerschnittfläche bei einer Referenzmesslänge von 80 mm, ermittelt.



Bezeichnung		mm	Tol. [mm]
Probendicke		0,3 bis < 3	
Probenbreite	b	20	± 0,2
Kopfbreite	B	30	± 0,5
Radius	R	35	± 0,5
Versuchslänge	Lc	120	± 0,5
Gesamtlänge	Lt	250	+1 / -3
Parallelitätstoleranz	t	0,12	

Abbildung 3-19: A80 Norm-Zugprobe nach ISO 6892-1 [124].

Eine Auswertung der Kennwerte erfolgte mit einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick mit integrierten Wegeaufnehmern zu Messung der Längenänderung und einer Kraftmessdose zu Bestimmung der angelegten Spannung. Gemessen wurde das Kraft-Verlängerungsdiagramm und die Kraft in Newton pro Quadratmillimeter der ursprünglichen Probendicke angegeben. Die wahre Spannung unter Berücksichtigung der Probeneinschnürung ist in den Messkurven nicht mit angegeben, siehe Abbildung 2-15.

3.5.2 Lochaufweitungsversuche

Die Lochaufweitungsversuche wurden nach ISO IS 16630 [104] durchgeführt, mit einem ursprünglichen Lochdurchmesser von 10 mm. Das in die Probe eingebrachte Loch (Stanzen, Lasern, Fräsen) wird mit einem konischen Biegedorn bis zur Rissinitiierung aufgeweitet. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, kann das Prüfergebn zur Charakterisierung des lokalen Bruchwiderstandes verwendet werden.

3.5.3 Schwertbiegeversuche (3-Punkt Biegeversuche nach VDA238-100)

Der Schwertbiegeversuch (3-Punkt Biegeversuch) wurde nach VDA238-100 durchgeführt [105]. Bei diesem Versuch wird ein auf zwei Rollen frei gelagertes Blech mit einem Schwert gebogen. Es wurde eine Kraft-Biegewinkel-Kurve mit einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick aufgenommen.

3.5.4 Stanzversuche

Die Proben wurden an einer Stanze mit einem Lochdurchmesser von 20 mm hergestellt. Die Stanze entspricht derselben Stanze, wie für die Herstellung der Lochzugproben verwendet wurde, Kapitel 3.3.2. Die Auswertung der „Kornliniekrümmung“ Indikator für die Bruchfähigkeit der untersuchten Werkstoffe ist somit auf die gestanzten Zugproben im statischen Spannungsrisskorrosionstest übertragbar. Zur grafischen Bildauswertung der geätzten Schliffbilder der Stanzkante wurde ein Lichtmikroskop der Firma Zeiss verwendet. Die angefertigten Schlitze wurden in verdünnter Salpetersäure geätzt.

3.5.5 Härteprüfungen

Zur Bestimmung der Härte von Proben wurde das Verfahren nach Vickers angewendet. Hierbei wurde mit einer vorgegebenen Kraft eine Diamantpyramide in das polierte Probenmaterial gedrückt. Die Diagonale d des quadratischen Eindrucks wurde unter Zuhilfenahme eines Lichtmikroskopes vermessen und die Härte nach Vickers berechnet.

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad \text{Formel 3-1}$$

3.6 Wasserstoffanalysen

Um die Wasserstoffaufnahme zu quantifizieren, wurden Thermodesorptionsanalysen durchgeführt. Dieses Messprinzip beruht darauf, dass durch Zuführung von Wärme der Diffusionskoeffizient von gelöstem Wasserstoff erhöht wird und der bei Raumtemperatur in Wasserstofffallen feststehende Wasserstoff aus der Probe als H_2 ausgetrieben wird. Im Ofenraum wird ein Gasfluss aus Helium oder Stickstoff als Trägergas eingestellt und der gasförmig abtransportierte Wasserstoff mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle oder einem Infrarotanalysator detektiert. Da an der Oberfläche angelagertes Wasser die Detektionssignale stören kann und auch Oberflächenoxide oder Hydroxide zu einer Effusion von gasförmigen, störenden H_2 oder H_2O führen können, mussten die Proben vorbehandelt werden.

Es wurden zwei unterschiedliche Wasserstoffanalysatoren verwendet. Das Messprinzip ist in beiden Fällen nahezu gleich, die Herstellungsfirma variierte jedoch. Die Analysatoren LECO DH603 und ELTRA H-500 wurden verwendet. Der Ofenraum im LECO DH603 ist etwas größer ausgelegt und erlaubt dadurch die Messungen von Proben der Größe 29×120 mm. Der ELTRA H-500 ist auf Probengrößen von 5 mm Breite und einer Länge von etwa 20 mm ausgelegt.

Da mit Wasserstoff beladene korrodierte Proben analysiert wurden, wurden die Proben zwischen jedem nicht direkt aufeinanderfolgenden Vorbehandlungsschritt in flüssigem Stickstoff gekühlt, um eine Effusion des absorbierten Wasserstoffes vor der Analyse bei Raumtemperatur zu vermeiden. Die Messzeiten wurden jeweils so gewählt, dass der Effusionspeak und der Wasserstoff im Analysensignal bereits wieder auf Null zurückgegangen waren, als die Messung gestoppt wurde.

➤ **LECO DH603**

Das Heißextraktionsanalysengerät LECO DH603 wurde für Messungen verwendet um den „diffusiblen“ Wasserstoff zu detektieren. Dieser ist bekanntlich nötig um Rissinitiierung hervorzurufen, Kapitel 2.2.3. Eine Abgrenzung zu „gefangenem“ Wasserstoff kann über die Extraktionstemperatur gemacht werden. Je größer die Bindungsenergie der Fallen ist, desto höher muss die Extraktionstemperatur sein, um eine Effusion und ein Messsignal zu erhalten. In diesem Projekt wurde eine isotherme Extraktionstemperatur von 350 °C gewählt und das Messsignal über 900 Sekunden aufgenommen, wenn der LECO DH603 verwendet wurde. Es wurden korrodierte Proben mit simultaner Zugbelastung gemessen. Das Trägergas bestand aus Stickstoff. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes erfolgte über eine Wärmeleitfähigkeitszelle. Im Ofenraum konnten größere Proben als im ELTRA H-500 platziert werden.

Die Probenvorbereitung erfolgte durch Ätzen um Oberflächenoxide und Verunreinigungen zu entfernen. Hierfür wurden die Proben in einer 17.5 % Salzsäure versetzt mit 4.5 g/L Hexamethylentetramin für 60 Sekunden gebeizt. Hexamethylentetramin verhindert in gewissen Ausmaß den Angriff des Stahls, wodurch selektiv Zink und Oberflächenoxide beim Beizvorgang angegriffen wurden. Vor der Messung wurden die Proben für 60 Sekunden in Aceton im Ultraschallbecken behandelt. Zwischen den Arbeitsschritten wurden die Proben in Stickstoff gekühlt.

➤ **ELTRA H-500**

Die Probenvorbereitung für Messungen mit dem ELTRA H-500 erfolgte durch Abschleifen der Verunreinigungen. Die für eine unterschiedlich lange Zeitdauer korrodierten blanken und verzinkten Proben wurden mit einem Drehteller und Schleifpapier der Körnungseinheit 330 mit Wasserkühlung geschliffen, bis die gesamte Oberfläche in glänzend metallischer Form erschien. Vor der Messung wurden die Proben für 60 s in Aceton im Ultraschallbecken behandelt. Zwischen den Arbeitsschritten wurden die Proben in Stickstoff gekühlt. Da die Probengröße nur 20 x 5 x Blechdicke (Angaben in mm) betrug, wurde ein Schleifaufsatz verwendet, um eine Entfernung der oxidierten Oberfläche zu gewährleisten. Als Extraktionstemperatur und Extraktionszeit wurden mit dem ELTRA H-500 bei 900 °C und 90 Sekunden gewählt.

Die Proben, welche mit dem ELTRA H-500 untersucht wurden, wurden in 5 % NaCl, bei pH-Werten von 2, 7 und 12 ausgelagert. Das Elektrolytvolumen und die Konvektion der Lösung wurden zusätzlich variiert. Im ersten Fall wurde ein Elektrolytvolumen von 5 mL pro cm² Probenoberfläche verwendet, ohne Konvektion. Im zweiten Fall wurde ein Elektrolytvolumen von 300 mL pro cm² Probenoberfläche verwendet und ein Rührkern in einem großen Becherglas zugegeben. Die Proben wurden auf einem kleinen Tisch über dem Rührkern platziert.

4. ERGEBNISSE

4.1 Einfluss der Kantenbearbeitung

Beim Zuschnitt von Blechen gibt es mehrere Verfahrenstechniken, unter anderem Lasern, Stanzen oder Fräsen. Diese führen zu unterschiedlichen Vorschädigungen, wie im Literaturkapielt 2.4 beschrieben. Lochzugproben wurden auf 4 unterschiedlichen Herstellungswegen produziert. Mit gestanzten, gestanzten und mechanisch abgerundeten, laserbeschnittenen oder gefrästen Kanten. Als Probenmaterial wurde DP-1000 elektrolytisch verzinkt verwendet. Die Schichtdicke betrug ca. 7.5 μm . Als Korrosionsbedingungen wurde ein ruhender Elektrolyt gewählt, siehe Abbildung 3-7. Als Korrosionsmedium wurde 5 % NaCl verwendet. Für die Probenherstellung wurden die in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Geräte eingesetzt. Das Verhältnis des Elektrolytvolumens zur Probenoberfläche betrug 5 mL/cm².

4.1.1 Spannungsrisskorrosionsergebnisse von Lochzugproben mit unterschiedlicher Kantenbearbeitung

Wurden gestanzte Lochzugproben verwendet, kam es durch den Stanzvorgang zur Ausbildung eines Grates an der Stanzunterseite, Kapitel 2.3. Da dieser Materialbereich stark verformt wird, wurde untersucht, ob hier der Rissursprung liegt. Zu diesem Zweck wurden gestanzte Proben nachbehandelt (der Grat entfernt) und im Spannungsrisskorrosionstest unter korrosiver Beladung verglichen.

➤ **Gestanzte Lochzugproben**

Mit der anfangs verwendeten Probenform wurde eine kritische Spannungsbelastung, ab welcher eine Rissinitiierung erfolgt, von ca. 80 % der Dehngrenze, Abbildung 4-1. Zur Beladung wurde, wie bei anderen Kantenformen, 5 % NaCl, ein 5 mL Elektrolytvolumen pro cm² Probenoberfläche, der elektrolytisch verzinkte Stahlbund 3.

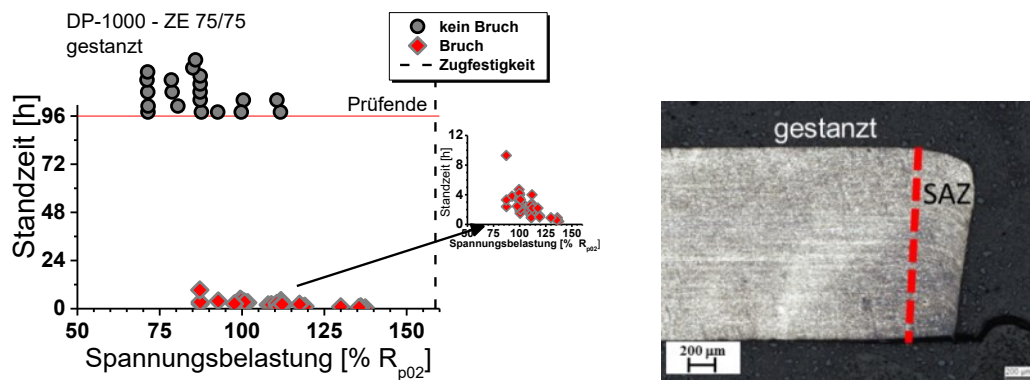


Abbildung 4-1: Spannungsrisskorrosionstest mit gestanzten Lochzugproben und korrosiver Beladung.

➤ **Gestanzte Lochzugproben mit anschließender Abrundung der Kanten mittels Schleifaufsatz**

In der folgenden Abbildung 4-2 ist der Grat dargestellt und zur Übersicht eine mittig geteilte Lochzugprobe dargestellt. Die Aufnahme des Grates in Abbildung 4-2 stammt somit von der Probenstelle, welche im Spannungsrisskorrosionstest die größte Spannungsbelastung erfährt.

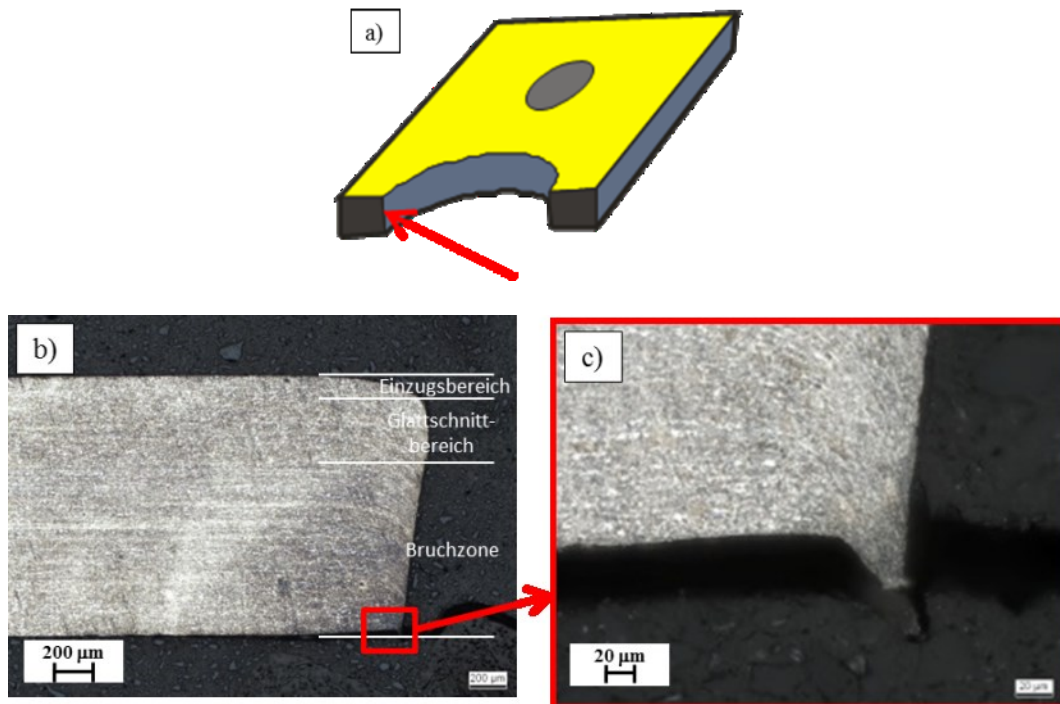


Abbildung 4-2: Visualisierung des Grates von gestanztem DP-1000 Flachstahl.
a) Mittig geteilte Lochzugprobe
b) Querschliff der Stanzkante
c) Vergrößerung des durch den Stanzvorgang entstandenen Grates.

Nach Abrunden des Grates mit einem Schleifaufsatz wurde das in Abbildung 4-3 dargestellte Ergebnis erhalten. Die kritische Spannungsbelastung ist bei gestanzten und gestanzten und zusätzlich abgerundeten Proben gleich. Der Rissursprung lag in Blechmitte im Bereich des ebenen Dehnungszustandes, Kapitel 4.1.

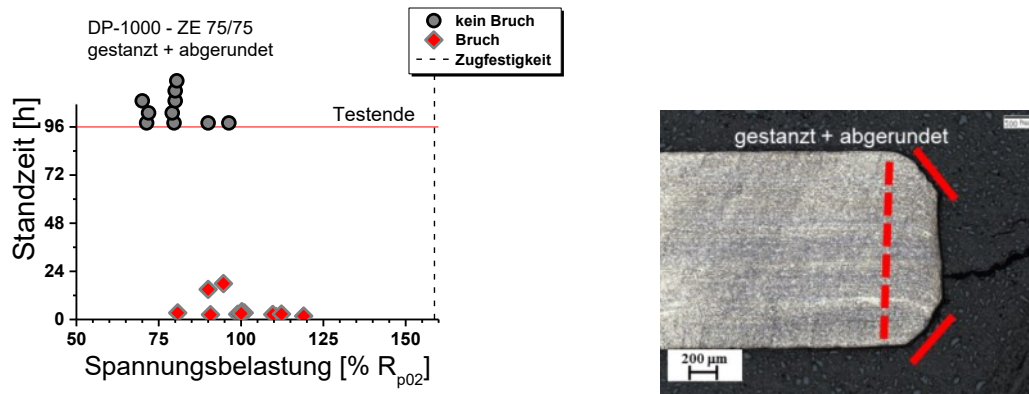


Abbildung 4-3: Spannungsrisskorrosionstest mit gestanzten Lochzugproben und anschließender Abrundung der Kanten mit korrosiver Beladung.

➤ **Lochzugproben mit gefrästen Kanten**

Mit gefrästen Lochzugproben wurde keine Rissinitiierung festgestellt. Es wurden keine Materialverfestigung oder Fehlstellen (Mikrorisse) an der Schnittkante eingebracht, Abbildung 4-4.

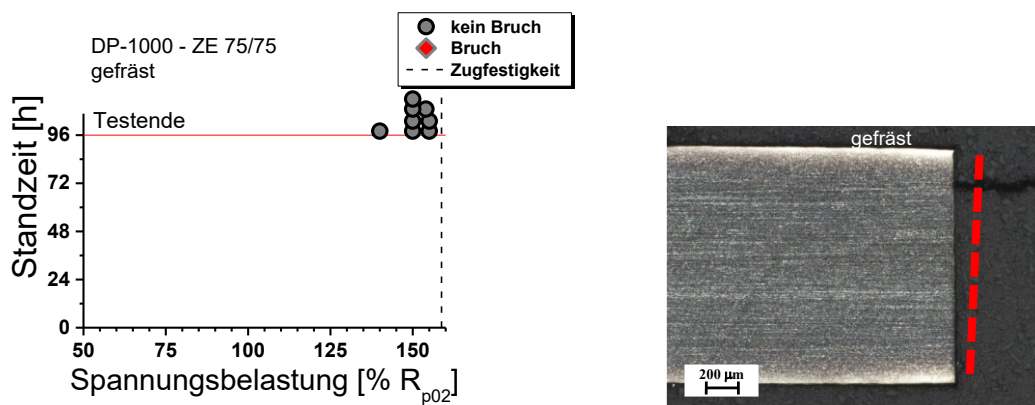


Abbildung 4-4: Spannungsrisskorrosionstest mit gefrästen Lochzugproben und korrosiver Beladung.

➤ **Durch Laserbeschnitt hergestellte Lochzugproben**

Wurden Lochzugproben durch Laserbeschnitt hergestellt, kam es zu einer Rissinitiierung, aber einer kleinen Wasserstoffsensitivität im Vergleich zu gestanzten Proben, Abbildung 4-5. Das entstandene martensitische Gefüge an der Stanzkante besitzt eine hohe Härte, aber keine eingebrachten Fehlstellen, Kapitel 4.1.

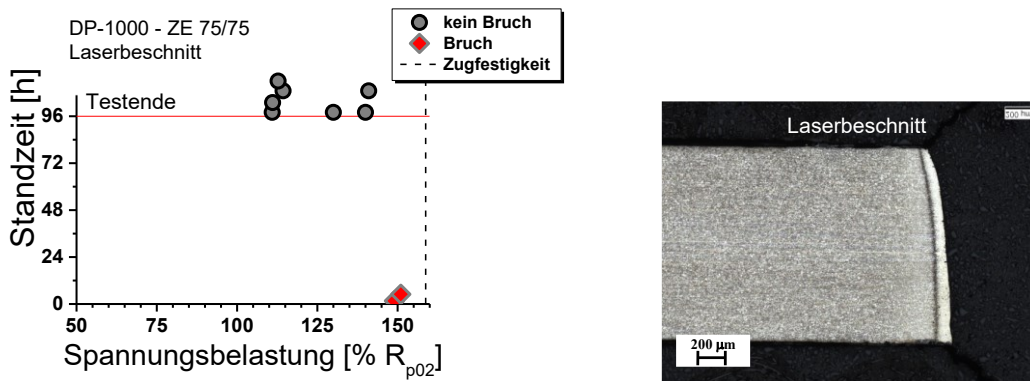


Abbildung 4-5: Spannungsrisskorrosionstest mit Lochzugproben, die durch Laserbeschnitt hergestellt wurden und korrosiver Beladung.

In Tabelle Tabelle 4-1 ist eine Übersicht der Versuche mit 5 % NaCl und einem Elektrolytvolumen von 5 mL pro cm² Probenoberfläche.

Tabelle 4-1: Wasserstoffsensitivitäten unterschiedlicher Kantenbearbeitung von Lochzugproben

Kantenzustand/ Vorschädigung	threshold der Spannungs- belastung ohne Auftreten von gebrochenen Proben [% Rp02]	Wasserstoff- sensitivität
gestanzt	~80	Hoch
gestanzt + abgerundet	~80	Hoch
Laserbeschnitt	~140	Klein
gefräste Proben	Keine Rissbildung!	Nicht gegeben

Ein Ranking der Kantenbearbeitung nach aufsteigender Wasserstoffsensitivität ergibt sich wie folgt:

gefräst < gelasert < gestanzt = gestanzt und abgerundet

4.1.2 Härteprüfungen an gestanzten und laserbeschnittenen

Kanten

Von laserbeschnittenen und gestanzten Kanten wurden Härtemessungen nach Vickers vorgenommen.

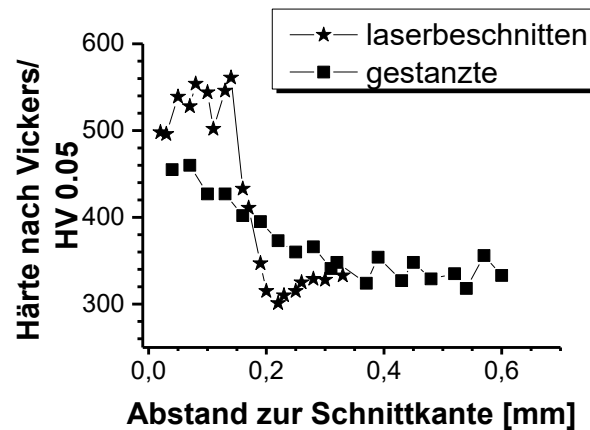


Abbildung 4-6: Härteverlauf einer lasergeschnittenen und gestanzten Kante nach Vickers. Kraft des Eindrucks: 50 g.

An der Schnittkante kommt es in beiden Fällen zu einem Härteanstieg, Abbildung 4-6. Durch den Stanzvorgang wird eine Kaltverfestigung des Materials erzeugt. Der Härtegradient hat eine Tiefe von etwa 300 μm . Die Wärmeeinflusszone der laserbeschnittenen Kante ist mit 200 μm kleiner als die Stanzeinflusszone.

Der Härteanstieg der Wärmeeinflusszone ist mit einem Sprung von 330 HV/0.05 auf ca. 500 HV/0.05 größer als der Anstieg durch die Kaltverfestigung (ca. 450 HV/0.05) an der Schnittkante.

4.1.3 Mikrorisse in Schnittflächennähe von gestanzten und lasergeschnittenen Kanten

Um festzuhalten, ob durch die starken Scherkräfte des Stanzvorganges Mikrorisse im DP-1000 Material entstehen, wurden Flachschliffe angefertigt. Die Betrachtung eines Schliffes parallel zur Oberfläche entlang der gestanzten Kante erhöht den betrachteten Bereich, in dem Mikrorisse/Hohlräume auftreten. Es ist generell davon auszugehen, dass Mikrorisse entstehen, da beim Stanzprozess das Material durch Rissinitiierung und Risswachstum getrennt wird. Dabei treten auch Nebenrisse auf, die in der stanzgeschädigten Zone zurückbleiben. Durch das Anfertigen von Schliffen, wie in Abbildung 4-7 dargestellt und die visuelle Betrachtung entlang der Stanzkante durch ein Lichtmikroskop konnte auch die Tiefe der Risse charakterisiert werden.

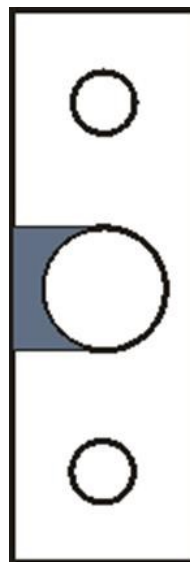


Abbildung 4-7: Herstellung von Querschliffen gestanzter oder laserbeschnittener Kanten parallel zur Oberfläche. Die grau eingezeichnete Fläche der Lochzugprobe wurde entnommen und bis zur Blechmitte abgeschliffen.

Die Risse in Schnittkantennähe können als Mikrokerben agieren und die Rissinitiierung bzw. Wasserstoffsensitivität erhöhen. Daher wurde untersucht, ob sich Mikrorisse in der Schereinflusszone oder auch in der Wärmeeinflusszone des DP-1000 Probenmaterials ausgebildet haben, Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9.

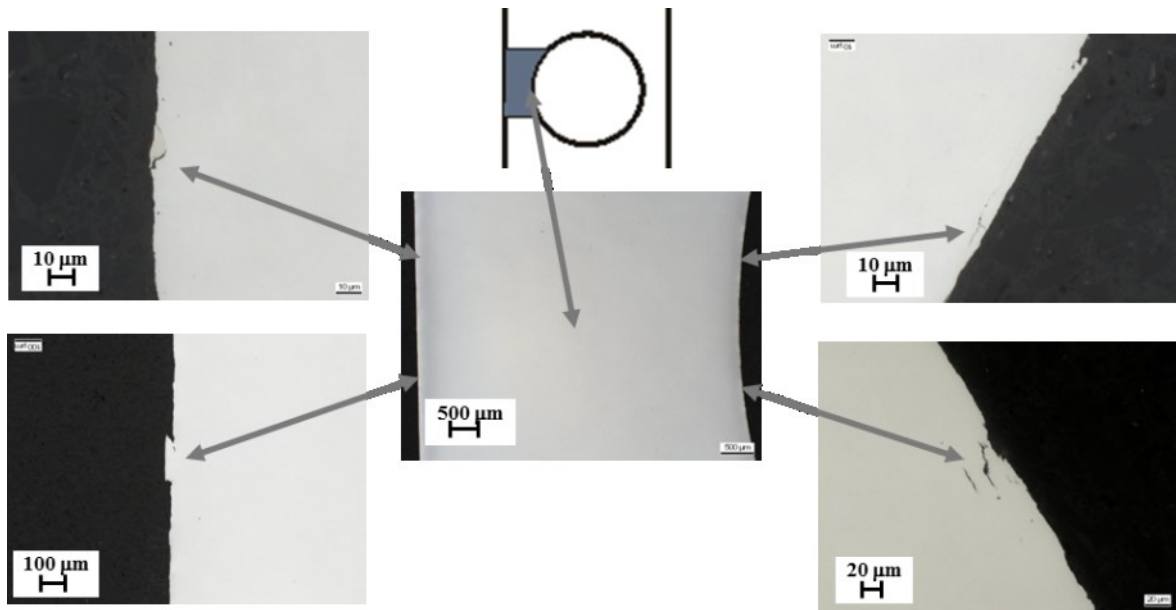


Abbildung 4-8: Charakterisierung von Mikrorissen an gestanzten und schergeschnittenen Kanten an einem Querschliff parallel zur Oberfläche, Abbildung 4-7.

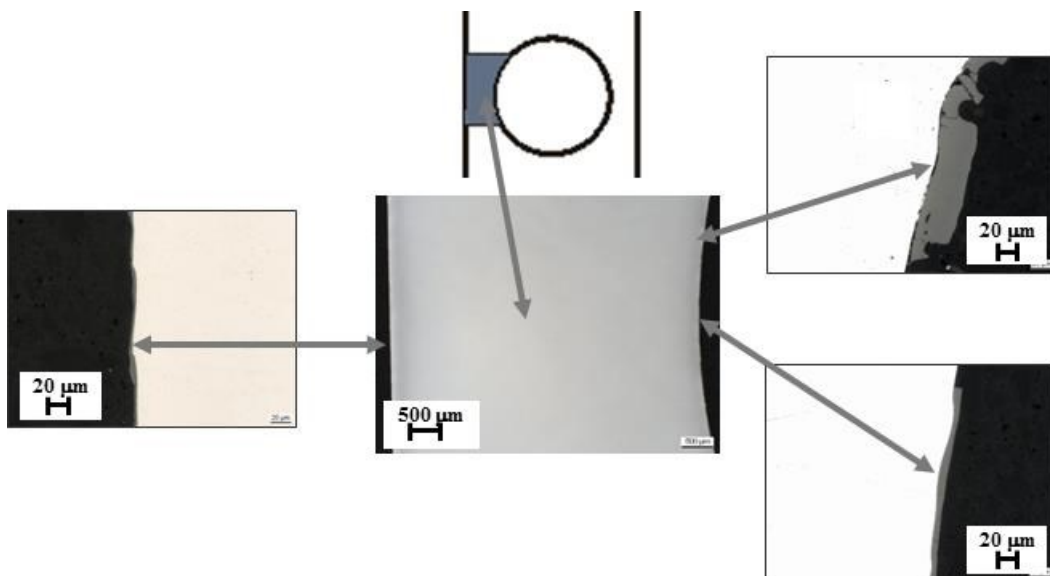


Abbildung 4-9: Charakterisierung von Mikrorissen an lasergeschnittenen Kanten an einem Querschliff parallel zur Oberfläche, Abbildung 4-7.

Auch an Querschliffen senkrecht zur Blechdicke konnten, nachdem mehrere Proben untersucht wurden, im Rasterelektronenmikroskop Risse im Gefüge an gestanztem DP-1000 gefunden werden.

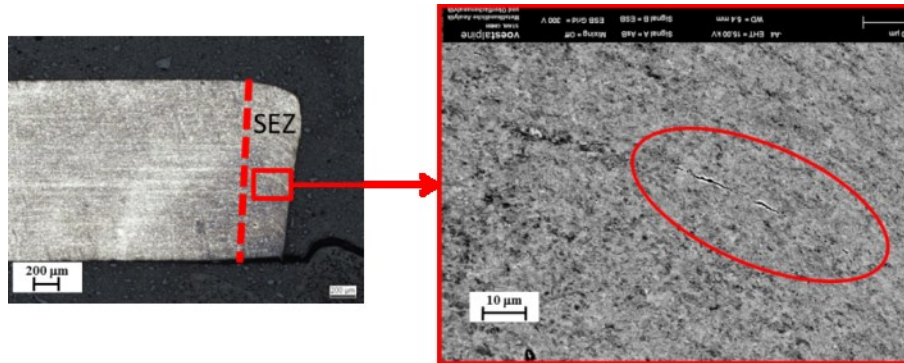


Abbildung 4-10: Lichtmikroskopische Überblicksaufnahme eines Querschliffes einer gestanzten Kante senkrecht zur Blechdicke und Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop. Ein Riss ist im roten Kreis erkennbar, DP-1000.

Wie die Aufnahmen an Querschliffen in diesem Unterkapitel zeigen, Abbildung 4-10, entstehen durch den Stanzprozess Mikrorisse in eine Tiefe bis maximal 20 µm, bei Verwendung eines DP-1000 Bleches. Wird dieses Material durch Lasertechnologie getrennt, so war keine Mikrorisse in der Wärmeeinflusszone vorhanden, Abbildung 4-9.

4.2 Einfluss des Werkstoffes

Die Wasserstoffsensitivität als Prüfergebnis des Spannungsrisskorrosionstests wird vom Risswiderstand des Werkstoffes beeinflusst. In diesem Kapitel wurde die Wasserstoffsensitivität von 3 Stahlgüten sowie mittels materialtechnischen Untersuchungsmethoden die Bruchzähigkeit charakterisiert.

4.2.1 Spannungsrisskorrosionsergebnisse von elektrolytisch verzinkten DP-1200, DP-1000 und CP-1200 Proben

Eine Rissinitiierung trat für DP 1200 Proben ab einem Grenzwert von 60 % R_m , für DP 1000 Proben ab ca. 80 % R_m und für CP 1200 ab ca. 90 % R_m auf. (Verwendung von 5 % NaCl, gestanzte Lochzugproben und 5 mL pro cm^2 Probenoberfläche).

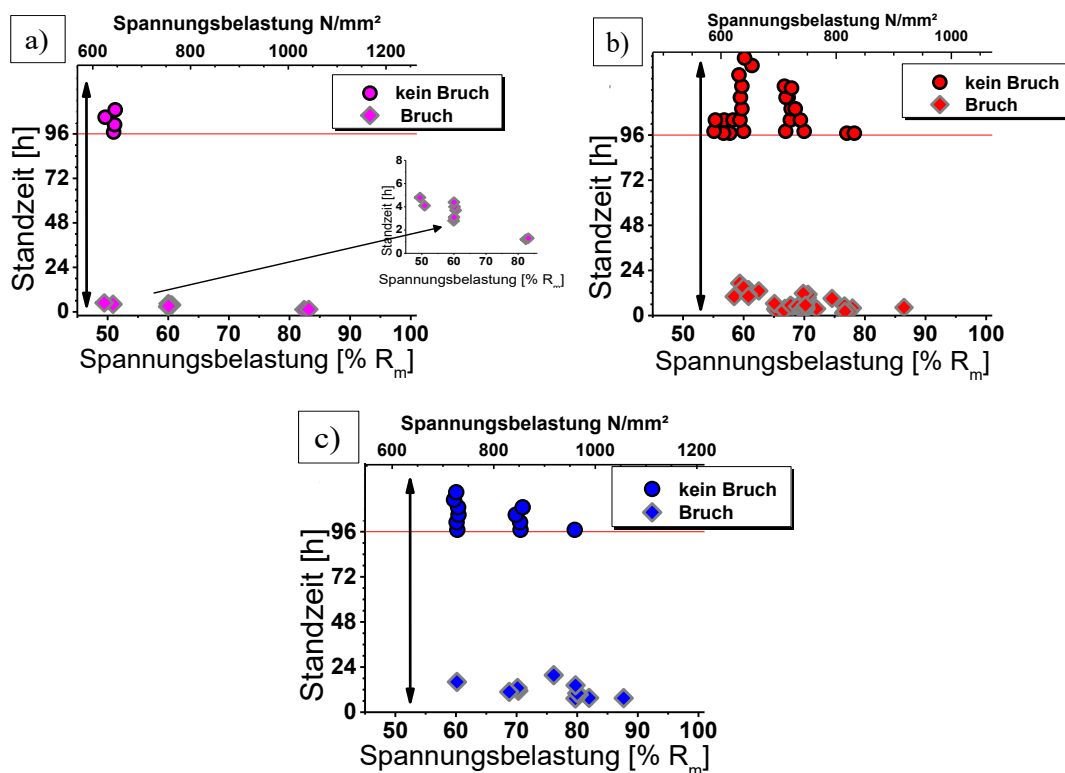


Abbildung 4-11: Wasserstoffsensitivität unterschiedlicher Mehrphasenstähle.

Spannungsrisskorrosionstest in 5 % NaCl.

- a) DP-1200 ZE 75/75
- b) DP-1000 ZE 75/75
- c) CP-1200 ZE 75/75.

Bei einer Spannungsbelastung von 80 % R_m gebrochenen prozentuell mehr Proben bei DP 1000 Proben als bei CP 1200 Proben (94 % zu 75 %).

Ein Ranking der Mehrphasenstähle in Abbildung 4-11 nach ansteigender Wasserstoffsensitivität wurde wie folgt abgeleitet:

$$\text{CP-1200} < \text{DP-1000} < \text{DP-1200}$$

4.2.2 Ermittlung der Bruchzähigkeit der geprüften Werkstoffe

Die in Kapitel 2.3 beschriebenen Prüfmethode wurden herangezogen, um die Bruchzähigkeit von CP-1200, DP-1000 und DP-1200 Blechen mit ZE 75/75 Beschichtung zu charakterisieren.

➤ Der Zugversuch

Aus dem Zugversuch wurde die Zugfestigkeit R_m und die Bruchspannung R_b der Mehrphasenstähle ermittelt, Abbildung 4-12. Schematisch ist die Zugfestigkeit R_m und die Bruchspannung R_b in der Spannungs-Dehnungs-Kurve des DP-1200 Probenmaterials eingezeichnet.

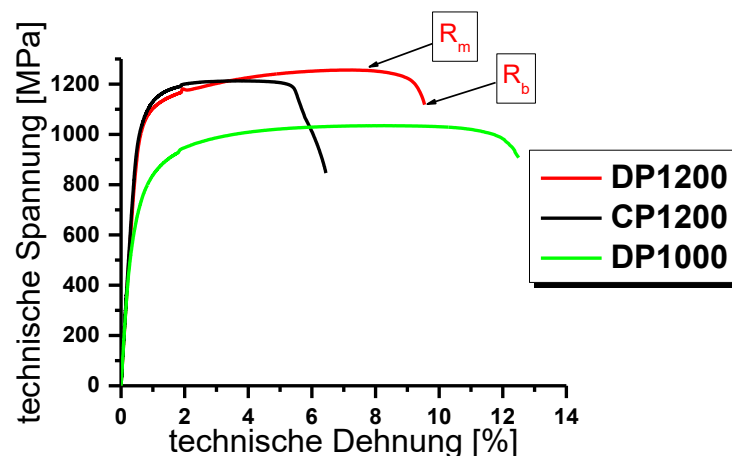


Abbildung 4-12: Zugversuchskurven von Mehrphasenstählen nach DIN EN ISO 6892-1.

Die Abnahme der Bruchspannung R_b im Vergleich zur maximal erreichten Zugspannung R_m wurde als Parameter zur Charakterisierung der lokalen Duktilität verwendet. Hierfür wurden Formel 2-15 und Formel 2-16 herangezogen.

Die Bruchflächen der gezogenen Proben wurden mikroskopisch abgebildet und die Bruchfläche über ihren Breitenquerschnitt (t) ausgemessen. Es wurde die Dickeneinschnürung an 5 Stellen über die Probenbreite von jeweils 3 Zugproben ermittelt. In Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 sind die Kennwerte aus dem Zugversuch zusammengefasst. Der Spannungsabfall $R_m - R_b$ ist beim DP-Stahl deutlich geringer als beim CP-Stahl, entkoppelt von der Zugfestigkeit. Dies ist durch die gute Brucheinschnürung des CP-Stahls zu erklären.

Tabelle 4-2: Messergebnisse aus dem Zugversuch

Werkstoff	R_m [Mpa]	R_{p02}/R_m	A_{80} [%]	$\frac{R_m - R_b}{R_m}$ [%]	$R_m - R_b$ [MPa]
DP1200	1263 ±2	0.83 ±0.01	9 ±0.1	11 ±1	140 ±12
DP1000	1070 ±0.5	0.70 ±0.01	10 ±0.2	10 ±2	106 ±19
CP1200	1215 ±1	0.87 ±0.01	6 ±0.1	30 ±14	360 ±5

Es kam über die Probenbreite zu keinen großen Abweichungen der Einschnürung kam. Nach Formel 2-18 wurde die prozentuelle Dickeneinschnürung und nach Formel 2-21 die Vergleichsdehnung nach Mises berechnet.

Tabelle 4-3: Dickeneinschnürung der Zugproben

Werkstoff	ϵ_3 proz. Dickeneinschnürung	$\epsilon_{\text{Mises, Bruch}}$
DP1200	43% ±4%	0.66 ±0.06
DP1000	45% ±5%	0.70 ±0.06
CP1200	50% ±4%	0.79 ±0.05

➤ **Lochaufweitungsversuch**

Aus den Mehrphasenstählen DP-1200, DP-1000 und CP-1200 wurde ein mittig eingebrachtes Loch bis zur Rissinitiierung aufgeweitet, ISO IS 16630 [104], Kapitel 3.5.2 Die Auswertung erfolgte nach Formel 2-22 und ist in Tabelle 4-4 dargestellt.

Tabelle 4-4: Resultate des Lochaufweitungsversuches

Werkstoff	$\frac{d - d_0}{d}$ [%]
DP1200	21 ±5
DP1000	23 ±5
CP1200	60 ±10

➤ **3-Punkt Biegeversuch**

Proben der Mehrphasenstähle wurden mit einem Biegeschwert gebogen und die Biegekurve aufgenommen. Ausgewertet wurde der Biegewinkel bei maximaler Biegekraft $\alpha_{F_{\max}}$ und der postuniforme Spannungsabfall $dF/d\alpha$. Das Ergebnis nach den Formeln aus Kapitel 2.3.4 ist in Tabelle 4-5 dargestellt.

Tabelle 4-5: Resultate des 3-Punkt Biegeversuch

Werkstoff	$\alpha_{F_{\max}}$ [°]	$dF/d\alpha$ [N/°]
DP1200	73 ±1	274 ±106
DP1000	67 ±1	226±28
CP1200	72 ±3	198 ±25

➤ **Digitale Bildauswertung von HNO_3 geätzten Querschliffen gestanzter Kanten**

Beim Stanzvorgang wird das Material bis zur Bruchinitiierung belastet. Daher können Rückschlüsse über die Bruchzähigkeit erhalten werden. Die Scherbelastung führt zu einer Deformation des Materials. Anhand der Orientierung der schergedehnten Körner kann in Bezug auf die ursprüngliche Kornlage in Walzrichtung die lokale Scherduktilität berechnet werden, c. Der Winkel θ dieser Korndeformation wurde durch bildgebende Verfahren als Funktion des Abstandes zur Stanzkante ermittelt, Abbildung 4-13.

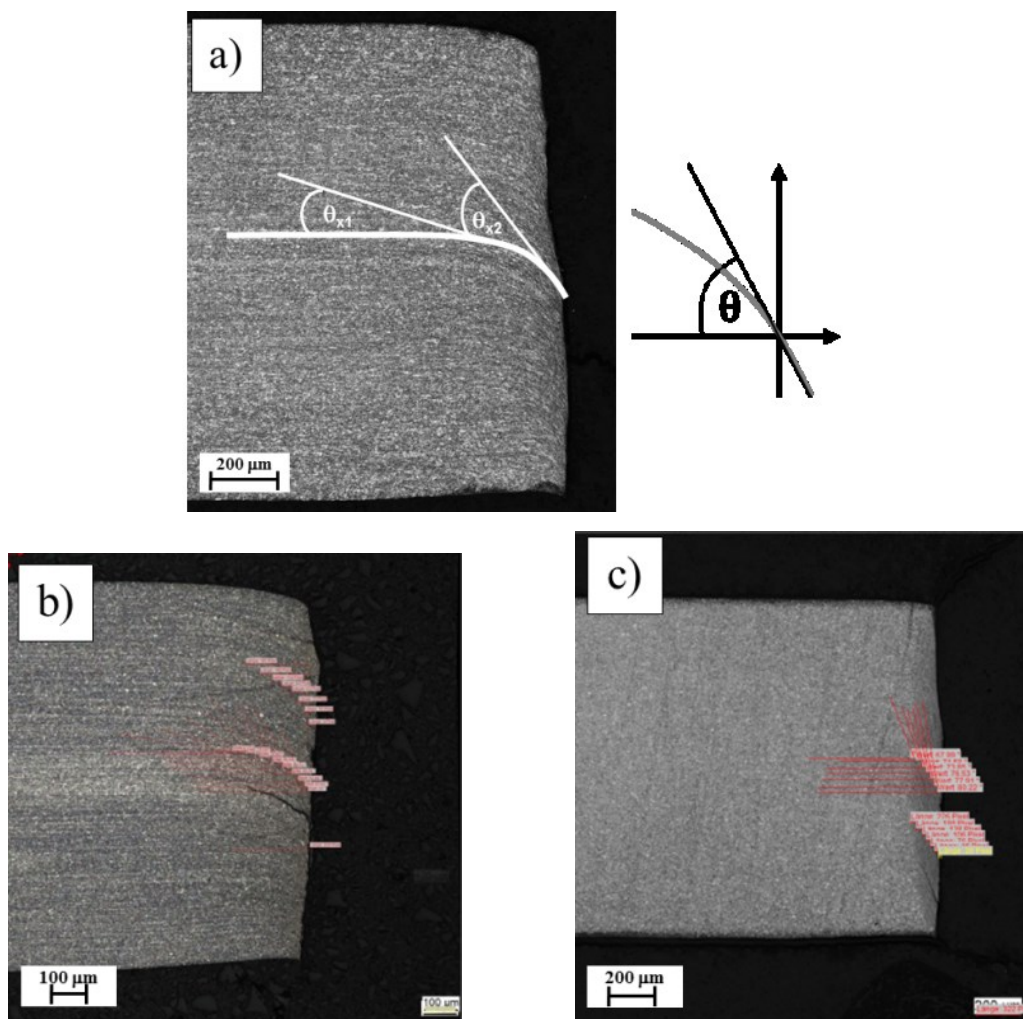


Abbildung 4-13: Salpetersäure geätzte Querschliffe gestanzter Kanten, quer zur Walzrichtung.

- a) DP-1000 Stanzkante, der Winkel θ zur Beschreibung der Materialdeformation ist veranschaulicht.
- b) DP-1200, Ermittlung des Winkels θ
- c) CP-1200, Ermittlung des Winkels θ .

Anhand des Winkels θ zur Beschreibung der lokalen Materialdeformation in Stanzkantennähe wurde die wahre Scherdehnung ε und die Vergleichsdehnung $\varepsilon_{eq,H}$ nach Formel 2-24 und Formel 2-25 berechnet.

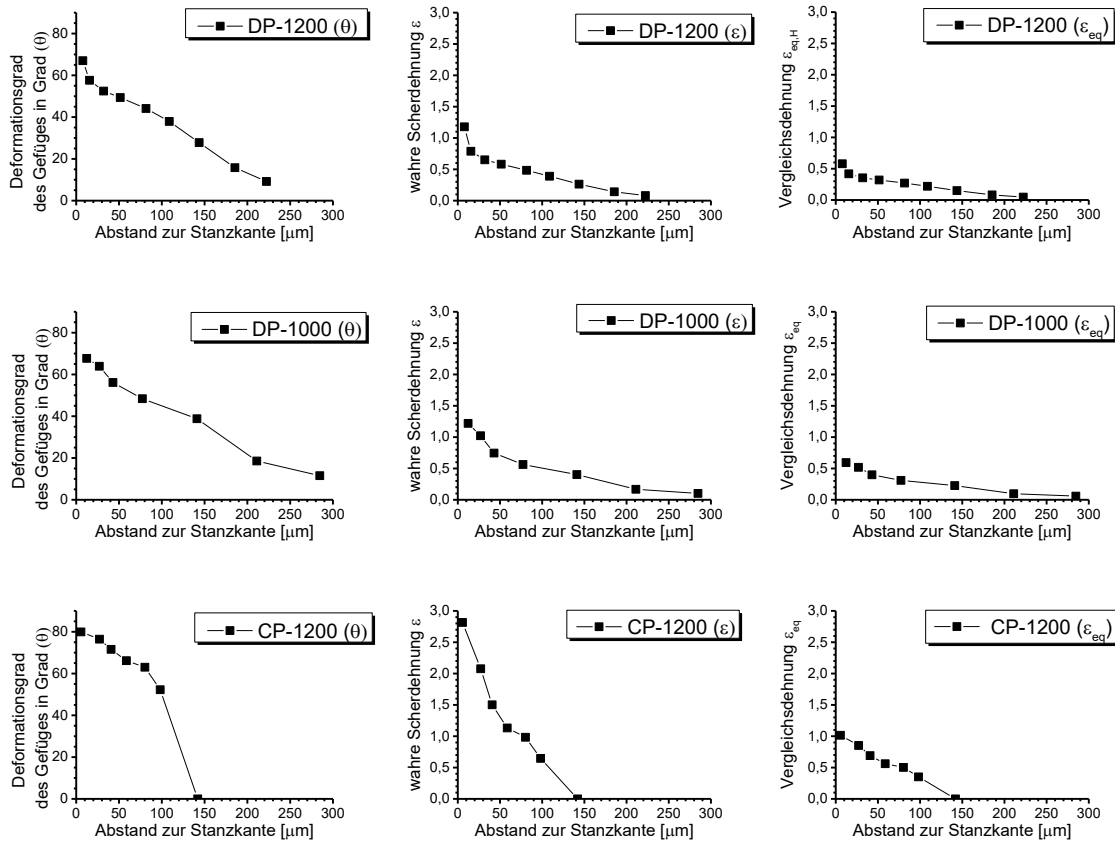


Abbildung 4-14: Verformungswinkel θ der Körner nach dem Scherschneiden von Stahlblechen und berechnete wahre Scherdehnung sowie Vergleichsdehnung als Funktion zum Abstand zur Stanzkante.

Der Verformungswinkel θ und die daraus berechnete Vergleichsdehnung nach Mises ε_{eq} ist für den CP Stahl am größten, Abbildung 4-14. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus dem 3-Punkt-Biegeversuch, Zugversuch und Lochaufweitungsversuches, dass die lokale Duktilität des CP-Gefüges größer ist als des DP-Gefüges. Die Zugfestigkeit ist hierfür nicht ausschlaggebend. Der Verformungswinkel und die Vergleichsdehnung nach Mises an der gestanzten Kante ist beim CP-Gefüge am größten.

4.3 Einfluss der Beschichtung

Um den Einfluss der metallischen Beschichtung auf die Wasserstoffsensitivität zu charakterisieren wurden Lochzugproben von großtechnisch hergestellten Stahlbunden und laborverzinkten Proben im Spannungsrisskorrosionstest geprüft, Kapitel 4.3.1 und 4.3.2. Die Veränderung der Wasserstoffsensitivität je nach Beschichtungsart wurde in einem Ranking von Z, ZE, ZM und blankem Probenmaterial zusammengefasst und mit elektrochemischen Messungen korreliert, Kapitel 4.3.3.

4.3.1 Probenmaterial aus großtechnisch hergestellten DP1000

Für diese Messserie wurden Probenmaterialien von großtechnisch hergestellten DP-1000 Stahlbunden verwendet, Tabelle 3-1. Die Bunde wurden der großtechnischen Produktionsroute nach dem Feuerverzinkungsprozess oder der elektrolytischen Verzinkung entnommen. Die mechanischen Kennwerte der Stahlbunde wichen geringfügig voneinander ab, siehe Kapitel 3.1.1.

Die Messungen wurden wie in Kapitel 3.3 beschrieben mit ruhendem Korrosionsmedium durchgeführt, Abbildung 3-7. Als Korrosionsmedium wurde eine 5 gewichtsprozentige Natriumchloridlösung eingesetzt.

In den folgenden Abbildung 4-15 bis Abbildung 4-17 zeigen die Spannungsrisskorrosionstests mit unterschiedlichen Beschichtungssystemen. Verwendet wurden Anlagenmaterialien, gestanzte Lochzugproben, 5 % NaCl, keine Konvektion des Elektrolyten und 5 mL Elektrolytvolumen pro cm² Probenoberfläche.

Das Prüfergebnis im Spannungsrisskorrosionstest besitzt eine gewisse Streuung. Daher ist eine möglichst große Anzahl an Messungen durchgeführt worden. Gesamt wurden 10 Bunde untersucht und aus jedem Bund mindestens 40 gestanzte Lochzugproben angefertigt. Es wurden drei blanke, 4 ZE und 3 Z beschichtete Bunde untersucht.

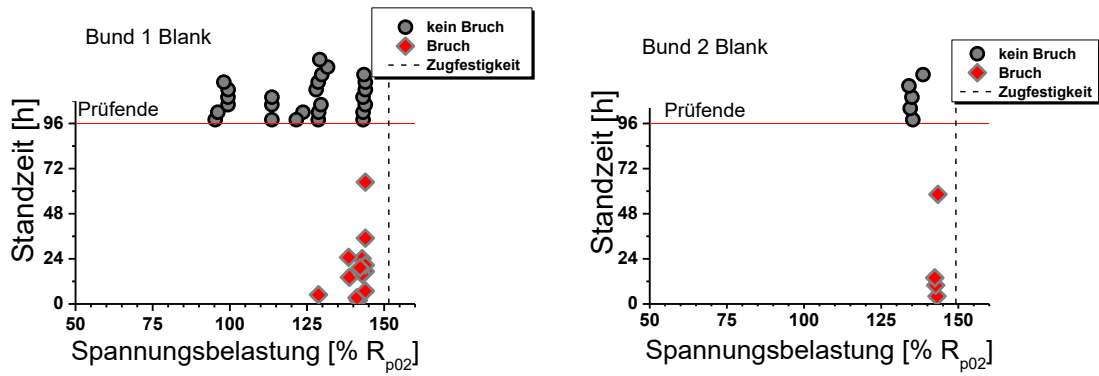


Abbildung 4-15: Ergebnisse der Spannungsrissskorrosionsversuche mit blanken Lochzugproben.

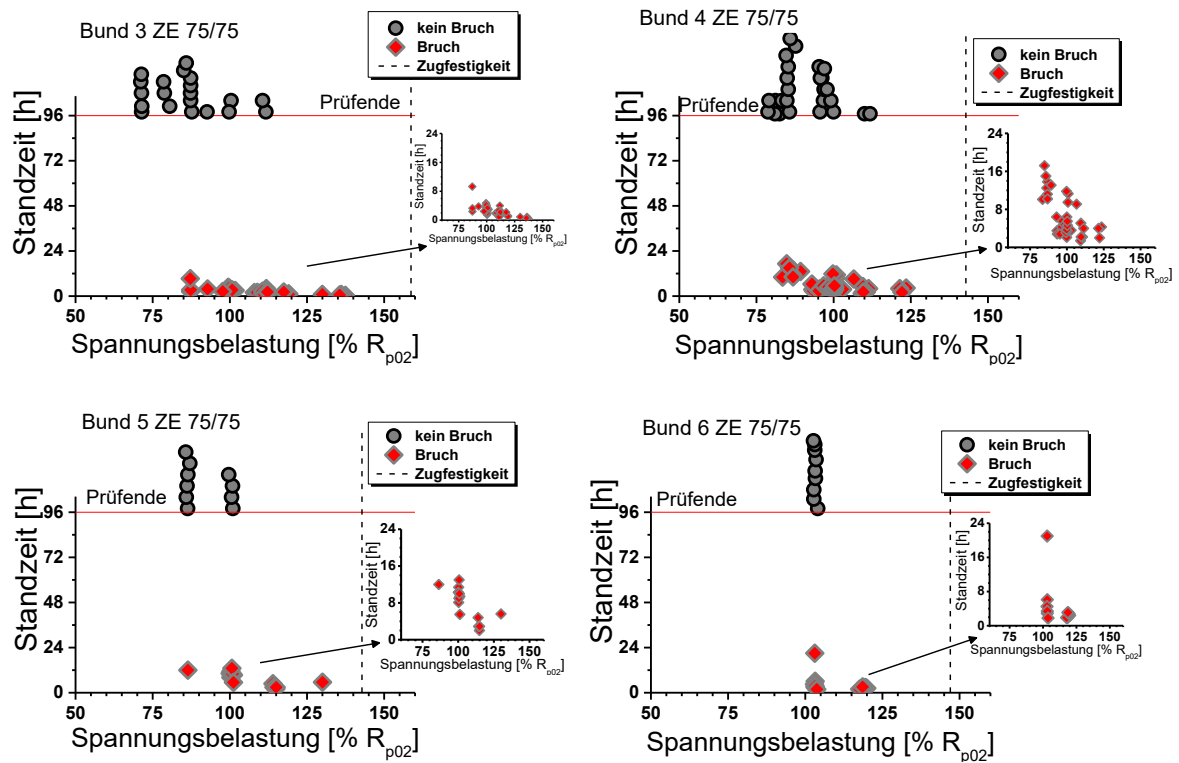


Abbildung 4-16: Ergebnisse der Spannungsrissskorrosionsversuche mit elektrolytisch verzinkten Lochzugproben.

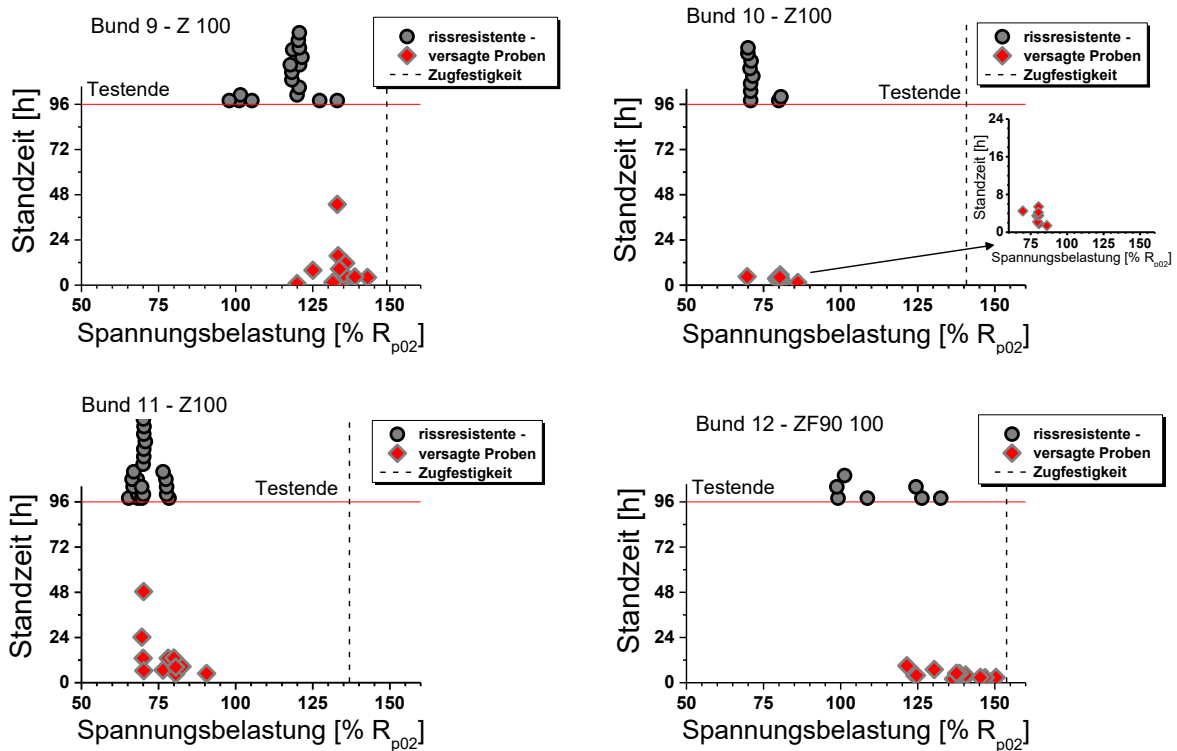


Abbildung 4-17: Ergebnisse der Spannungsrissskorrosionsversuche mit feuerverzinkten Lochzugproben.

Um aus den durchgeführten Messungen in Abbildung 4-17 ein Ranking bezüglich der Wasserstoffsensitivität der unterschiedlichen Beschichtungssysteme herstellen zu können, war es nötig, mehrere Spannungsrissskorrosionstest eines Stahlbundes über einen Spannungsbereich statistisch zusammenzufassen. Für alle Prüfergebnisse mit derselben Spannungsbelastung wurde das Verhältnis von Durchläufern zu gebrochenen Proben ermittelt. Dies ermöglicht eine Darstellung der Diagramme von Abbildung 4-17 in einem einzigen Diagramm und die Erstellung eines aussagekräftigen Rankings. Schematisch ist die Umwandlung des Punktdiagrammes für Bund 4 in eine Liniendiagramm in Abbildung 4-18 zur Demonstration dieses Vorganges dargestellt.

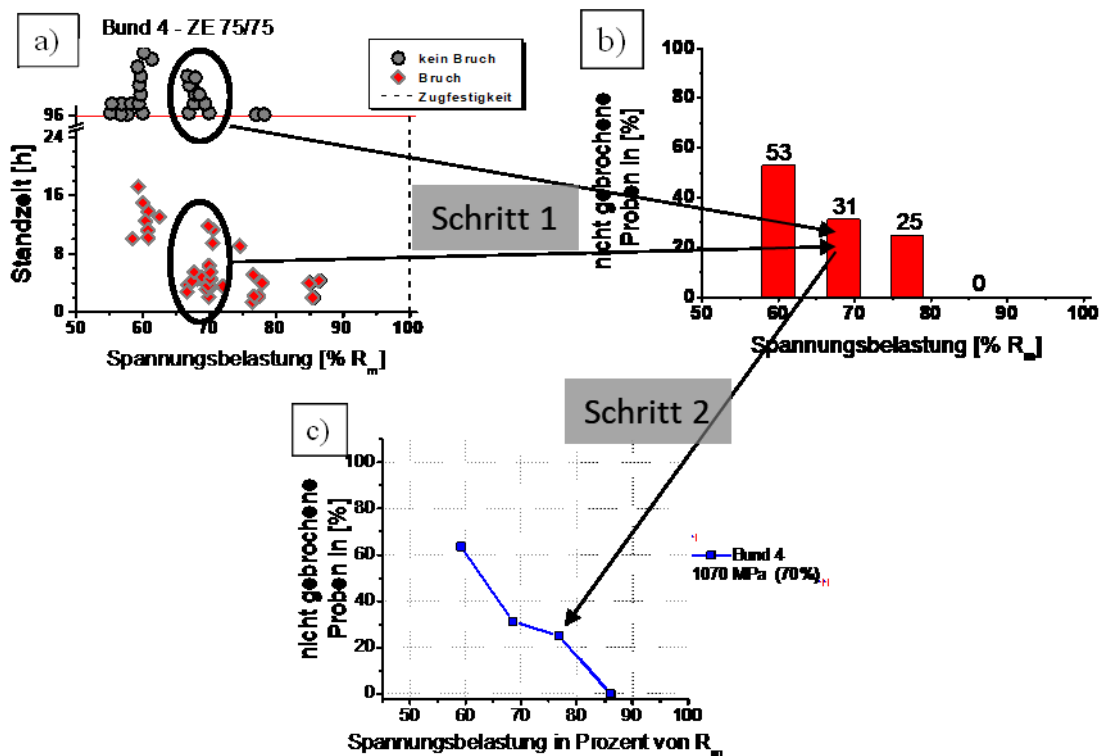


Abbildung 4-18: Auswertung der Wasserstoffsensitivität nach der Wahrscheinlichkeit der Rissinitiierung bei gegebener Spannungsbelastung a) Einzelmesspunkte, b) Balkendiagramm, c) Liniendiagramm.

Eine Darstellungsform wie in Abbildung 4-18 c) ermöglicht die Gegenüberstellung aller auf Wasserstoffsensitivität charakterisierten Bunde in einem Diagramm. Aus diesem Diagramm können Rückschlüsse gezogen werden, welche der untersuchten Korrosionsschutzschichten wasserstoffsensitiveres Verhalten im Spannungsrisskorrosionstest hervorgerufen hat. Die unterschiedlichen Gefügeeinstellungen jedes Probenmaterials sind nicht berücksichtigt und werden im Folgendem verglichen. Daher wurden mehrere Bunde je Beschichtungssystem untersucht, um statistisch den Einfluss der Beschichtungsarten besser hervorzuheben und die Einflüsse aufgrund unterschiedlicher Probenahmestellen und herstellungsbedingter Schwankungen zu minimieren. Eine Darstellungsform der Diagramme als Funktion der Spannungsbelastung in Prozent der Zugfestigkeit, der Dehngrenze und der Absolutbelastung ist für einen Vergleich der Wasserstoffsensitivität zweckmäßig, Abbildung 4-19.

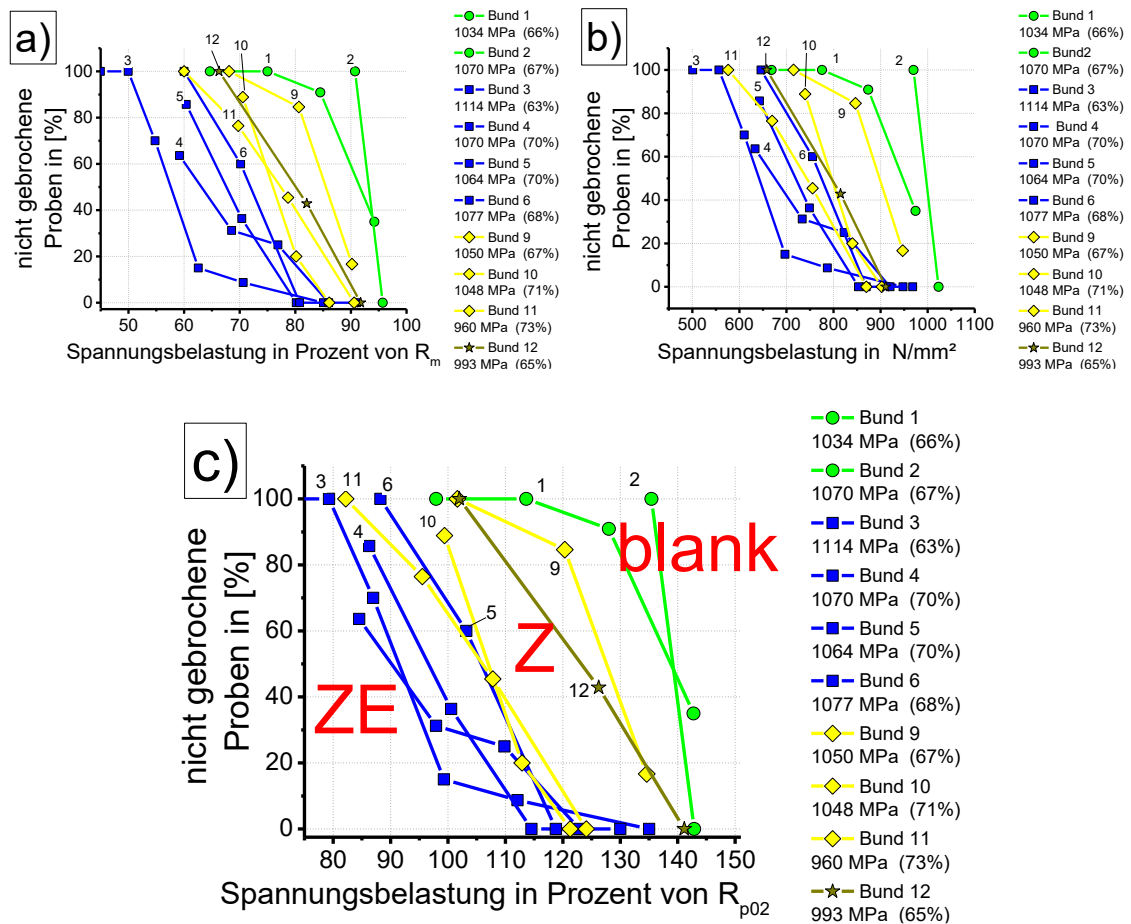


Abbildung 4-19: Wasserstoffsensitivität von 4 ZE beschichteten (blau), 3 Z (gelb) einem ZF (braun) und 2 blanken (grün) DP-1000 Probenmaterialien. Darstellungsform der constant load Prüfungen mit ruhendem Korrosionsmedium in Prozent der Zugfestigkeit (a), der Absolutbelastung (b) und % der Dehngrenze (c).

Die statistisch aufbereiteten Messresultate der verwendeten Probenmaterial von Stahlbunden in Abbildung 4-19 zeigten folgende Reihenfolge der Wasserstoffsensitivität in Bezug auf die Beschichtungsart:

$$ZE > Z > ZF > \text{blank}$$

Wie in Kapitel 5.1 diskutiert wird, gibt es Unterschiede der Materialeigenschaften aufgrund unterschiedlicher Glührouten von feuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten DP 1000 Stahlbunden.

4.3.2 Probenmaterial aus laborverzinktem DP1000

Neben der Möglichkeit beschichtete Proben aus großtechnischer Produktion auf ihre Wasserstoffsensitivität zu charakterisieren, wurden Proben unterschiedlicher Beschichtungsart durch kleintechnische Anlagen im Labormaßstab geglüht und beschichtet. Als Ausgangsbasis diente jeweils derselbe DP 1000 Stahlbund. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde walzhartes Ausgangsmaterial im Labor geglüht und beschichtet. Die gestanzten Lochzugproben unter statischer Zugbelastung und ruhenden Elektrolytbedingungen mit 5 % NaCl als Korrosionsmedium getestet.

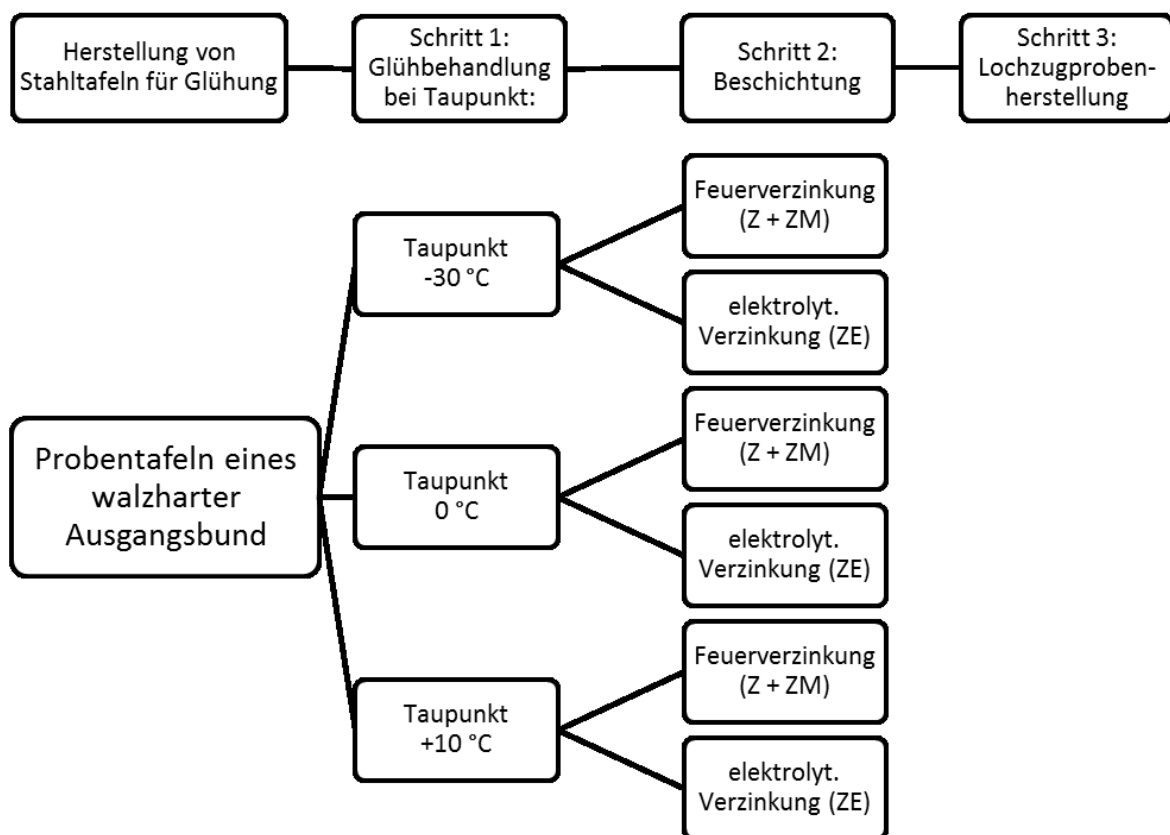


Abbildung 4-20: Versuchsmatrix zur Herstellung von laborverzinkten Lochzugproben mit Z-, ZM- und ZE-Beschichtung.

Gesamt wurden in dieser Messserie 90 Proben getestet. Dies entspricht 10 Proben je Taupunkt und Beschichtungsart. Bei einem Taupunkt von -30 °C in der Glühatmosfera trat keine Randentkohlung auf. Ein Taupunkt von 0 °C bewirkte eine Randentkohlung von ca. 5 Mikrometer und ein Taupunkt von 10 °C bis 20 Mikrometer.

Um die Lochzugproben bei definierter Spannungsbelastung im Spannungsrissskorrosionstest prüfen zu können, wurden die mechanischen Kennwerte der geglähten Stahltafeln geprüft. Hierfür wurden Zugproben hergestellt und analog DIN EN ISO 6892-1 geprüft. Pro Taupunkt und Beschichtungsart/Tag der Glühung wurden jeweils 3 Zugproben pro geglähter Stahltafel angefertigt und die Zeit bis zur Rissinitiierung aufgezeichnet, Tabelle 4-6.

**Tabelle 4-6: Mechanische Kennwerte der geglähten Stahltafeln
in Abhängigkeit der Beschichtungsart bzw. der Glühdatums**

Beschichtungsart	R_m [MPa]	R_{p02} [MPa]	R_{p02}/R_m	A_g [%]	A [%]
blank	1042	604	0.58	9	16
ZE	1023	565	0.55	9	15
Z	1002	550	0.55	9	17
ZM	1026	583	0.57	9	17

Ohne Korrosion trat keine Rissinitiierung an Proben auf, auch nicht bei größtmöglicher statischer Spannungsbelastung über mehrere Tage. Blanke Proben zeigten ebenfalls keine Rissinitiierung im Spannungsrissskorrosionstest bei einer Spannungsbelastung von 620 MPa.

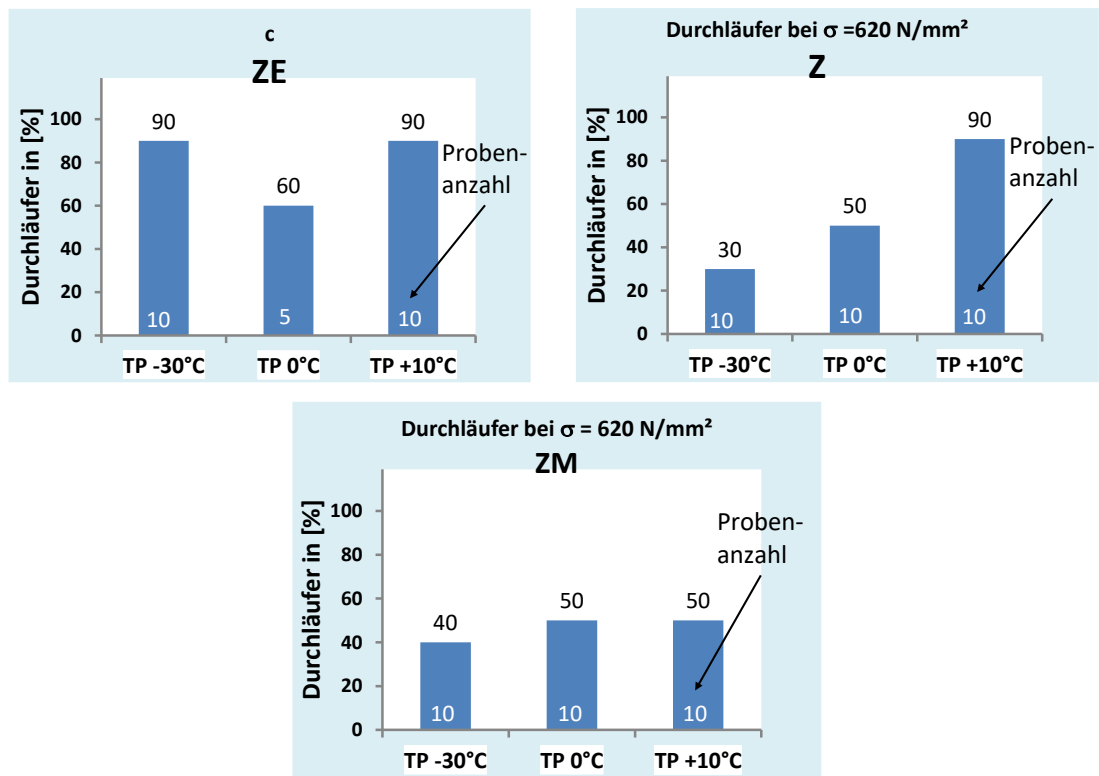


Abbildung 4-21: Einfluss des Taupunktes TP auf das Prüfergebn. Geprüfte Lochzugproben im Spannungsrisskorrosionstest bei 620 N/mm^2 , gestanzte, 5 % NaCl, 5 mL Elektrolytvolumen pro cm^2 Probenoberfläche, keine Konvektion, DP-1000.

Die Erstellung eines Rankings der unterschiedlichen Beschichtungssysteme in Bezug auf ihre Wasserstoffsensitivität wurde nicht gemacht, da kein signifikanter Unterschied aus Abbildung 4-21 abgeleitet werden kann. Die Materialeigenschaften schwankten und trotz möglichst großer Probenanzahl waren Unterschiede bezüglich der Beständigkeit gegen wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion nicht vorhanden.

4.3.3 Kurzschlussexperimente

Anhand von Kurzschlussmessungen wurde die Korrosionsrate der Beschichtungsarten gemessen. Da die Korrosionslösung mit Argon gespült wurde und die Sauerstoffreduktion folglich unterdrückt war, deutet ein hoher Korrosionsstrom auf eine hohe Wasserstoffabscheiderate und Wasserstoffeintrag hin, Kapitel 3.4.

Mit dem Versuchsaufbau aus Kapitel 3.4 wurden die in Abbildung 4-22 bis Abbildung 4-25 dargestellten Korrosionsströme und Korrosionspotentiale der unterschiedlichen Beschichtungsarten gemessen. Als Prüfbedingungen wurde: 5 % NaCl und Argonspülung gewählt.

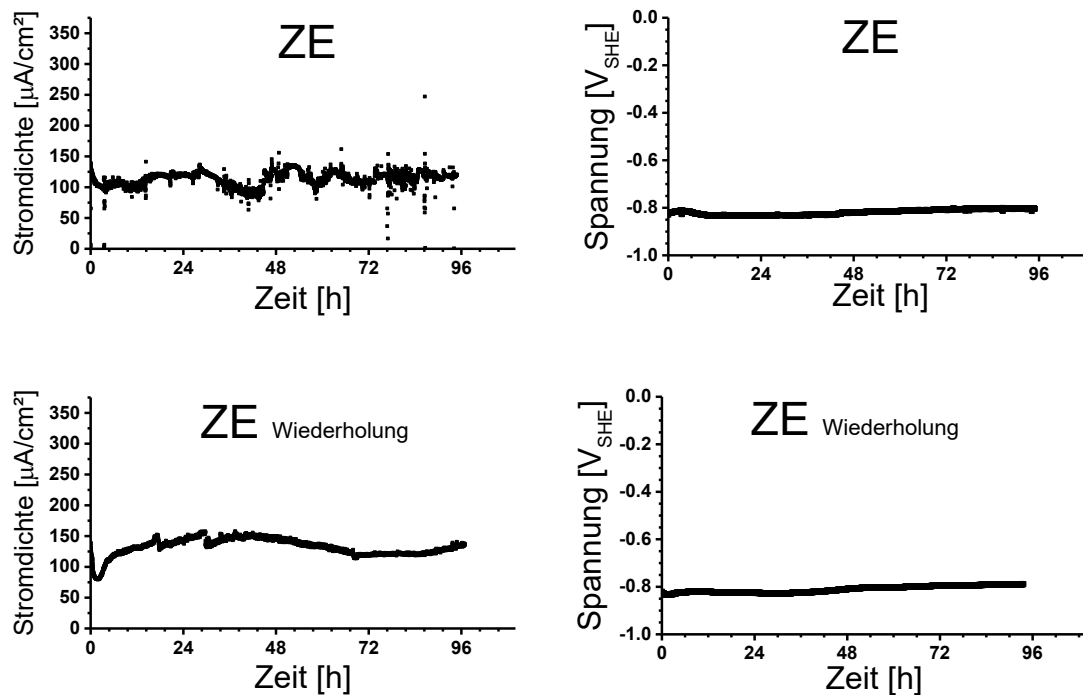


Abbildung 4-22: Gemessene Korrosionsströme und Korrosionspotentiale im Kurzschlussexperiment von elektrolytische verzinkten DP-1000 Blechen, mit Argonspülung.

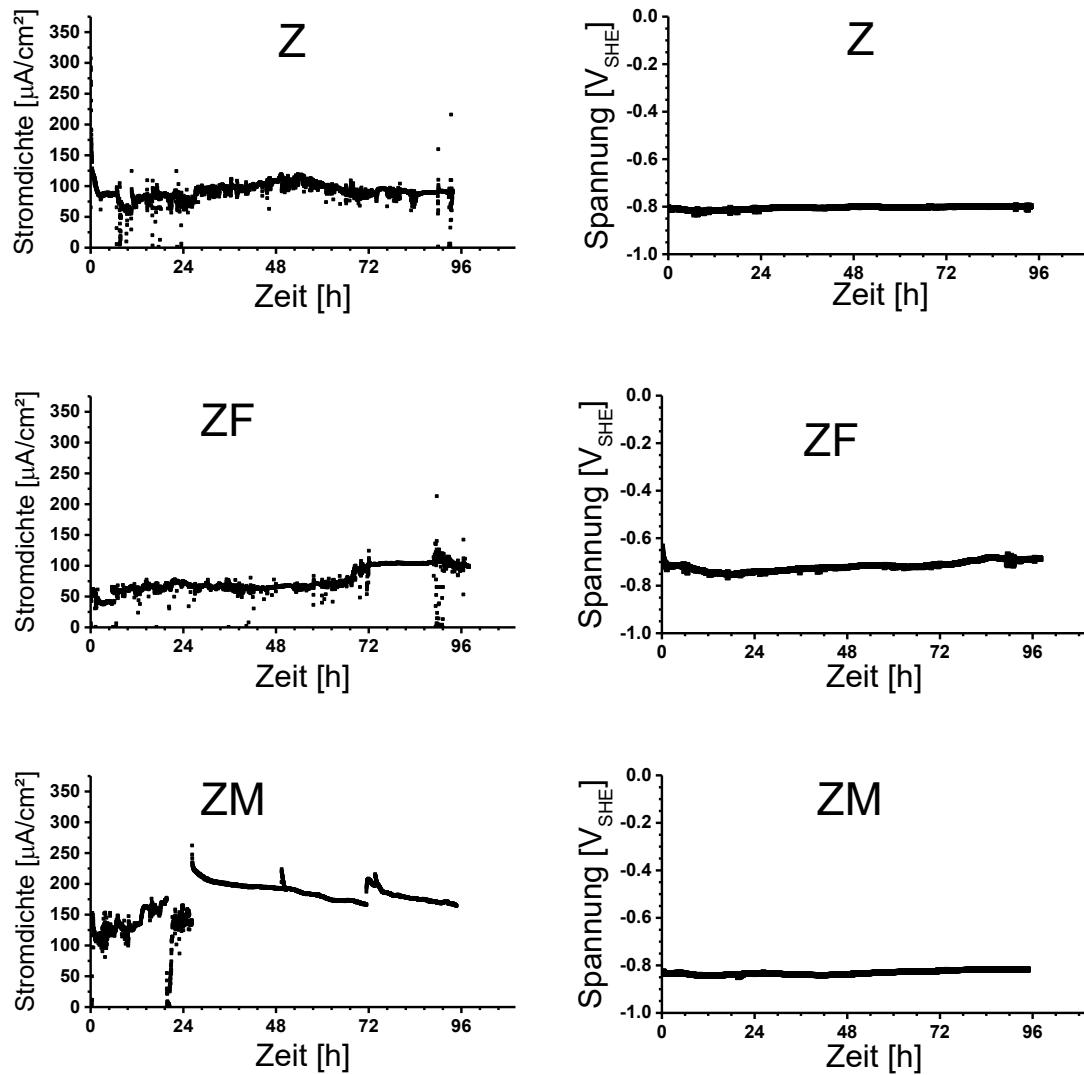


Abbildung 4-23: Gemessene Korrosionsströme und Korrosionspotentiale im Kurzschlussexperiment von feuerverzinkten DP-1000 Blechen, mit Argonspülung.

Bei den feuerverzinkten Proben in Abbildung 4-23 sind leichte Unterschiede in der geflossenen Ladungsmenge zu sehen. Dieser Unterschied im Ergebnis ist den Tabellen der Abbildung 4-26 dargestellt.

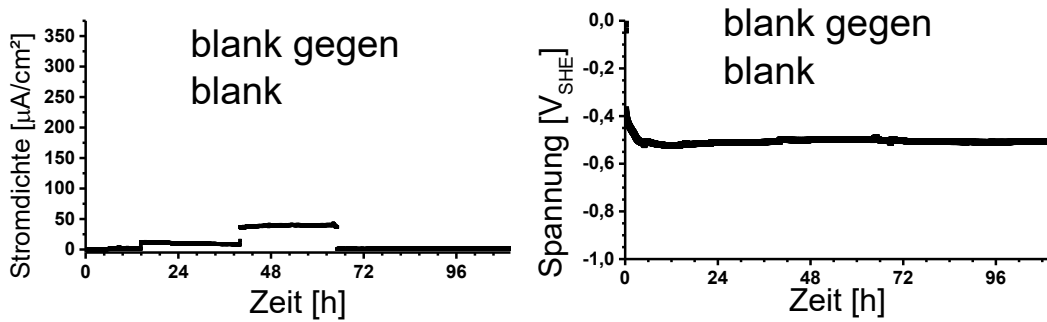


Abbildung 4-24: Gemessene Korrosionsströme und Korrosionspotentiale im Kurzschlussexperiment von 2 kurzgeschlossenen blanken Proben, mit Argonspülung.

Für blanken Proben, Abbildung 4-24, wurde kein Korrosionsstrom gemessen. Die kurzzeitig gemessenen Ströme werden durch lokale Anoden und Kathodenbildung auf den beiden Proben begründet, welche durch Konvektion der Lösung wieder ausgelöscht werden.

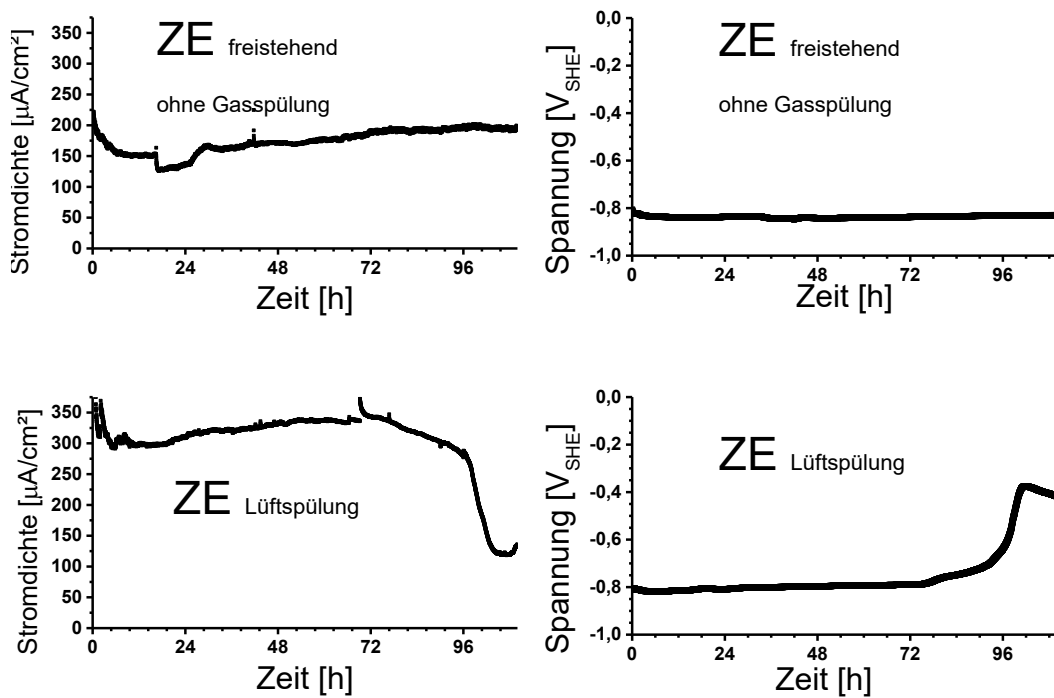


Abbildung 4-25: Gemessene Korrosionsströme und Korrosionspotentiale im Kurzschlussexperiment verschiedener Beschichtungsarten, Wiederholungsmessungen.

Die geflossene Ladungsmenge wurde in Abbildung 4-26 nach 24 Stunden und 96 Stunden Immersionszeit aufsummiert.

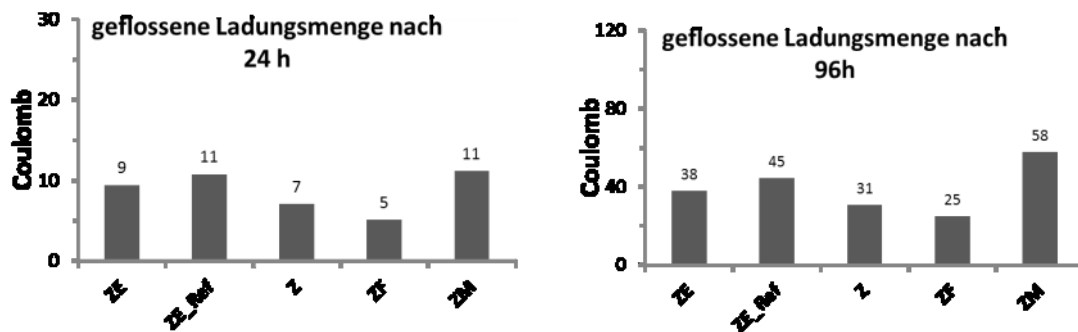


Abbildung 4-26: geflossene Ladungsmenge (kathodischer Strom) im Kurzschlussexperiment zwischen Schnittkantenfläche eines DP-1000 Stahls und beschichteter Stahlfläche nach 24 und 96 Stunden.

Geflossene Ladungsmenge nach Beschichtungsart:

$$\mathbf{ZM \geq ZE > Z > ZF > \text{blank}}$$

Das aufgestellte Ranking der unterschiedlichen Korrosionsströme je nach Beschichtungsart lässt sich durch den Aluminiumgehalt oder Magnesiumgehalt (Z und ZM Beschichtung) erklären. Je nach Korrosionsbedingung liegen hier unterschiedliche Vorteile vor. Auch für die ZF (Zink-Eisen-Phasen an der Oberfläche) und die ZE Beschichtung werden unterschiedliche Korrosionsprodukte gebildet, welche die galvanische Triebkraft erhöhen oder absenken können, Kapitel 5.3.

4.3.4 Wasserstoffanalytik

➤ Wasserstoffaufnahme durch Korrosion verzinkter und blanker Stahlproben

Die Proben wurden wie in Kapitel 3.6 beschrieben auf ihren Wasserstoffgehalt analysiert. Als Analysegerät wurde ein Gerät von ELTRA verwendet, H-500. Es wurden Proben der Größe 5 mm x 20 mm durch Scherschneiden hergestellt. Die Extraktionstemperatur betrug 900 °C, um den gesamten, gelösten Wasserstoff in den Proben festzuhalten.

Tabelle 4-7: Messmatrix zur Bestimmung der Wasserstoffaufnahme bei unterschiedlichen Korrosionsbedingungen

Elektrolyt- bedingungen	Elektrolytvolumen pro Probenoberfläche [mL/cm ²]	pH	Probenmaterial DP-1000
ruhend	5	2, 7, 12	blank und elektr.verzinkt
rührend (Rührkern)	300	2, 7, 12	blank und elektr.verzinkt

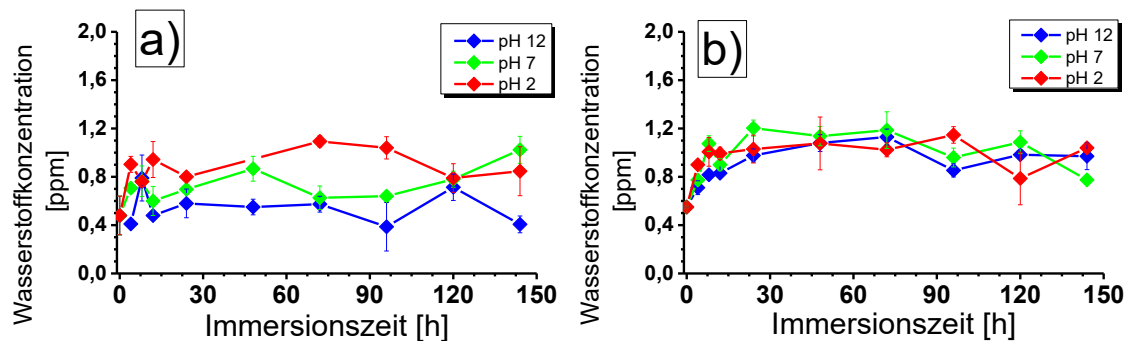


Abbildung 4-27: Wasserstoffkonzentration rechteckiger Proben als Funktion der Immersionszeit, 5 % NaCl, pH 2 (mit HCl), 7 und 12 (mit NaOH), ruhender Elektrolyt, 5 mL Korrosionsmedium pro cm² Probenoberfläche, Extraktionstemperatur: 900 °C.

a) blanker DP-1000 Proben, Bund 2

b) elektrolytisch verzinkte DP-1000 Proben, Bund 4.

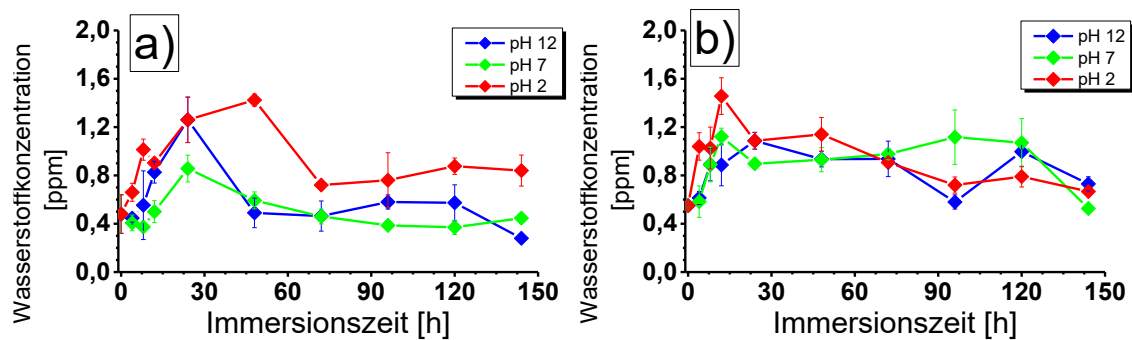


Abbildung 4-28: Wasserstoffkonzentration rechteckiger Proben als Funktion der Immersionszeit, 5 % NaCl, pH 2 (mit HCl), 7 und 12 (mit NaOH), gerührter Elektrolyt, 300 mL Korrosionsmedium pro cm² Probenoberfläche, Extraktionstemperatur: 900 °C.

a) blanke DP-1000 Proben, Bund 2

b) elektrolytisch verzinkte DP-1000 Proben, Bund 4.

Wurde der Versuchsaufbau zugehörig zu den Messresultaten von Abbildung 4-27 gewählt (kleines Verhältnis von Elektrolytvolumen zu Probenoberfläche und ohne Konvektion), so wurde eine starke Veränderung des pH-Wertes mit der Immersionszeit gemessen. Für die Messbedingungen mit großem Elektrolytvolumen und Rührkern blieben die pH-Werte über 150 Stunden auf \pm eine pH-Einheit konstant. Aus Abbildung 4-27 und Abbildung 4-28 ist ersichtlich, dass tendenziell bei verzinkten Proben eine leicht höhere Wasserstoffaufnahme der Fall war. Eine pH-abhängige Schwankung ist bei verzinkten Proben minimiert.

➤ Wasserstoffaufnahme durch Korrosion und simultaner Zugbelastung

Die Proben wurden wie in Kapitel 3.6 beschrieben auf ihren Wasserstoffgehalt hin analysiert bei 350 °C, um den diffusiblen Wasserstoff festzuhalten. Als Analysegerät wurde ein Gerät von LECO verwendet, DH603. Um die Wasserstoffaufnahme unter Zugbelastung von elektrolytisch verzinkten und blanken Zugproben mit Kerbfaktor zu ermitteln, wurden gestanzte Lochzugproben eines DP-1000 Bundes hergestellt. Als Korrosionsmedium wurde 5 % NaCl gewählt und die Wasserstoffbeladung nach dem Lastauftrag gestartet. Das Korrosionsmedium wurde in einen angebrachten Polyethylenbecher um die Probe eingefüllt, sodass der Bereich um das gestanzte Loch korrosiv belastet wurde. Als Spannungsbelastung wurden 80 % der Dehngrenze gewählt. Die verwendeten Proben wurden aus Bund 2 (blank) und Bund 4 (elektrolytisch verzinkt) hergestellt.

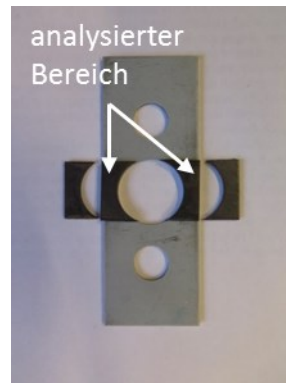


Abbildung 4-29: Auf Wasserstoff analysierte Bereiche der unter Zugbelastung korrodierten Zugproben, DP-1000. Korrodiert wurde nur der dunkle Mittenbereich der Proben.

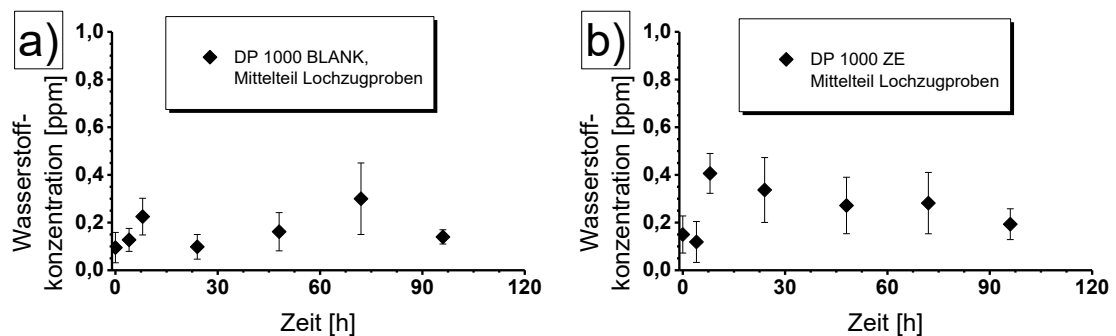


Abbildung 4-30: Wasserstoffgehalt an zugbelasteten Proben, jeweils Mittelwert aus 3 Proben analog Abbildung 4-29, Zugbelastung: 80 % R_{p02} ($\sim 580 \text{ N/mm}^2$), 5 % NaCl, 5 mL pro cm^2 Probenoberfläche. Extraktionstemperatur: 900 °C
 a) Bund 2, DP-1000 blank,
 b) Bund 4, DP-1000 elektrolytisch verzinkt.

Eine Wasserstoffaufnahme als Funktion der Immersionszeit konnte festgestellt werden. Wurde keine Zugbelastung angelegt, konnte kaum eine Wasserstoffaufnahme festgestellt werden. Über die Prüfdauer kann der Wasserstoff auch in die nicht korrodierten und nicht analysierten Bereiche der Zugprobe wandern und effundieren.

4.4 Einfluss der Prüfbedingungen

Die korrosiven Gegebenheiten haben essentiellen Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme. Eine Parameterstudie wurde durchgeführt und

- pH-Wert,
- Elektrolytvolumen
- und Konvektion des Elektrolyten

variiert.

Der Einfluss dieser Parameter wurde sowohl in Kombination mit blankem als auch elektrolytisch verzinktem (Schichtdicke 7.5 μm) Probenmaterial geprüft. Als Stahlgüte wurde ein DP-1000 Gefüge gewählt. Das blanke und elektrolytisch verzinkte Probenmaterial stammten vom selben Bund und wurden nach den jeweiligen Prozessschritten entnommen. Als Zugproben wurden geprüft Lochzugproben gewählt und diese bei unterschiedlichen Spannungsbelastungen geprüft. Mit dem in Abbildung 3-7 und Abbildung 3-8 gewähltem Versuchsaufbau wurden die jeweiligen Korrosionsbedingungen eingestellt.

Tabelle 4-8: Korrosionsbedingungen für ruhende und fließende Elektrolytbedingungen

Korrosionsbedingungen	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	Verhältnis Elektrolytvolumen zu Probenoberfläche [mL/cm ²]
ruhend	0	5
fließend	0.5	2000

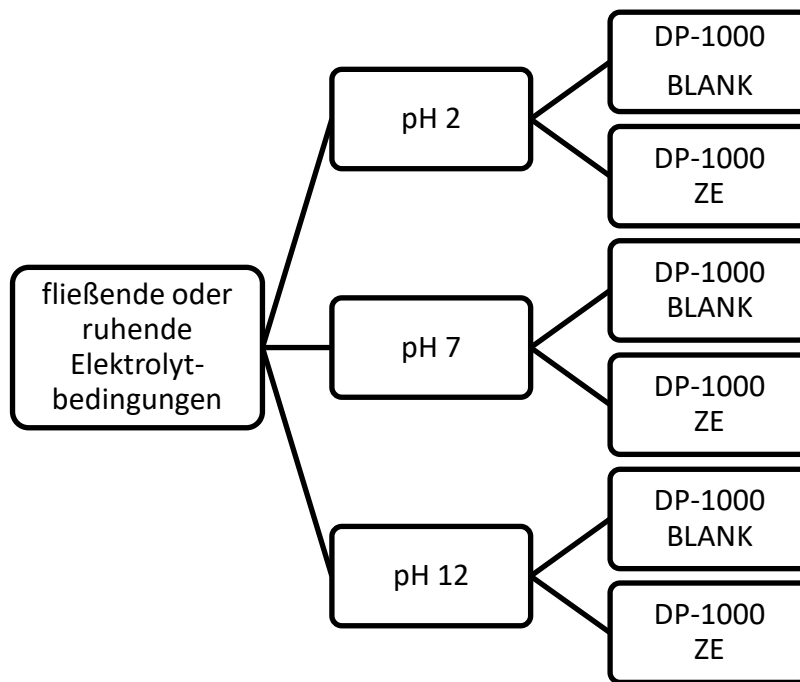


Abbildung 4-31: Versuchsmatrix zur Charakterisierung der unterschiedlichen Korrosionsparameter: Konvektion (gekoppelt mit Elektrolytvolumen), pH-Wert und blankes Material sowie verzinktes Material.

4.4.1 Prüfergebnisse der aufgestellten Versuchsmatrix

Mit der aufgestellten Versuchsmatrix aus Abbildung 4-31 wurden die in Abbildung 4-32 und Abbildung 4-33 dargestellten Versuche zur Ermittlung der kritischen Spannungsbelastung durchgeführt. Die jeweils eruierte kritische Spannungsbelastung ist als Übersicht in Tabelle 4-9 dargestellt.

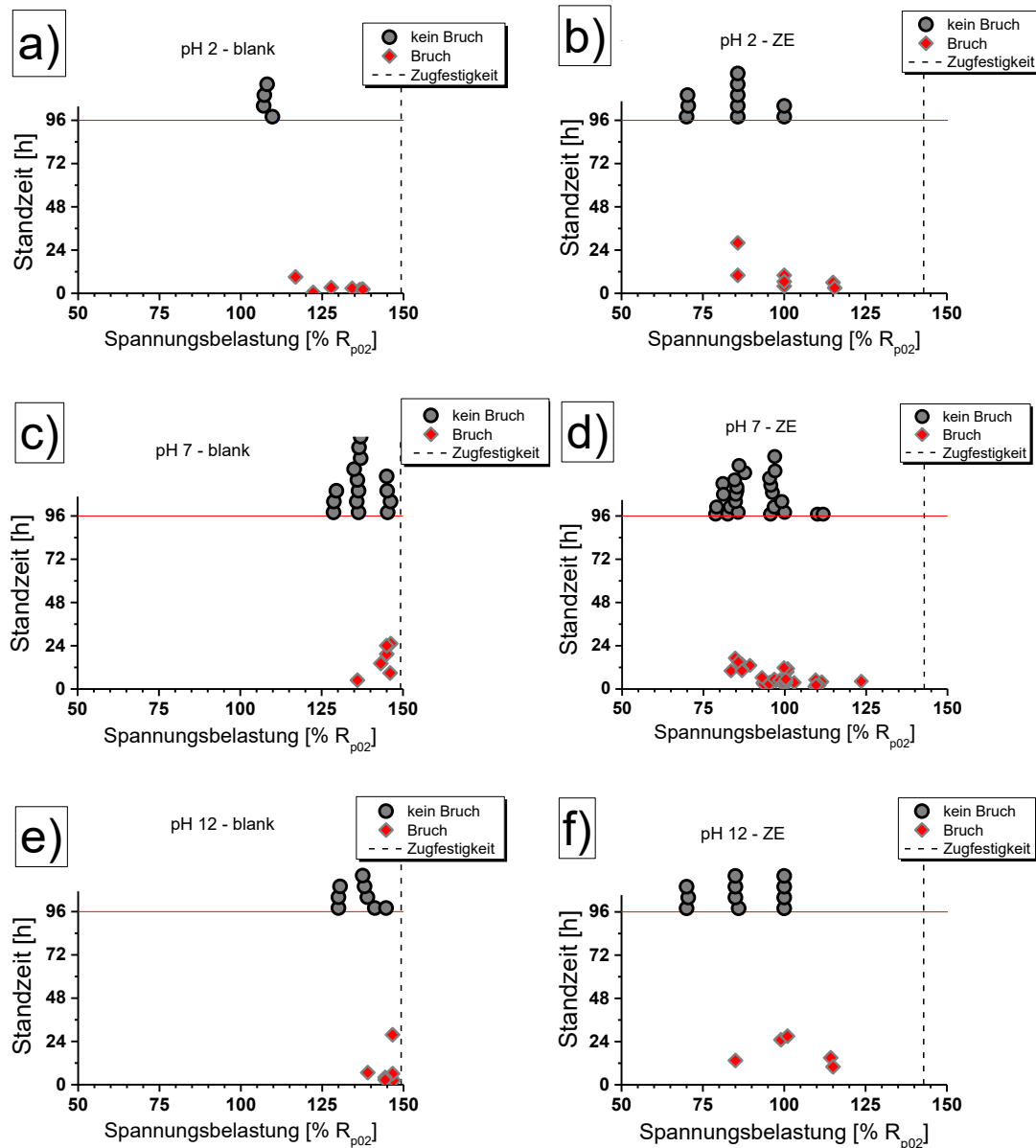


Abbildung 4-32: Ergebnisse der Spannungsrissskorrosionstests mit ruhendem Elektrolytbedingungen und blanken sowie elektrolytisch verzinkten DP-1000 Probenmaterial, gestanzte Lochzugproben, 5 mL Elektrolytvolumen pro cm² Probenoberfläche, 0 m/s. Eingestellte pH-Werte mit NaOH oder HCl der 5 % NaCl Lösung auf 2, 7, und 12

a) blanke Proben, pH2	b) ZE beschichtete Proben, pH 2
c) blanke Proben, pH7	d) ZE beschichtete Proben, pH 7
e) blanke Proben, pH12	f) ZE beschichtete Proben, pH 12

Die Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität erfolgte durch Festhalten der kritischen Spannungsbelastung ohne Auftreten von gebrochenen Proben, aus Abbildung 4-32 und Abbildung 4-33.

Tabelle 4-9: Kritische Spannungsbelastung ohne Auftreten von gebrochenen Proben im Spannungsrissskorrosionstest als Funktion unterschiedlicher Korrosionsparameter, in [% R_{p02}]

Elektrolyt- bedingungen	Beschichtungs- art	pH 2	pH 7	pH 12
ruhend	BLANK	110	130	130
	ZE	75	75	75
fließend	BLANK	70-75	115	> R_m (150)
	ZE	70	75-80	> R_m (145)

Wie in Kapitel 5.4 diskutiert wird, haben sowohl der pH-Wert als auch die Beschichtung der Lochzugproben eine starke Auswirkung auf die kritische Spannungsbelastung bzw. auf die Wasserstoffsensitivität. Wie den Ergebnissen des folgenden Kapitels zu sehen ist, kann jedoch der Effekt eines zu Prüfbeginn eingestellten pH-Wertes rasch klingen, bzw. sich auch die Zinkbeschichtung bei einem pH-Wert von 2 und fließenden Elektrolytbedingungen so rasch auflösen, dass kein Unterschied mehr zu Versuchen mit blanken Lochzugproben vorliegt. Im Allgemeinen bedeutet ein niedrigerer pH-Wert und eine erhöhte Konvektion eine Verschärfung der Prüfbedingungen. Bei basischen pH-Wert kann eine fließende Elektrolytbedingung mit konstant hohem pH-Wert zu einer Passivierung der Oberfläche und Entschärfung des Versuches führen.

4.4.2 pH-Wert und Korrosionsrate im Spannungsrisskorrosionstest

Die Korrosionsvorgänge im Spannungsrisskorrosionstest wurden aufgezeichnet.

➤ pH-Wert Verlauf als Funktion der Korrosionsdauer von Lochzugproben

Mit Hilfe einer pH-Elektrode wurde der Verlauf des pH-Wertes bei ruhenden und fließenden Elektrolytbedingungen gemessen. Der pH-Verlauf für Prüfbedingungen mit fließenden Elektrolytbedingungen wurde im Elektrolytreservoir des installierten Kreislaufsystems während des Spannungsrisskorrosionstest gemessen, neben dem Auslaufventils des Kanisters.

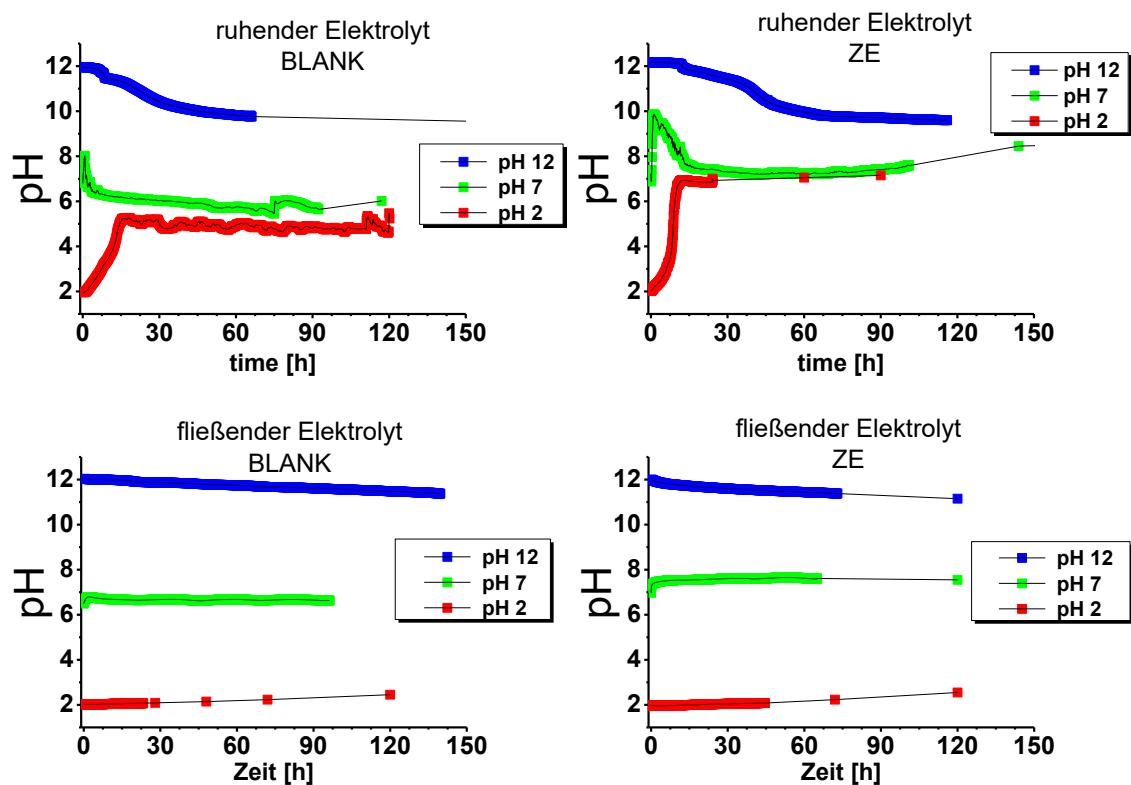


Abbildung 4-34: pH-Wert des Korrosionsmediums als Funktion der Immersionszeit. Gemessen für ruhende und fließende Elektrolytbedingungen im Spannungsrisskorrosionstest.

➤ **Aufzeichnung der Zinkauflösegeschwindigkeit im Spannungsrisskorrosionstest durch Mikroskopieaufnahmen**

Eine wichtige Kenngröße, die zur Interpretation der ermittelten Wasserstoffsensitivitäten in Abbildung 4-32 und Abbildung 4-33 hilfreich ist, ist die Auflösegeschwindigkeit der Zinkschicht im Spannungsrisskorrosionstest. Je schneller sich das Zink auflöst, desto größer die Korrosionsrate und Abscheiderate von Wasserstoff an der Schnittkante. Durch Einsatz eines Lichtmikroskopes wurde die Bedeckung mit Zink in einem Abstand von 24 Stunden abgebildet, Abbildung 4-35. Hierfür wurden mehrere Spannungsrisskorrosionstests nach definierter Zeit abgebrochen

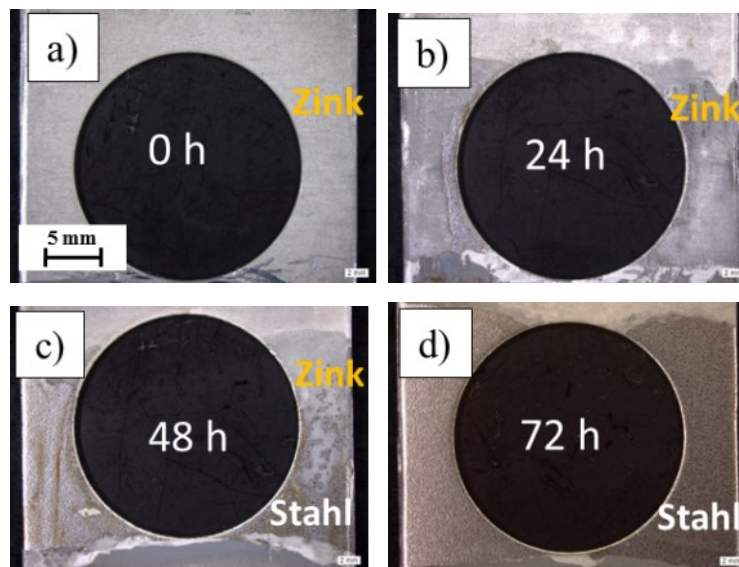


Abbildung 4-35: Lichtmikroskopische Aufnahmen des mittleren (korrodierten) Teils von verzinkten Lochzugproben nach 0, 24, 48 und 72 Stunden Immersionszeit (a-d). Korrosionsbedingungen: vor Korrosionsbeginn eingestellten pH-Wert von 7, 5 mL Elektrolytvolumen pro cm² Probenoberfläche, 5 % NaCl, 0 m/s.

Entsprechend den Aufnahmen von korrodierten Lochzugproben in Abbildung 4-35 für ruhenden Elektrolyt mit einem pH-Wert von 7 wurde die Dauer bis zur vollständigen Zinkauflösung für alle Korrosionsparameter, die untersucht wurden, durch Aufnahmen des zentralen Abschnittes der Lochzugproben festgehalten. Die mit Zink bedeckte Oberfläche konnte von bereits freigelegtem Stahl (DP-1000) durch eine hellere Farbe unterschieden werden.

**Tabelle 4-10: Zeitraum bis zur vollständigen Auflösung
der elektrolytisch aufgetragenen Zinkschicht (7.5 µm), 5 % NaCl**

eingestellter pH- Wert des Korrosionsmediums	5 mL Elektrolytvolumen pro cm ² Probenoberfläche	2000 mL Elektrolytvolumen pro cm ² Probenoberfläche
	ruhende Elektrolyt- bedingungen	fließende Elektrolyt- bedingungen
pH 2	zwischen 24 – 48	weniger als 4
pH 7	zwischen 48 – 72	ca. 48
pH 12	zwischen 48 – 72	mehr als 120

5. DISKUSSION

5.1 Über die Kantenbearbeitung

Die Prüfergebnisse im Spannungsrisskorrosionstest mit gestanzten, gefrästen und gelaserten Zugproben im Spannungsrisskorrosionstest, Kapitel 4.1.1, zeigen, dass der Herstellungsweg der Zugproben eine immense Auswirkung auf die Wasserstoffsensitivität besitzt. Das Material ist an der Stanzkante, der Rissursprungsstelle, Abbildung 3-14, durch die Bearbeitungsschritte an den Kanten massiv sensitiv auf Änderungen seiner Schädigungstoleranz. Kaltverfestigung, das Einbringen von Versetzungen, Mikrorisse in Schnittkantennähe, Oberflächenrauheiten, die als Mikrokerben fungieren sowie Gefügeumwandlungen wurden durch den Stanzvorgang, Laserbeschnitt oder Fräsen in die Zugproben eingebracht. Es konnte mit den unterschiedlich hergestellten Proben eine Reihenfolge der daraus resultierenden Wasserstoffsensitivität aufgestellt werden.

Der Zusammenhang der Wasserstoffsensitivität und die Art der Vorschädigung beziehungsweise der Kantenzustand wurde anhand der ermittelten kritischen Spannungsbelastung ohne Auftreten von gebrochenen Proben charakterisiert, Abbildung 4-1 bis Abbildung 4-5. Im Folgendem wird diskutiert, dass nicht nur die Härte an der Schnittkante mit der Wasserstoffsensitivität korreliert, sondern vielmehr die eingebrachte Art der Schädigungen an der Schnittkante bzw. an der Rissursprungsstelle im Spannungsrisskorrosionstest.

➤ **Rissinitiierung im Spannungsrissskorrosionstest**

In Abbildung 5-1 ist der kleinste Querschnitt der Lochzugproben hervorgehoben. Hier kommt es zur Rissinitiierung, Abbildung 3-14, da die größte dreiaxiale Spannungsbelastung, der größte Kerbfaktor und lokale Materialschädigungen durch den Herstellungsprozess zusammentreffen.

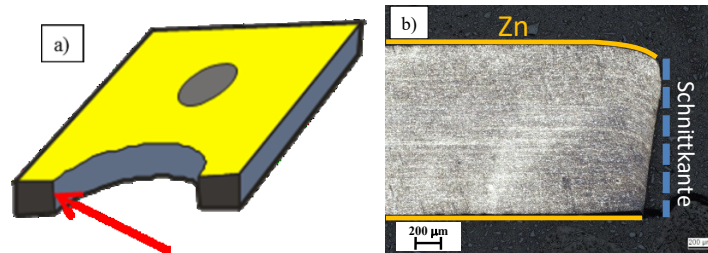


Abbildung 5-1: a) Schematische Darstellung der Querschnittsfläche der Lochzugprobe an der Stelle der größten Kerbwirkung
b) Querschnitt an der Stelle der größten Kerbwirkung, HNO₃-Ätzung.

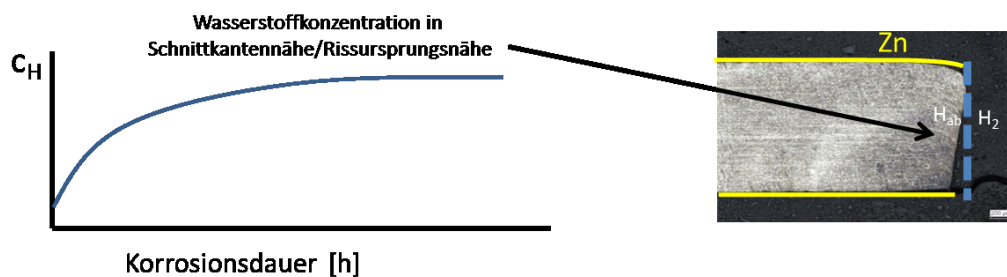


Abbildung 5-2: Zunahme der Wasserstoffkonzentration c_H in Schnitkantennähe einer verzinkten Probe. Zink fungiert als Anode und wirkt zugleich als eine Barriere für den Wasserstoffeintrag, bzw. für dessen Effusion

Für das Resultat im Spannungsrissskorrosionstest mit konstanter Last kann aus Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 Folgendes abgeleitet werden: Wird die kritische Wasserstoffkonzentration in Rissursprungsstelle überschritten, kommt es zur Rissinitiierung und somit zum Riss der Probe entlang des kleinsten Querschnitts, Abbildung 3-15.

Ist die Beladeaktivität durch die korrosiven Bedingungen zu gering, wird die kritische Wasserstoffkonzentration nicht überschritten und kein Risswachstum initiiert.

Die Vorschädigung des Materials in Schnittkantennähe hatte daher großen Einfluss auf die Wasserstoffsensitivität. Dies kann aus Tabelle 5-1 abgeleitet werden.

Tabelle 5-1: Wasserstoffsensitivität in Abhängigkeit der Probenherstellungsart - unterschiedliche Kantenzustände von Lochzugproben, Korrosionsmedium: 5 % NaCl, kritische Spannungsbelastungen

Kantenzustand/ Vorschädigung	kritische Spannungsbelastung ohne Auftreten von gebrochenen Proben [% R _{p02}]	Tiefe der vorgeschiedigten Zone an der Kante [µm]	Mikrorisse	gerundete Vickers Härte an der Schnittkante
gestanzt	~75	350	ja	450
gestanzt + abgerundet	~75	350	ja	450
Laserbeschnitt	~140	200	nein	500
gefräste Proben ohne Scher- oder Wärmeeinflusszone	Keine Rissbildung!	nicht messbar	nein	330

Die Reihenfolge nach absteigender Wasserstoffsensitivität liegt bei Verwendung von DP-1000 Probenmaterial wie folgt vor:

gestanzte Lochzugproben > laserbeschnittene Lochzugproben > gefräste Lochzugproben

Wurden Lochzugproben durch Stanzen hergestellt, so wurden Mikrorisse eingebracht, Abbildung 4-8, die als Mikrokerben den Spannungsrisskorrosionstest verschärfen [125] [126]. Die Schädigungsmodelle durch Wasserstoff beruhen zum Großteil auf einer Anlagerung des gelösten Wasserstoffes an Versetzungen. Durch die Umformung des Materials bis in 200 µm Tiefe wurde eine starke Kaltverfestigung eingebracht (Schereinflusszone SAZ), Abbildung 4-6. Der Härteanstieg war jedoch bei lasergeschnittenen Proben an der Schnittfläche ausgeprägter, wodurch ersichtlich ist, dass die Härte des Materials nicht zwingend der wichtigste Parameter ist, welcher die Wasserstoffsensitivität beeinflusst. Die laserbeschnittenen Lochzugproben waren im Spannungsrisskorrosionstest weniger wasserstoffsensitiv. Die Verfestigung an der

Schnittkante verweist bei gestanzten Proben auf einen maximalen Kaltverfestigungsgrad des Materials. Die Bruchspannung wurde lokal überschritten und die Proben wurden durch den Stanzvorgang bis zur Schädigungstoleranz belastet. Der Grat, welcher durch den Stanzvorgang an der Blechunterseite in Scherrichtung entstand, hatte keine Auswirkung auf das Prüfergebn, Tabelle 5-1. Der Rissursprung lag in Blechmitte, der Stelle größter hydrostatischer Spannungsbelastung, Abbildung 3-14 [75] [122]. Die wahre Scherdehnung der Körner an der Schnittkante betrug bis zu 160 %, Abbildung 4-14. Diese starke Deformation führte zwangsläufig zu einer großen Anzahl an Fehlstellen im Gefüge. Daran lagert sich absorbiertes Wasserstoff an und die mechanischen Eigenschaften des Stahls werden beeinträchtigt. Eine Rissinitiierung erfolgte daher bei gestanzten Zugproben des DP-1000 Materials schon bei niedrigen Spannungsbelastungen. Die Schädigungen, die durch das Stanzen eingebracht wurden, sind von der Geometrie der Stanze und der Klingenschärfe abhängig [102] [127]. Auch Mikrokerben konnten mit dem verwendeten Herstellungswerkzeug nachgewiesen werden. Diese fungieren ebenfalls als rissinitiierende Stellen, Abbildung 4-10.

Im Unterschied dazu entstand bei Laserbeschnitt in der Wärmeeinflusszone eine Gefügewandlung. Der Anteil an Martensit hatte deutlich zugenommen, jener des Ferrits im Dualphasengefüge abgenommen. Die Härte des Materials in Schnittkantennähe stieg stark an, Abbildung 4-6. Der Anstieg ist auf die Gefügewandlung durch die Wärmebehandlung des Lasers zurückzuführen. Eine Vickershärte in dieser Größenordnung entspricht nach DIN EN ISO 18625:2004 in etwa einer Zugfestigkeit von 1500 MPa. Eine Umwandlung des Ferrits in Martensit in diesem Einflussbereich ist daher gegeben [123]. Diese Umwandlung konnte auch anhand der Charakterisierung von Querschliffen erkannt werden. Die Vickershärte an einer gelaserten Kante desselben DP1000 Probenmaterials betrug 500 HV_{0,05}. Im Vergleich dazu war die Härte bei gestanzten Kanten mit 450 HV_{0,05} sogar niedriger. Da die Wasserstoffsensitivität im Vergleich zu gestanzten Proben geringer war, Tabelle 5-1, war eine geringere Versetzungsdichte in Rissursprungsnähe nach der Wärmebehandlung durch den Laserbeschnitt als bei gestanzten Zugproben vorhanden. Die Härte des Materials gibt also nur wenig Auskunft über seine Wasserstoffsensitivität. Durch den Laserbeschnitt entstanden keine Mikrokerben an der Stanzkante, Abbildung 4-9. Ebenso handelte es sich nach eingetretener Gefügewandlung um undeformierte

Martensitkörner, welche im Gegensatz zu gestanzten Zugproben keine Deformation/Vorschädigung der Kristallstruktur aufwiesen. Ein rein martensitisches Gefüge war somit im Spannungsrissskorrosionstest weniger wasserstoffsensitiv als ein stark deformiertes DP-1000 Gefüge (Mischung aus vorrangig Ferrit und ca. 20 % Martensit). Da die Löslichkeit und der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff im Martensit niedriger sind als im Ferrit [18] [32], ist die kritische Wasserstoffkonzentration durch die korrosive Beladung erst bei einer Spannungsbelastung von 140 % R_{p02} überschritten worden. Gestanztes DP-1000 Material besitzt nicht nur stark deformierte Körner mit einer hohen Versetzungsdichte, sondern auch eine Mischung aus harten (Martensit) und weichen (Ferrit) Körnern. Diese lokalen Härteunterschiede wirken rissinitiierend, Abbildung 5-3. Die kritische Spannungsbelastung betrug 75 % R_{p02} . Bei rein martensitischem Gefüge sind diese Härteunterschiede zwischen den Körnern nicht gegeben und das Material besitzt einen lokal höheren Risswiderstand als das gestanzte Gefüge.

Wurden Proben durch Fräsen hergestellt, so konnte keine Schädigung an der Schnittkante nachgewiesen werden, Abbildung 4-4. Eine Schädigung des Materials konnte auch in den ersten Kornlagen unter der gefrästen Oberfläche nicht nachgewiesen werden. Die Rissentstehung liegt nach den vorherrschenden Schädigungsmodellen knapp unter der Probenoberfläche an der Stelle größter hydrostatischer Spannungsbelastung [53] [66] [67] [68]. Zur wasserstoffinduzierten Rissinitiierung sind eine erhöhte Wasserstoffkonzentration, Zugbelastung und wasserstoffsensitives Material notwendig. Da der letzte Punkt bei gefrästen Proben nicht gegeben war, wurden im Spannungsrissskorrosionstest keine gebrochenen Proben beobachtet. Auch unter größtmöglicher statischer Spannungsbelastung der Lochzugproben wurde kein Riss initiiert.

5.2 Über den Einfluss des Werkstoffes

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Stahlgefüges auf die Wasserstoffsensitivität diskutiert. Die mechanischen Werkstoffeigenschaften sind neben der Wasserstoffaufnahme durch Korrosion ausschlaggebend für die Wasserstoffsensitivität im Spannungsrissskorrosionstest. Es wurden unterschiedliche materialtechnische Kennwerte herangezogen, um den Risswiderstand, beziehungsweise die lokale Duktilität der Stahlgüten DP-1000, DP-1200 und CP-1200 zu beschreiben. Der Risswiderstand des Materials korreliert mit der Wasserstoffsensitivität, da im Spannungsrissskorrosionstest das Material ebenfalls, wie bei den herangezogenen bruchmechanischen Untersuchungsmethoden, über ihre Schädigungstoleranz beansprucht wird. Es wurden Mehrphasenstähle mit derselben Zugfestigkeit. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Bruchzähigkeit als Kriterium zur Charakterisierung der Wasserstoffsensitivität herangezogen werden kann und nicht nur die Zugfestigkeit, wie dies z.T. in der Literatur vereinfacht gemacht wird [2]. Eine Korrelation von Zugfestigkeit und Risswiderstand ist nur für einphasige Stähle gegeben [128].

Da die Verwendung von *compact tension specimens* zur Charakterisierung der Bruchzähigkeit nicht sinnvoll und möglich war (bei Probendicken unter 3 mm bildet sich der ebene Spannungszustand nicht angemessen aus [102] [73], Kapitel 2.3.1), wurde eine Korrelation mit mechanischen Kennwerten aus verfügbaren Prüfmethode generiert. Aus dem Zugversuch, dem Lochaufweitungversuch, dem Schwertbiegeversuch und der digitalen Bildauswertung von gestanzten Kanten konnten Rückschlüsse auf die Bruchzähigkeit des Materials geschlossen werden. Ein Abgleich der aus diesen Prüfmethode gewonnenen Kennwerten mit der Wasserstoffsensitivität im Spannungsrissskorrosionstest wurde durchgeführt.

Wie in Kapitel 4.2.1 und Abbildung 4-11 gezeigt wurde, besaßen die verwendeten elektrolytisch verzinkten DP-1200 und CP-1200 Stahlbunde eine unterschiedliche Wasserstoffsensitivitäten, trotz nahezu gleicher Zugfestigkeiten. Die niedrigere Wasserstoffsensitivität des CP-Stahls konnte mit mehreren Prüfmethoden korreliert werden, in dem aufgezeigt wurde, dass dieser Stahl eine größere Bruchzähigkeit besaß. Diese Kennwerte, deren Herleitung zur Beschreibung der lokalen Duktilität in Kapitel 4.2.2 beschrieben ist, sind als Übersicht in Tabelle 5-2, Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 aufgelistet.

Tabelle 5-2: Korrelation der Wasserstoffsensitivität mit mechanischen Kennwerten
Ermittelte Kennwerte unter Zugbelastung – der Zugversuch

Probenmaterial	Wasserstoffsensitivität	Risswiderstand	Walzrichtung	R_m [Mpa]	R_{p02}/R_m	A_{80} [%]	$\frac{R_m - R_b}{R_m}$ [%]	$R_m - R_b$ [MPa]
DP-1200	↑	↓	Q	1263 ±2	0.83 ±0.01	9 ±0.1	11 ±1	140 ±12
DP-1000			Q	1070 ±0.5	0.70 ±0.01	10 ±0.2	10 ±2	106 ±19
CP-1200			Q	1215 ±1	0.87 ±0.01	6 ±0.1	30 ±14	360 ±5

→ Die Pfeilrichtung indiziert einen steigenden Effekt.

Tabelle 5-3: Korrelation der Wasserstoffsensitivität mit mechanischen Kennwerten
Ermittelte Kennwerte unter Zugbelastung – Zugversuch und Lochaufweitungstest

Probenmaterial	Wasserstoffsensitivität	Risswiderstand	Walzrichtung	Zugversuch*	Zugversuch*	Lochaufweitungstest**
				$\epsilon_{3,wahr}$ proz. Dickeneinschnürung	ϵ_{Mises}	$\frac{d - d_0}{d}$ [%]
DP-1200	↑	↓	Q	43% ±4%	0.66 ±0.06	21 ±5
DP-1000			Q	45% ±5%	0.70 ±0.06	23 ±5
CP-1200			Q	50% ±4%	0.79 ±0.05	60 ±10

→ Die Pfeilrichtung indiziert einen steigenden Effekt.

* Die proz. Dickeneinschnürung in Zugrichtung (Formel 2-19) und die Vergleichsdehnung nach Mises ϵ_{Mises} (Formel 2-20) wurden aus dem Zugversuch ermittelt.

** Die relative Lochaufweitung λ wurde aus dem Lochaufweitungstest ermittelt.

Tabelle 5-4: Korrelation der Wasserstoffsensitivität mit mechanischen Kennwerten
Ermittelte Kennwerte durch Scher- und Biegebelastung

Probenmaterial	Wasserstoff-sensitivität	Risswi-derstand	Walz-richtung	Stanzversuch*			Biegeversuch**	
				$\theta_{x=0}$ [°]	ϵ_{12} extrapol. Kante	$\epsilon_{eq,H}$ extrapol. Kante	α_{Fmax} [°]	$dF/d\alpha$ [N/°]
DP-1200	↑	↓	Q	67 ±5	1.2 ±0.2	0.58 ±0.2	73 ±1	274 ±106
DP-1000			Q	68 ±5	1.3 ±0.2	0.59 ±0.2	67 ±1	226±28
CP-1200			Q	80 ±5	2.8 ±0.2	1.1 ±0.2	72 ±3	198 ±25

→ Die Pfeilrichtung indiziert einen steigenden Effekt.

* die Kornlinienkrümmung t , die wahre Scherdehnung (Formel 2-24) und die Hencky Vergleichsdehnung (Formel 2-25) wurden aus dem Stanzversuch ermittelt.

** Der maximale Biegewinkel und der postuniforme Spannungsabfall sind herangezogene Kennwerte aus dem Biegeversuch.

Die Ergebnisse der Tabelle 5-2, Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 beschreiben allesamt die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften des DP und CP Gefüges sehr gut. Es konnten Rückschlüsse auf die Risszähigkeit geschlossen werden, ohne *compact tension specimens* zu verwenden oder den K_{IC} -Wert zu ermitteln. Im Zugversuch besaß das Dualphasenstahlgefüge zwar eine größere Bruchdehnung. Dies ist auf die besseren Dehnungseigenschaften von ferritischem Gefüge zurückzuführen bzw. auf die bessere Weitergabe der Dehnung in größere Entfernungen (gute Umformeigenschaften, dies gibt sozusagen die Bruchdehnung bei einer mathematisch minimalen Messlänge wieder, nicht aber bei A_{80}). Trotz größerem n -Wert (globale Duktilität) ist die Hencky Vergleichsdehnung ($\epsilon_{eq,H}$), welche aus der Dickeneinschnürung berechnet wurde, des DP-Gefüges schlechter. Lokal, nach Erreichen der Gleichmaßdehnung im Zugversuch, kann sich das DP-Gefüge schlechter verformen als das in Bezug auf die Härte der einzelnen Gefügebestandteile gleichmäßigere CP-Gefüge. Diese lokale Duktilität, im Folgenden als z -Wert bezeichnete Eigenschaft, spiegelt Bruchzähigkeit wieder und korreliert somit mit den Prüfergebnissen der Spannungsrissskorrosionstests. Anhand Abbildung 5-3 werden die unterschiedlichen bruchmechanischen Vorgänge des CP und DP Gefüges vereinfacht mit grafischer Darstellung erklärt.

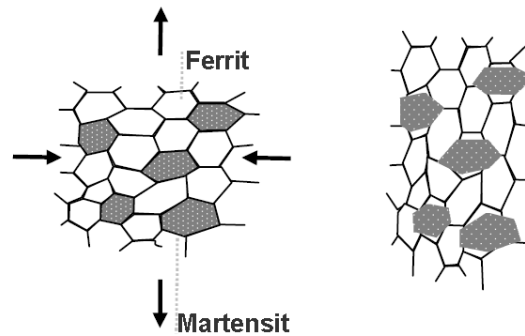


Abbildung 5-3: DP-Gefüge und verformtes DP-Gefüge im uniaxialen Zugversuch, [11]. Ferritkorn als weiß und Martensitkorn als grau dargestellt.

Aus Abbildung 5-3 ist zu erkennen, dass die Ferritkörner des DP-Gefüges eine große Dehnung erfahren können als Martensitkörner. Die Martensitkörner (ca. 20 Vol. %) gehen nur einen geringen Verformungsgrad ein. Wird jedoch eine Dehnung größer der Gleichmaßdehnung erreicht, kommt es zur Bildung von Mikroporen zwischen den Ferrit- und Martensitkörnern. Diese Mikroporen vereinigen sich nach dem CTOD – Prinzip und führen letztendlich zum Bruch der Probe. Obwohl im Zugversuch eine große Bruchdehnung mit DP-Güten erreicht wird, ist die Brucheinschnürung des DP-Gefüges geringer als bei dem gleichmäßigeren, ebenfalls mehrphasigen CP-Gefüge. Die lokale Dehnung der Körner vor Eintreten der Rissinitiierung und somit der Risswiderstand ist geringer. Im Kurvenverlauf einer technischen Spannungs-Dehnungs-Kurve nach Erreichen der Gleichmaßdehnung ist die lokale Duktilität erkennbar. Je stärker das lokale Einschnürungsverhalten ausgeprägt ist, bis die Rissinitiierung eintritt, fällt die technische Zugkurve kurz vor dem Bruch der Probe stärker ab. Die Risszähigkeit unter Zugbelastung ist größer, je größer $R_m - R_b$ ausfällt. Wie in Tabelle 5-2 erkennbar, war der relative Spannungsabfall $(R_m - R_b)/R_m$ des CP-1200 deutlich ausgeprägter als des DP-1200 Probenmaterials. Aufgrund der Gefügezusammensetzung ist daher bei DP-Güten der Spannungsabfall $R_m - R_b$ und die Brucheinschnürung $\varepsilon_{eq,H}$ im Zugversuch geringer als bei CP-Güten, Tabelle 5-2, Tabelle 5-3. Betrachtet man die Körner der beiden Stahlgüten in der Schereinflusszone nach dem Stanzvorgang, ist anhand Tabelle 5-4 erkennbar, dass die lokale, uniaxiale Scherdeformation der gestanzten Körner im Fall des DP-1200 120 %, aber im Fall des CP-1200 sogar 280 % betrug. Dies entspricht einer Vergleichsdehnung von 60 % für den DP-1200, wohingegen der CP-1200 Gefüges sogar eine Vergleichsdehnung nach Mises von

110 % bis zum Bruch im Stanzversuch erleidet. Im Vergleich dazu wird in einem technischen Zugversuch nur die Information über die technische (globale) Bruchdehnung A_{80} von ca. 7 % gewonnen, welche keine Aussage über die lokale Deformation des CP1200 in Bruchflächennähe widerspiegelt. Diese hohe lokale Duktilität korreliert ebenfalls mit der Wasserstoffsensitivität im Spannungsrisskorrosionstest, liegt der Rissursprung doch genau hier. In Bezug auf die Härteunterschiede der verschiedenen Gefügebestandteilen Martensit, Bainit, Perlit und Ferrit ist der CP-Stahl homogener, wodurch die Körner bis zur Rissinitiierung lokal eine stärkere Deformation erleiden konnten. Hingegen ist die durch Scherbelastung geschädigte Zone für das DP-Gefüge größer (300 μm zu 150 μm). Die globale Duktilität jene des DP-Gefüges war somit ausgeprägter als des verwendeten CP-Gefüges. Eine größere lokale Duktilität des CP-Gefüges ist auch anhand des Spannungsabfalles im 3-Punkt-Biegeversuch in Tabelle 5-4 zu erkennen ($dF/d\alpha$). Die negative Steigung im Kraft-Biegewinkel Diagramm nach Erreichen des maximalen Biegeradius ist für den DP-1200 größer als für den CP-1200. Dies deutet auf ein schnelleres Risswachstum (durch Vereinigung von Mikroporen) und auf einen kleineren Risswiderstand hin. Erst der Kurvenverlauf nach dem Kraftmaximum, ähnlich dem Materialverhalten nach der Gleichmaßdehnung im Zugversuch, spiegelt die Risszähigkeit wieder, da dann die Fließeigenschaften des Materials vermehrt zu tragen kommen.

Aus Tabelle 5-2, Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 ist eine Korrelation von mechanischen Kennwerten mit der aufgestellten Ranking der Wasserstoffsensitivität im Spannungsrisskorrosionstest der Mehrphasenstähle aus Kapitel 4.2.1 erkennbar.

$$\text{CP-1200} < \text{DP-1000} < \text{DP-1200}$$

Die verwendeten Methoden zur Eruiierung der Bruchzähigkeit von Flachstahlproben eigneten sich somit um den Einfluss des Werkstoffes auf die Wasserstoffsensitivität vorher sagen zu können. Mit diesem Werkzeug kann somit der Beitrag des Werkstoffes zum Resultat des Spannungsrisskorrosionstests auch an Flachstahlproben eruiert werden.

Bezüglich den Kennwerten, welche die lokale Duktilität beschreiben ($dF/d\alpha$, $\varepsilon_{\text{Mises}}$, $\varepsilon_{\text{eq,H}}$, $\frac{d-d_0}{d}$, $\frac{R_m-R_b}{R_m}$) weist der DP-1200 auf eine schlechtere lokale Duktilität hin als der DP-1000.

Dies ist wie diskutiert, durch den größeren martensitischen Anteil zu erklären. Dadurch

wird eine größere Festigkeit erreicht, aber auch die Bildung von Mikroporen zwischen Martensit- und Ferritkörnern findet vor der Rissinitiierung in einem größeren Ausmaß statt. Dieser Effekt kann jedoch durch Anlassen des Gefüges beeinflusst werden.

Auch Kohlenstoffseigerungen und Manganoxideinschlüsse wirken sich negativ auf die Wasserstoffsensitivität aus [125]. Da beim Lochaufweitungstest der Rissursprung an der Blechoberseite liegt, und die Materialinhomogenitäten durch Kohlenstoffanreicherungen oder Manganoxidzeilen in Blechmitte liegen, beeinflussen diese das Prüfergebnis des Lochaufweitungstestes nicht.

5.3 Über die Art und Zusammensetzung der Beschichtung

In Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 wurden unterschiedliche Korrosionsschutzschichten auf ihre Wasserstoffsensitivität im Spannungsrissskorrosionstest mit großtechnischen und im Labor hergestellten Proben untersucht. Die große Streuung des Prüfergebnisses erforderte eine große Probenanzahl. Ziel war es, durch den Einsatz von großtechnischem und in weiterer Folge von labortechnisch hergestelltem Material ein Ranking folgender kathodischer Beschichtungsarten für DP-1000 Stahlproben zu erstellen: Z, ZE, ZM, ZF und blank.

Bei den großtechnisch geglähten DP-1000 Proben war eine unterschiedliche Wasserstoffsensitivität von blanken und verzinkten Proben erkennbar. Aus Abbildung 4-19 und Abbildung 5-4 lässt sich folgende Reihenfolge bezüglich der Wasserstoffsensitivität ableiten:

ZE > Z ≥ ZF > blank.

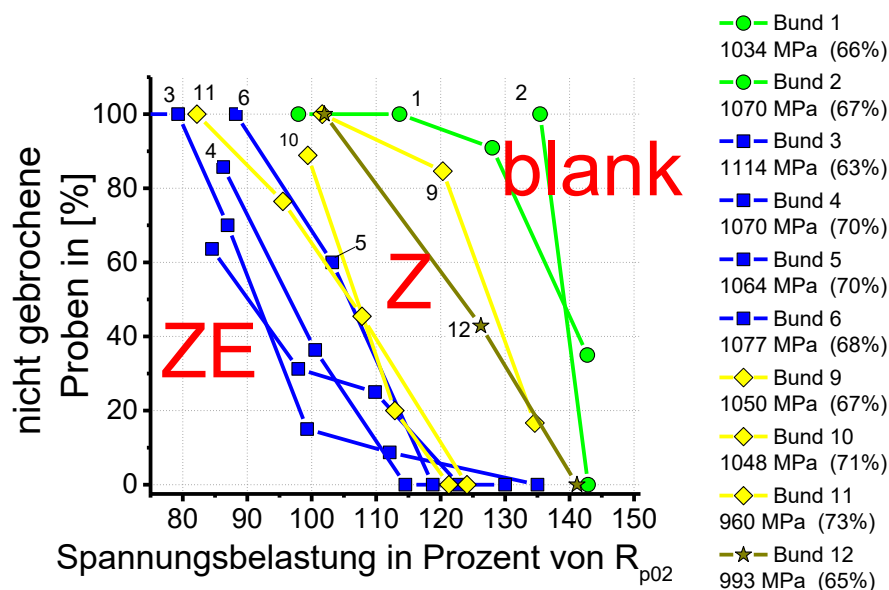


Abbildung 5-4: Wasserstoffsensitivität von 4 ZE beschichteten (blau), 3 Z (gelb) einem ZF (braun) und 2 blanken (grün) DP-1000 Probenmaterialien. Abbildungen entsprechen einer statistischen Auswertung der Messresultate aus Abbildung 4-17.

Im folgendem werden die Gründe der unterschiedlichen Wasserstoffsensitivitäten von unterschiedlich beschichteten und unbeschichteten Proben im Spannungsrissskorrosionstest diskutiert.

Betrachtet man die Wasserstoffsensitivität der verwendeten Beschichtungsarten bei Verwendung des Spannungsrisskorrosionstestes untereinander, so ergab sich für elektrolytisch verzinkte Proben die stärkste Wasserstoffsensitivität und für feuerverzinkte (Z und ZF) Beschichtung eine geringere, Kapitel 4.3.1 oder Abbildung 5-4: $ZE > Z \geq (ZF)$

Dieses Ranking deckt sich mit den in Kapitel 4.3.3 gemessenen Korrosionsstromdichten der Beschichtungsarten im Kurzschlussexperiment, Kapitel 4.3.3. Die gefundenen Korrosionsstromraten für verzinkte Bleche sind mit den in der Literatur gefundenen Werten stimmig [129] [81] [82] und geben Rückschlüsse auf die Beladeaktivität der Beschichtungsarten. Für die ZE-Beschichtung wurde nach 24 Stunden eine geflossene Ladungsmenge von 10 Coulomb, für die Z bzw. ZF Beschichtung von 7 bzw. 5 Coulomb gemessen, Abbildung 4-26.

→Die festgehaltene unterschiedliche Wasserstoffsensitivität zwischen Z und ZE Beschichtung, Abbildung 5-4, ist daher auf die Korrosionseigenschaften der Beschichtungssysteme zurückzuführen. Wie durch die Kurzschlussexperimente in Kapitel 4.3.3 gemessen wurde, ist die geflossene Ladungsmenge durch die galvanische Triebkraft der elektrolytischen Beschichtung größer. Die leicht unterschiedlichen Glührouten der feuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten Stahlbunde konnten als Ursache ausgeschlossen werden, wie gegen Ende des Kapitels diskutiert wird.

Die Korrosionsgeschwindigkeit ist nicht nur von thermodynamischen Kennwerten (elektrochemische Spannungsreihe) abhängig, sondern auch von kinetischen Phänomenen, wie etwa den Geschwindigkeiten der ablaufenden Teilreaktionen an der Oberfläche. Eine Spannungsdifferenz zwischen elektrochemisch gekoppelten Metallen gibt nur die Triebkraft (das Potential) wieder, die Reaktionsgeschwindigkeit wird hingegen von der Hemmung der kinetischen Abläufe bestimmt. Unterschiede in der Zusammensetzung der Beschichtungsart führen 1.) zu unterschiedlichen Korrosionsprodukten und 2.) zu einer unterschiedlichen realen Oberfläche der Anode.

1. Die feuerverzinkte Korrosionsschutzschicht entsprach in etwa der Badzusammensetzung des flüssigen Zinks in der Schmelztauchverzinkung/Feuerverzinkung, welche zu 99.5 Gewichtsprozent aus Zink und 0.5 Gewichtsprozent aus Aluminium bestand. Die großtechnisch hergestellten und elektrolytisch beschichteten DP-1000 Proben,

besaßen eine Korrosionsschutzschicht aus nahezu 100 % Zink. Eine Anreicherung des Aluminiums an der Oberfläche ist durch die Schmelztauchverzinkung nach dem Richardson-Ellingham–Diagramm zur Beschreibung der Sauerstoffaffinität gegeben [130] [131]. Da Aluminium eine größere freie Standard-Bildungsenthalpie mit Sauerstoff zu Oxiden besitzt als Zink, war es der Fall, dass an der Oberfläche der verwendeten feuerverzinkten Korrosionsschutzschichten mehr als 0.5 % Aluminium gegeben waren [118]. Das Aluminium kann nun durch Bildung von Oxiden als Korrosionsprodukt im Korrosionsmedium die Oberfläche passivieren. Nach wenigen Stunden stieg der pH-Wert im Experiment auf Werte größer 10 an, Abbildung 4-34.

Diese Passivierung führt zu einer verringerten Zinkauflösegeschwindigkeit und einer damit einhergehenden Minderung der kathodischen Reaktion an der Schnittkante ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$) der gestanzten Lochzugproben im Spannungsrissskorrosionstest. Zink besitzt in den meisten Korrosionsbedingungen eine geringere Korrosionsrate als Stahl aufgrund der sich ausbildenden Korrosionsprodukte [86]. Geht Zink in Lösung ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) können mehrere Folgereaktionen (Hydrolysereaktionen) des Zinkions (Zn^{2+}) oder im basischen des Zinkations ($HZnO_2^-$) eintreten und sich unterschiedliche Korrosionsprodukte an der Oberfläche anlagern. Da sich bei den Experimenten im Spannungsrissskorrosionstest Kohlendioxid gelöst im Korrosionsmedium befand und eine chloridhaltige Lösung verwendet wurde, sind die folgenden Korrosionsprodukte zu erwarten: Simonkolleit ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), Hydrozinkit ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), Zinkoxid (ZnO) oder Hydrotalkit ($Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) [86]. Diese Karbide, und Chloride können sich nun in unterschiedlicher Weise an der Zinkoberfläche anlagern, wenn feuerverzinktes (mit 0.5 Gewichtsprozent Aluminium) oder elektrolytisch verzinktes Probenmaterial verwendet wurde. Simonkolleit und Hydrotalkit wirken in chloridhaltigen Lösungen besonders korrosionsinhibierend durch ihre starke Anlagerung an die Oberfläche. In welcher Weise diese Korrosionsprodukte korrosionsinhibierend wirken und somit die Zinkauflösegeschwindigkeit und die damit verknüpfte Wasserstoffabsorptionsrate mindern ist stark systemabhängig und komplex [118]. Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Spezies der gebildeten Korrosionsprodukte von der Legierungszusammensetzung der metallischen Beschichtung abhängen und die Korrosionsperformance beeinflussen.

Durch die unterschiedliche Zusammensetzung der metallischen Beschichtungen konnte es im Spannungsrissskorrosionstest nicht nur zur Anlagerung unterschiedlicher Korrosionsprodukte an der Korrosionsschutzschicht selbst kommen, sondern auch an der freien Stahlfläche der Schnittkante. An dieser Stelle mit elektrochemisch negativerem Potential können die anodisch in Lösung gegangenen Ionen (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{2+}) ausfallen. Dieser Effekt, dass die Eisenoberfläche durch Anlagerung von Korrosionsprodukten aus dem Korrosionsmedium geschützt wird, wird in der Literatur als „self-healing“ Effekt bezeichnet [28] [81]. Wie von Krieg gezeigt wurde, ist dieser „self-healing“ Effekt ausgeprägter, wenn Magnesium im Korrosionsmedium vorhanden ist [28]. Dadurch kann die niedrigere Wasserstoffsensitivität von Z zu ZE beschichteten Proben erklärt werden, da dies die Korrosionsrate mindert.

Auch durch Folgereaktionen der an die Oberfläche angelagerten Korrosionsprodukte kann Wasserstoff aufgenommen werden. Dies wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Im Falle des Spannungsrissskorrosionstestes in dieser Arbeit ist jedoch vorrangig die inhibierende Wirkung und die dadurch herabgesetzte Korrosionsrate hervorzuheben. Die Folgereaktionen der Korrosionsprodukte an Stahl können zu einem weiteren Wasserstoffeintrag durch Zersetzungsreaktionen von Hydroxiden oder einer Inhibierung führen.

Bei blanken Proben ohne zinkhaltige Korrosionsprodukte im Medium beschreiben Akiyama und Tsuru durch Absenken des oberflächennahen pH eine Beschleunigung des Wasserstoffeintrages [132] [133] [134]. Bei blanken Proben entstehen durch Eisenauflösung Fe^{3+} Ionen. Diese wirken ähnlich wie Sauerstoff und senken den Wasserstoffeintrag [135]. Durch konsekutive Folgereaktionen von Korrosionsprodukten wird ebenfalls ein Wasserstoffeintrag hervorgerufen. Die gebildeten Hydroxyde aus Eisen oder Zink an der Stahlfläche geben konsekutiv Wasserstoff ab, es bilden sich mit fortschreitender Korrosionsdauer oxidreichere Korrosionsprodukte [136] [137] [138].

2. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal, den die durch elektrolytische und Schmelztauchverzinkung hergestellten Schichten besitzen, ist die Oberflächentopographie. Diese kann insofern Einfluss auf die Wasserstoffabsorptionsrate haben, da bei vorliegender galvanischer Korrosion die Wasserstoffabscheiderate am Stahl der freigelegten

Schnittfläche durch die Zinkauflösegeschwindigkeit bestimmt wird. Hierbei geht das Flächenverhältnis der Anode zur Kathode ein. Ist die reale Anodenfläche vergrößert, so kann vermehrt Zink in Lösung gehen und die Wasserstoffabscheiderate nimmt ebenfalls zu, Kapitel 2.2.4.2. Wie in den Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop der verwendeten Beschichtungssysteme in Abbildung 3-4 zu sehen ist, ist die Tendenz erkennbar, dass die nadelförmige Oberfläche der elektrolytisch abgeschiedenen Zinkschicht eine real größere Oberfläche besitzt als das Erstarrungsmetall der feuerverzinkten Schicht. Diese real größere Oberfläche, welche zum Zeitpunkt des Immersionsbeginns im Spannungsrissskorrosionstest vorgelegen hatte, beeinflusst die Korrosionsvorgänge und kann zu einer signifikant größeren Wasserstoffabsorptionsrate bzw. Korrosionsrate geführt haben.

Blanke Lochzugproben zeigten die niedrigste Wasserstoffsensitivität. Dies ist durch das Fehlen der galvanischen Triebkraft, wie bei verzinkten Proben der Fall ist. Im elektrochemischen Experiment, Kapitel 2.2.4.2, konnte kein Korrosionsstrom zwischen 2 blanken Proben unter testähnlichen Bedingungen gemessen werden. Die beschichteten Lochzugproben besaßen eine höhere Korrosionsrate, welche mit der Literatur übereinstimmen [80] [81] [84]. Bei verzinkten Proben befand sich das elektrochemische Mischpotential näher dem Zinkpotential, wodurch eine erhöhte Korrosionsrate wie in Abbildung 2-10 dargestellt, resultiert. Ein Passivierungseffekt der Eisenoberfläche durch Korrosionsprodukte oder Alkalisierung des Korrosionsmediums mit der Immersionszeit blieb aus. Bei verzinkten Proben befand sich die Sauerstoffreduktion in einem Grenzstrombereich, wodurch die erhöhte Korrosionsrate durch Anstieg der kathodischen Wasserstoffreduktion resultiert [81] [82] [129]. Auch in diesen Literaturstellen wurden elektrochemische Ströme wie in den elektrochemischen Experimenten dieser Arbeit gemessen ($100 - 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Für blanke Proben bzw. Eigenkorrosion ist von einer um den Faktor 10 niedrigeren Korrosionsrate auszugehen. Nicht nur die geringere Wasserstoffabscheiderate, auch die Lokalität der gebildeten Anoden und Kathoden erklärt die geringere Wasserstoffsensitivität von blanken Proben. Im Falle von beschichteten Lochzugproben läuft die Wasserstoffentwicklung ausschließlich an der Schnittkante ab. Dort ist ebenso die Rissursprungsstelle, Abbildung 3-14.

Die Wasserstoffsensitivität der ZF-Beschichtung deutet anhand Abbildung 5-4 auf eine etwas geringere Anfälligkeit als bei elektrolytisch verzinkten Proben hin. Die gemessene Ladungsmenge im elektrochemischen Kurzschlussexperiment mit 5 Coulomb nach 24 Stunden deutet auf eine niedrigere Korrosionsrate hin als bei Proben mit Z- Beschichtung. Da in dieser Arbeit nur Proben eines galvanealed Bundes geprüft wurden, kann nicht exakt gesagt werden, ob diese feuerverzinkte Beschichtungsart zu einem weniger wasserstoffsensitiven Prüfergebnis führt als die Z-Beschichtung. Die ZF Schicht entspricht zuerst einer feuerverzinkten Schicht. Im Herstellungsprozess wird das Band anschließend bei einer Temperatur kleiner der Überalterungstemperatur für einen gewissen Zeitraum gegläht. Dadurch kommt es zu einer intermetallischen Zink-Eisen Diffusion und es entstehen Zinkferriten, die bis hin zur Oberfläche wachsen, Abbildung 3-4. Durch den vorhandenen Eisenanteil an der Oberfläche stellte sich ein elektrochemisches Potential zwischen dem des Zinks und des Eisens ein. Im Zuge der Kurzschlussmessungen wurden für die Z und ZE Schicht ein Potential von $-0.8 V_{SHE}$, für die ZF Schicht ein Potential von $-0.7 V_{SHE}$ und für die blanke Stahloberfläche des DP-1000 Bundes $-0.45 V_{SHE}$ gemessen, Abbildung 4-24. Dies ist ein Indiz, dass die ZF Oberfläche elektrochemisch sich der einer blanken Oberfläche stärker annähert als bei anderen verwendeten Korrosionsschutzschichten.

Ein weiterer Punkt, der in dieser Arbeit untersucht werden musste, um zu eruieren, welche Beschichtungsart zu einem wasserstoffsensitiveren Prüfergebnis führt, ist die Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften von elektrolytisch verzinkten und feuerverzinkten Probenmaterialien. Diese werden anlagenbedingt über leicht unterschiedliche Glühkurven hergestellt. In Abbildung 3-1 ist zu sehen, dass für die feuerverzinkten Bleche eine höhere, aber kürzere Überalterungszone verwendet wurde. Die unterschiedlichen Glühbehandlungen der feuerverzinkungs- und elektrolytischen Verzinkungsrouten könnten zu Abweichungen in der Homogenität der Materialien führen. Wird das Material in der isothermen Überalterungszone gehalten, werden Materialinhomogenitäten reduziert. Versetzungen können aufgelöst werden und Körner mit Kohlenstoffübersättigung geben diesen an die Umgebung ab. Dadurch wird der Martensit angelassen und die Härtedifferenz des Martensits zu den benachbarten Ferritkörnern nimmt ab. Je länger und bei je höheren Temperaturen überaltert wird, desto homogener wird das Material, Abbildung 3-1 [11]. Diese eventuell unterschiedlichen

Gefüge und Risszähigkeiten wurden untersucht, um ein glaubhaftes Ranking der Beschichtungsarten bezüglich ihrer Wasserstoffsensitivität aufstellen zu können. Die Risszähigkeit der verwendeten DP-1000 Stahlbunde wurde wie in Kapitel 4.2 und 5.2 mittels Lochaufweitungstest und mechanischen Kennwerten aus dem Zugversuch korreliert. Da kein geringerer Risswiderstand von Proben der feuerverzinkten Bunde gefunden werden konnte, ist die erhöhte Wasserstoffsensitivität von elektrolytisch verzinkten Proben auf die oben beschriebenen Korrosionseigenschaften zurückzuführen.

Neben der Versuchsreihe mit großtechnisch hergestellten Proben, Kapitel 4.3.1 und Kapitel 5.3, wurde der Einfluss von unterschiedlichen metallischen Beschichtungsarten, aufgebracht durch Laborverzinkung auf DP-1000 Stahlblechen, charakterisiert, Kapitel 4.3.2. Zusätzlich wurde der Taupunkt während der Glühbehandlung des kaltgewalzten Ausgangsmaterials variiert, um diesen Einfluss charakterisieren zu können. Untersuchte Beschichtungssysteme waren Z, ZE und ZM.

➤ **Wasserstoffsensitivität unterschiedlicher Beschichtungssystemen, aufgebracht auf laborgeglühtes Probenmaterial, DP-1000**

Das angefertigte Probenmaterial mit Z, ZE und ZM Beschichtung wurde zwar stets unter denselben Glühbedingungen hergestellt, jedoch zeigte sich in Abhängigkeit des Herstellungszeitraumes, dass nicht exakt dasselbe Gefüge eingestellt werden konnte. Die Proben wurden im Batch-Verfahren im Abstand von ca. 6 Monaten hergestellt. Je Beschichtungsart wurden am Galvanizing Simulator etwa 5 aufeinanderfolgende Tage benötigt, um die 20 bis 30 Probentafeln herzustellen. Die Proben wurden bei einer ausgewählten Spannungsbelastung geprüft und der Prozentsatz von gebrochenen zu nicht gebrochenen Proben ermittelt. Da die Proben als Funktion der Beschichtung nun bei derselben Spannungsbelastung geprüft wurden, muss berücksichtigt werden, dass sich die verwendete Prüfapparatur (Prüfringe wurden verwendet um die Spannung auf die gestanzten Lochzugproben aufzutragen) mit der Zeit relaxieren konnte. Die Proben mit unterschiedlicher Beschichtungsart wurden nicht simultan gemessen, sondern je nach Beschichtungsart in einem Abstand von mehreren Monaten. Die ZE beschichteten Proben wurden von Februar bis April 2014, die ZM beschichteten von Mai bis Juli 2014 und die Z beschichteten Proben von Oktober bis November 2014 geprüft. Vor jeder Messserie

wurden die Prüfringe neu kalibriert. Wie jedoch in Kapitel 3.3.4, Spannungsrisskorrosionstest - Messmethodenevaluierung, gezeigt wurde, änderten die Prüfringe bei jeder Kalibrierung ihre mechanischen Eigenschaften. Wie in Abbildung 3-14 zu sehen ist, ergaben Prüfungen mit gestanzten Lochzugproben im Spannungsrisskorrosionstest unter Korrosion vor und nach der Kalibrierung der Ringe ein anderes Ergebnis, wenn die Wasserstoffsensitivität mittels der Berechnung des Prozentsatzes an nicht gebrochenen Proben bei einer vorgegebenen Spannungsbelastung ermittelt wurde. Daher war mit dieser Prüfmethode und Prüfauswertung keine signifikante Differenz gegeben, Abbildung 3-14, für die beiden Fälle, dass 17 % der Proben oder 46 % der Proben nicht gebrochen waren. Dies muss bei einem Vergleich der unterschiedlichen Beschichtungsarten im Spannungsrisskorrosionstest mit derselben Prüfauswertung, Abbildung 5-5, berücksichtigt werden.

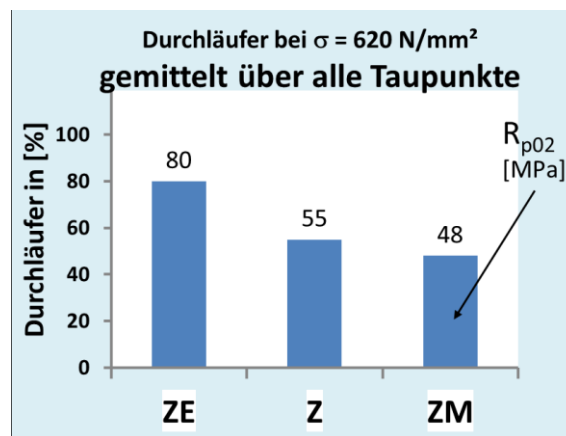


Abbildung 5-5: Einfluss der Beschichtungsart auf die Wasserstoffsensitivität. Gemittelt über alle Taupunkte. Geprüfte Lochzugproben im Spannungsrisskorrosionstest (ca. 30 Proben je Beschichtungsart) bei 620 N/mm², gestanzte, 5 % NaCl, 5 mL Elektrolytvolumen pro cm² Probenoberfläche, keine Konvektion, DP-1000.

Da nun mit laborgeglühten und laborbeschichteten Proben 80 % der Proben im Prüfversuch nicht gebrochen sind (ZE), bzw. für Z-Beschichtung 55 % oder 48 % für ZM bedeutet daher nicht, dass eine signifikant unterschiedliche Wasserstoffsensitivität als Funktion dieser Beschichtungssysteme mit dieser Prüfauswertung festgehalten werden konnte. Die ZM beschichteten Proben hatten eine Dehngrenze von etwa 580 MPa besessen, die mit Z von 550 und die mit aufgebrachtener elektrolytischer Zinkschicht (ZE) von 565 MPa. Somit wurden die ZM beschichteten Proben während der Prüfung stärker plastifiziert, wodurch das

Experiment verschärft wurde. Alle Proben wurden bei 620 MPa statischer Zugspannung geprüft. Eine leicht stärkere oder schwächere Plastifizierung/mechanische Belastung kann zu einer deutlichen Verschiebung des Prüfergebnisses führen, wenn Proben nahe der kritischen Spannungsbelastung ohne Rissinitiierung belastet werden.

Somit konnte mit laborgeglühten Proben keine signifikante Differenz der Beschichtungssysteme in Bezug auf die ermittelte Wasserstoffsensitivität festgehalten werden. Die mechanischen Eigenschaften und die Schwankung des Prüfergebnisses überlagert das erhaltene Prüfergebnis, Abbildung 5-5

➤ **Zur Einstellung von unterschiedliche Taupunkten der Glühatmosfera während der Probenherstellung, DP-1000**

Bei der Herstellung von laborbeschichteten und laborgeglühten Proben wurde der Taupunkt der Glühatmosfera variiert, Kapitel 4.3.2. Dadurch wurde die oberste Schicht des Bleches beeinflusst. Der Wasserdampf der Glühatmosfera besitzt eine oxidierende Wirkung auf das Stahlgefüge in Oberflächennähe. Durch diese Oxidationsreaktionen kam es bei Verwendung eines Taupunktes von +10 °C zu einer stärkeren Oxidation der Randzone als bei Verwendung von 0 °C und -30 °C. Diese Oxidation in der Oberflächennähe des Bleches führte zu einer Reduktion des Kohlenstoffgehaltes ($C + O_2 \rightarrow CO_2$). Dies ist in Abbildung 5-6 b) zu sehen, da die entkohlten Bereiche ferritreicher sind und heller erscheinen.

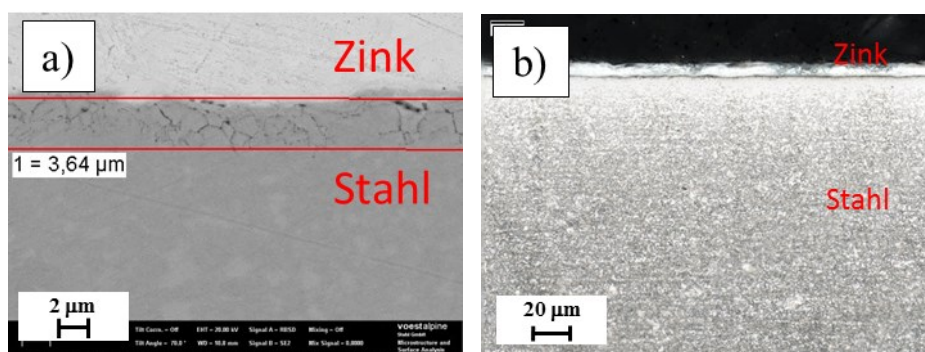


Abbildung 5-6: Gefüge eines DP1000 Probenmaterials bei einem Taupunkt von +10 °C bei der Glühung im Labor in Oberflächennähe.

- a) Rasterelektronenmikroskopaufnahme: Oxidation der Korngrenzen.
b) Lichtbild mit erkennbarer Randentkohlung (Ferrit erscheint heller).

Die entkohlte Zone betrug somit bei geglühten Proben in einer Glühatmosfera von + 10 °C etwa 20 µm. Unter Verwendung eines Taupunktes von - 30 °C der Glühatmosfera war keinerlei Entkohlung gegeben. Die Randzone mit einer Abreicherung an Kohlenstoff besitzt einen höheren Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff, da dieser im Ferrit schneller diffundiert, Kapitel 2.2.2. Für Ferrit ist ein Diffusionskoeffizient von $\sim 10^{-4}$ cm²/s und für Martensit von etwa 10^{-12} cm²/s bekannt [18] [32]. Daher kann die Theorie aufgestellt werden, dass Wasserstoff, welcher durch Korrosion absorbiert wurde, auch wieder schneller effundiert, wenn der ferritische Anteil des Gefüges größer ist. Da die Blechdicke in dieser Versuchsreihe 1,44 mm betrug, war dieser Effekt nicht sehr ausgeprägt zu erwarten, entsprach der hinzugewonnene ferritische Bereich nur einem kleinen Anteil der gesamten Probendicke. Die Wasserstoffaufnahme bei verzinkten Proben erfolgte an der gesamten freien Stahlfläche, welche an der Schnittfläche der gestanzten Proben freigelegt wurde. Hier bildete sich im Spannungsrisskorrosionstest die Kathode aus und wie in Abbildung 3-12 erkennbar ist, lag hier auch der Rissursprung in Schnittkantennähe. Somit wurde der Wasserstoff nicht über die Blechoberfläche aufgenommen. Aus diesen Gründen kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss des Taupunktes in der Glühatmosfera keine signifikante Auswirkung auf die Wasserstoffsensitivität hat.

Die Resultate in Abbildung 4-19 zeigen, dass es keinen Zusammenhang bezüglich der Wasserstoffsensitivität mit dem Taupunkt gegeben hat, da auch bei einem Taupunkt von - 30 °C und elektrolytisch verzinkten Proben kein unterschiedliches Prüfergebnis gegeben war im Vergleich zu Proben, die bei einem Taupunkt von + 10 °C geglüht und verzinkt wurden. Die Schwankungen der Prüfergebnisse in Abbildung 4-19 sind ein Beweis dafür, dass eine unterschiedliche Anzahl an nicht gebrochenen Proben mit dieser Prüfauswertung von ± 40 % nicht signifikant ist. Dieses Erkenntnis hat sich somit verstärkt (wie im vorigen Kapitel) und ist dadurch begründet, dass die Spannungsrisskorrosion im Allgemeinen mit einer starken Schwankung des Prüfergebnisses einhergeht.

5.4 Über die Prüfbedingungen

In der Natur können unterschiedlichste Korrosionsbedingungen vorliegen. In diesem Kapitel wird der Einfluss unterschiedlicher Korrosionsbedingungen auf die Wasserstoffsensitivität bzw. die Wasserstoffabsorptionsrate diskutiert. Die experimentellen Resultate sind in Kapitel 4.4 zusammengefasst. Im Spannungsrisskorrosionstest wurden daher die Korrosionsparameter variiert, um ein unterschiedliches Elektrolytvolumen, einen unterschiedlichen pH-Wert und konvektive sowie ruhende Elektrolytbedingungen einzustellen. Diese Variation wurde mit blanken und verzinkten Lochzugproben durchgeführt, um das Zusammenspiel mit vorliegender galvanischer Korrosion zu charakterisieren. Alle Ergebnisse, die diskutiert werden, hängen somit mit der Auflösegeschwindigkeit des Zinks zusammen. Diese Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion des pH-Wertes, der Konvektion und des Elektrolytvolumens.

Wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert, ist auch bei unterschiedlichen Korrosionsbedingungen die Wasserstoffsensitivität von blanken Proben zumeist niedriger als von verzinkten Proben. Wurde jedoch, wie im Folgendem diskutiert, das Zink aufgrund der Korrosionsbedingungen zu rasch aufgelöst, oder es kam durch einen erhöhten Sauerstofftransport zur Oberfläche zu Passivierungsphänomenen, so war der Umstand nicht gegeben, dass verzinkte Proben ein wasserstoffsensitiveres Verhalten gezeigt haben als unbeschichtete Proben.

Die unterschiedlichen Korrosionsbedingungen (Konvektion, Elektrolytvolumen und pH-Wert) beeinflussten das Resultat des Spannungsrisskorrosionstests. Die Auswirkung auf die Wasserstoffabsorptionsrate dieser Parameter wirkt stets in verknüpfter Art und Weise. In Tabelle 5-5 ist der Einfluss des pH-Wertes schematisch verdeutlicht. Je niedriger der pH-Wert, desto größer ist zumeist, aber nicht immer, die Wasserstoffreduktionsrate ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Ein Gleichheitszeichen wurde in die Tabelle eingefügt, wenn keine Änderung der Wasserstoffsensitivität erhalten worden (kritischer Spannungswert) ist. Ein roter Pfeil verdeutlicht eine Wasserstoffsensitivitätssteigerung bei pH-Wert Änderung und gleichbleibenden Elektrolytbedingungen.

Tabelle 5-5: Kritische Spannungsbelastungen [% R_{p02}] (resultierend aus Abbildung 4-32) als Funktion unterschiedlicher Korrosionsparameter – Einfluss des pH-Wert

Elektrolyt- bedingungen	Beschichtungs- art	pH 2	pH 7	pH 12
ruhend	Blank	110	← 130	== 130
	ZE	75	== 75	== 75
fließend	Blank	70-75	← 115	← > R _m (150)
	ZE	70	← 75-80	← > R _m (145)

← Anstieg der Wasserstoffsensitivität
 == gleichbleibende Wasserstoffsensitivität

Für *ruhende Elektrolytbedingungen* ist zu erkennen, dass bei unterschiedlich eingestellten pH-Werten des verwendeten Korrosionsmediums (5 % NaCl) kaum eine Auswirkung auf das Prüfergebn und die Wasserstoffsensitivität gegeben war. Dies hängt mit der Änderung des pH-Wertes als Funktion der Prüfdauer zusammen, Abbildung 4-34, und mit der Korrosionsrate von verzinkten und blanken Proben, Abbildung 2-11. Betrachtet man *verzinkte Proben*, so stieg der pH-Wert der ruhenden Elektrolytlösung innerhalb von wenigen Stunden von 2 auf 6 an. Die Korrosionsrate von Zink befindet sich in einem pH-Bereich von 4 bis 12 auf einem nahezu konstant niedrigem Bereich, Abbildung 5-7 [86]. Daher lag, unabhängig vom eingestellten pH-Wert der Elektrolytlösung (2, 7 oder 12) nach wenigen Stunden stets dieselbe Korrosionsrate während eines Spannungsrisskorrosionstests vor.

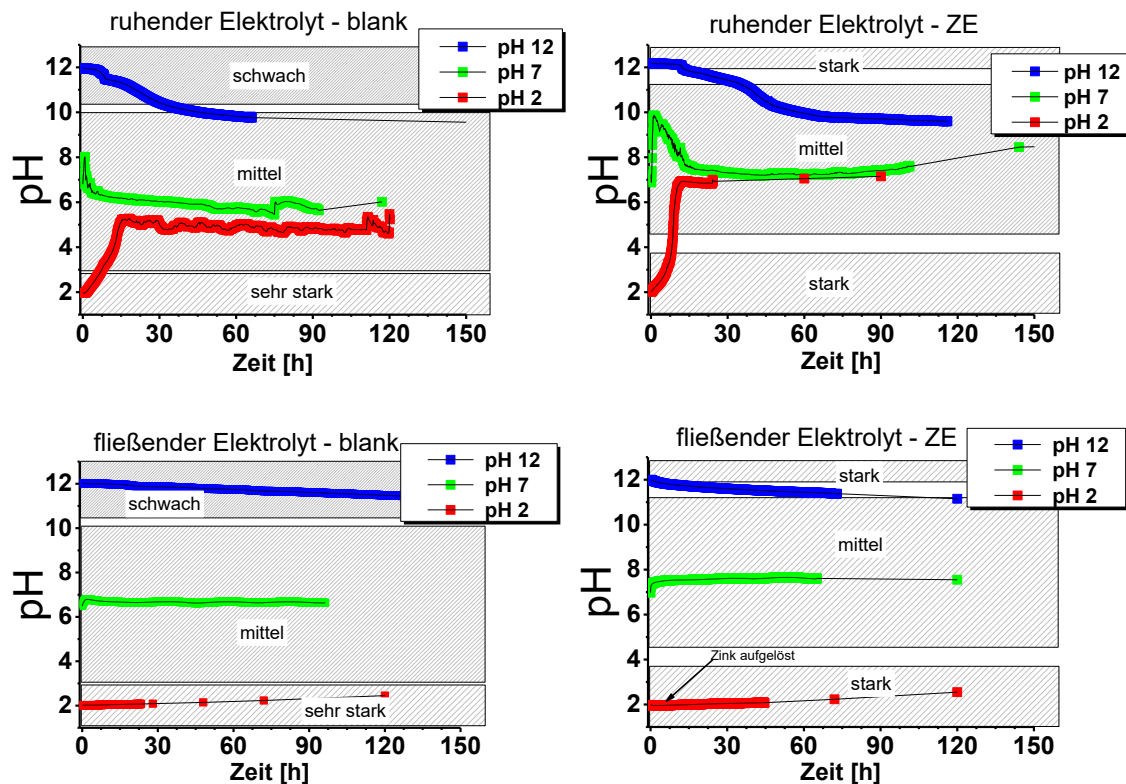


Abbildung 5-7: Verlauf des pH-Wertes je nach Prüfbedingung und schematische Darstellung der Korrosionsstärke je nach pH-Bereich.

Wurden *blanke Proben* und *ruhende Elektrolytbedingungen* verwendet, so ist in Tabelle 5-5 erkennbar, dass ein pH-Wert der Elektrolytlösung von 2 zu einem wasserstoffsensitiveren Ergebnis führte als bei pH-Werten von 7 und 12. Somit hatte der eingestellte pH-Wert von 2 bei blanken Proben und ruhenden Elektrolytbedingungen im Gegensatz zu verzinkten Proben eine signifikante Beeinflussung der Wasserstoffsensitivität zur Folge. Bei blanken Proben beginnt die Korrosionsrate ab pH-Werten unter 3 sprunghaft anzusteigen, Abbildung 2-11. Die Wasserstoffabscheidung beginnt bei Stahl aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung erst ab diesem niedrigen pH-Wert von 3. Korrodiert Stahl in einem pH-Bereich von 4 bis 10, so beruht die kathodische Teilreaktion der Korrosion fast ausschließlich auf der Reduktion von gelöstem Sauerstoff [85] [87]. Bei pH-Werten oberhalb von 10 klingt auch diese Reaktion aufgrund von Passivierungseffekten ab. Der Anstieg des pH-Wertes bei Verwendung einer Lösung mit pH 2 geschah bei blanken Proben langsamer als bei verzinkten, Abbildung 4-34 (ruhender Elektrolyt). Diese Zeitdauer, in der nach Immersionsbeginn ein pH-Wert kleiner 4 vorgelegen hatte, reichte somit aus, um die Wasserstoffsensitivität im Vergleich zu pH-Werten der Elektrolytlösung mit 7 oder 12 zu

senken. Die kritischen Spannungsbelastung wurde von 130 auf 110 % R_{pO_2} erniedrigt, Tabelle 5-5. Somit wurden bei Verwendung eines sauren pH-Wertes des Korrosionsmediums ein anderes Resultat erhalten als bei neutralen oder basischen. Der Anstieg des pH-Wertes von 2 auf 7 dauerte in etwa 20 Stunden. Dies deckt sich mit der mittleren Standzeit der Proben. Wurde eine Elektrolytlösung mit einem pH-Wert von 7 oder 12 verwendet, so war die Wasserstoffentwicklung stets auf einem sehr niedrigen Niveau [85].

➤ **Zur Veränderung des pH-Werte mit der Korrosionsdauer, Abbildung 5-7**

Eingestellter pH-Wert der Lösung von 2, ruhende Elektrolytbedingungen: Der pH-Wert steigt mit der Immersionsdauer rasch an. Zink oder Eisen gingen in Lösung und als kathodische Gegenreaktion wurden Protonen verbraucht ($2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$). Der Verbrauch von Protonen führte zu einem Anstieg des pH-Wertes. Dies war bei verzinkten Proben stärker ausgeprägt.

Eingestellter pH-Wert der 5 % NaCl Lösung von 7, ruhende Elektrolytbedingungen: Es kam zu einem Verbrauch von Protonen und der pH-Wert der Korrosionslösung stieg an. Die Metallionenkonzentration stieg ebenfalls durch Auflösung des Stahls oder Zinks ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ und $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$). Bei hohen pH-Werten kommt es aufgrund der Eigendissoziation von Wasser zu einem Anstieg von Hydroxidionen (OH^-). Mit fortschreitender Korrosionsdauer wurde das Löslichkeitsprodukt überschritten. Dies bedeutet das Eisen- oder Zinkhydroxide ausgefallen sind und dem System OH^- -Ionen entzogen wurden. Dies führte nach 5-8 Stunden wieder zu einem Abfall des pH-Wertes und war bei verzinkten Proben stärker ausgeprägt.



Eingestellter pH-Wert des Korrosionsmediums von 12, ruhende Elektrolytbedingungen: Es kam zu einem langsamen Abfall des pH-Wertes mit der Immersionszeit. Eine kathodische Abscheidung von Protonen lief nur in einem geringeren Ausmaß ab (die zweite kathodische Teilreaktion ist die Reduktion von Sauerstoff). Metallionen gingen in Lösung und der Verbrauch und durch den Ausfall von $Zn(OH)_2$ oder Eisenhydroxid ist das langsame Absinken des pH-Wertes zu erklären.

Mit *fließendem Elektrolyt* und einem großen Elektrolytreservoir von 10 Liter konnte ein nahezu konstanter pH-Wert während der Immersionszeit generiert werden.

In diesem Absatz wird die Auswirkung des Elektrolytvolumens und der Konvektion auf die Wasserstoffsensitivität im Spannungsrisskorrosionstest erläutert. Die Veränderung der Wasserstoffsensitivität je nach Strömungsverhältnissen ist in Tabelle 5-6 durch Pfeile und Doppelstriche dargestellt. Die Wasserstoffsensitivität wurde anhand der kritischen Spannungsbelastung ohne Auftreten von gebrochenen Proben charakterisiert, Abbildung 4-32 und Abbildung 4-33.

Tabelle 5-6: Kritische Spannungsbelastungen [% R_{p02}] (siehe Abbildung 4-33) als Funktion unterschiedlicher Korrosionsparameter – Einfluss der Strömungsverhältnisse

Probenzustand	Elektrolyt- bedingungen	pH 2	pH 7	pH 12
Blank	ruhend	110	130	130
	fließend	70-75	115	> R _m (150)
ZE	ruhend	75	75	75
	fließend	70	75-80	> R _m (145)

 Anstieg der Wasserstoffsensitivität
 gleichbleibende Wasserstoffsensitivität

Bei *blanken Zugproben* ist der pH-Wert verantwortlich für die Korrosionsrate, weniger die Strömungsbedingungen. Die Wasserstoffsensitivität kann zusätzlich durch Passivierung der Oberfläche beeinflusst werden.

Wie in Abbildung 5-7 zu erkennen ist, blieben die eingestellten pH-Werte (2, 7 und 12) während der gesamten Prüfdauer aufgrund des großen Elektrolytvolumens nahezu konstant. Die Korrosionsreaktionen hatten somit keinen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung des Korrosionsmediums. Dies erklärt, warum die Einführung konvektiver Elektrolytbedingungen zu einer Verschärfung des Prüfergebnisses im Vergleich zu ruhenden Bedingungen geführt hat, wenn der *pH-Wert der Elektrolytlösung* 2 betragen hatte. Der pH-Wert blieb über die gesamte Prüfdauer unterhalb von 4, ab welchem die Wasserstoffentwicklung sprunghaft ansteigt, Abbildung 2-11 oder Abbildung 5-7. Im Falle von ruhendem Elektrolyten wurde der pH-Wert hingegen innerhalb von 20 Stunden auf

Werte größer 4 war. Auch die Standzeit bis zum Bruch der Proben stieg mit fließendem Elektrolyten und einer Spannungsbelastung von 75 % der Dehngrenze deutlich an. Dies deutet darauf hin, dass die kritische Wasserstoffkonzentration nach 72 Stunden erreicht wurde. Ermöglicht wurde dies, da der pH-Wert ständig kleiner 4 geblieben ist. Bei ruhendem Elektrolyten traten keine Risse nach 20 Stunden auf, da nach dieser Zeit der pH-Wert größer 4 wurde. Bei einem pH-Wert von 2 trägt die Reduktion von Protonen stärker zum Korrosionsmechanismus bei als die Reduktion von Sauerstoff.

Wurde ein pH-Wert des Elektrolyten von 7 verwendet, stieg die Wasserstoffsensitivität von blanken Proben im Vergleich zu ruhenden Bedingungen an, Tabelle 5-6. Dies ist auf den vermehrten Antransport von Protonen aus der Lösung durch Konvektion zurückzuführen. In diesem pH-Bereich laufen die kathodischen Korrosionsreaktionen hauptsächlich durch Reduktion von Sauerstoff, aber zum Teil auch Wasserstoff ab. Beide Ionen wurden durch die konvektiven Bedingungen vermehrt zur Oberfläche transportiert, wodurch eine Steigerung der Wasserstoffsensitivität resultierte. Dieser Effekt ist in Abbildung 2-12 zur Veranschaulichung skizziert.

Wurde jedoch ein pH-Wert des Elektrolyten von 12 verwendet, so führte die Einführung von Konvektiven zu keiner Steigerung der Wasserstoffsensitivität unter Verwendung von blanken Proben. Ob es zu einer Verschiebung des kritischen Spannungsbetrages gekommen ist, kann nicht festgehalten werden, da hier nur 3 Proben geprüft wurden, siehe Abbildung 4-33 e). Jedenfalls konnte festgehalten werden, dass es zu keiner Verschärfung der Wasserstoffsensitivität gekommen ist oder sogar zu einer Erniedrigung der Wasserstoffsensitivität aufgrund der konvektiven Bedingungen bei einem pH-Wert von 12. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die kathodischen Teilreaktionen der Korrosion vor allem auf die Reduktion von Sauerstoff zurückzuführen sind. Die Konzentration der Protonen lag nur bei geringen 10^{-12} mol/L (pH 12). Durch die konvektiven Bedingungen wurde vorrangig der Transport von Sauerstoff zur Oberfläche beschleunigt, da im Basischem kaum Protonen vorhanden sind. Sauerstoff in Oberflächennähe mindert die Wasserstoffabsorptionsrate [138] [139].

Bei verzinkten Zugproben bestimmt vorrangig die Zinkauflösegeschwindigkeit die Wasserstoffsensitivität. Diese ist eine Funktion des pH-Wertes und der Konvektion.

Wurden ein großes Elektrolytvolumen und konvektive Bedingungen verwendet, so wurde durch Implementierung der konvektiven Bedingungen keine Steigerung im Vergleich zu ruhenden Elektrolytbedingungen hervorgerufen, Tabelle 5-6. Die Wasserstoffabsorptionsrate an der Stahlfläche der Schnittkante hängt in diesem Fall ausschließlich mit der im Folgendem näher betrachteten Auflösengeschwindigkeit der Zinkschicht zusammen, da die anodischen und kathodischen Teilreaktionen bei galvanischer Korrosion stets gleich groß sind.

Wurde ein *pH-Wert des Elektrolyten von 2* gewählt, so wurde kein unterschiedliches Ergebnis bzw. dieselbe Wasserstoffsensitivität wie mit ruhendem Elektrolyten erhalten. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich die Zinkschicht innerhalb von weniger als 4 Stunden aufgelöst hatte, Tabelle 4-10. Daher wurde im Prinzip ein blanker DP-1000 Stahl gemessen und das Ergebnis (der kritische Spannungswert) entspricht jenem von blankem DP-1000 Lochzugproben und fließenden Strömungsbedingungen. Somit ist ein Vergleich von verzinkten Proben bei fließenden und ruhenden Elektrolytbedingungen bei einem pH-Wert von 2 nicht möglich gewesen. Die Schichtdicke betrug 7,5 μm .

Wurde ein *pH-Wert von 7* der Elektrolytlösung eingestellt, so war die Zinkschicht nach etwa 2 Tagen vollständig aufgelöst, Tabelle 4-10. Bei ruhenden Elektrolytbedingungen war diese Zeitdauer gleich groß und auch dieselbe Wasserstoffsensitivität resultierte, Tabelle 5-6. Die Korrosionsrate von Zink zeigt, dass zwischen pH 4 und 12 keine großen Unterschiede zu erwarten sind, Abbildung 2-11. 2 Effekte können sich hier aufgehoben haben. Ein vermehrter Antransport von Protonen beschleunigt die Korrosionsrate, wohingegen ein vermehrter Antransport von Sauerstoff die Oberfläche passivieren kann.

Wurde ein *pH-Wert von 12* der Elektrolytlösung verwendet, so ist deutlich erkennbar, dass die Wasserstoffsensitivität im Vergleich zu ruhenden Elektrolytlösungen sogar abgenommen hatte, Tabelle 5-6. Die Zinkauflösegeschwindigkeit wurde merklich gesenkt, selbst nach 120 Stunden befand sich noch Zink an der Probenoberfläche, Tabelle 4-10. Da sich das Zink vergleichsweise langsam aufgelöst hatte, wurde auch wenig Wasserstoff als kathodische Gegenreaktion abgeschieden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch den starken Antransport von Sauerstoff bei pH 12 eine Passivierung der Zinkoberfläche stattfand.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die Wasserstoffsensitivität von blanken und beschichteten höchstfesten Stahlblechen unter konstanter Spannungsbelastung und Korrosion charakterisiert. Eine Evaluierung der Prüfmethode wurde durchgeführt. Die kritische Zugspannung zur Initiierung von wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion wurde für 2 Stähle mit 1,4 mm Blechdicke in unterschiedlichen Zuständen (Festigkeit und Oberflächenzustand) ermittelt und ein Ranking der Wasserstoffsensitivität aufgestellt.

Unabhängig von den Prüfbedingungen im Spannungsrisskorrosionstest wurde keine Rissinitiierung unter statischer Zugbelastung ohne Korrosion beobachtet. Dies gilt einen Kerbfaktor um 1,7. Die lokale, rissinitiierende Wasserstoffkonzentration wurde in den durchgeführten Experimenten somit nur aufgrund der korrosiven Beladung überschritten. Die vor Prüfbeginn vorliegenden Wasserstoffkonzentrationen lagen somit immer unterhalb des kritischen Konzentrationswertes. Die Rissursprungsstelle hatte unter allen gewählten Prüfbedingungen ihren Ursprung an der Probenkante. Die Einflussgrößen auf die Wasserstoffsensitivität sind nachstehend zusammengefasst.

➤ Einfluss des Werkstoffes und der Kantenbearbeitung

Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Zugfestigkeit des Materials ein Indiz für die Wasserstoffsensitivität ist [2] sondern vielmehr seine Bruchzähigkeit. Durch mechanische Prüfungen (Lochauftest, Brucheinschnürung, Biegeversuch und bildgebende Auswertung der Deformation von Körnern nach dem Stanzvorgang) von Flachstahlproben wurde die jeweilige Bruchzähigkeit der Mehrphasenstähle charakterisiert. Dadurch konnte gezeigt werden, dass ein Komplexphasengefüge (CP-1200) weniger anfällig auf wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion ist als ein Dualphasengefüge (DP-1200). Durch ein Gefüge aus hartem Martensit und weichem Ferrit ist die lokale Duktilität niedriger. Die Gefügezusammensetzung des Komplexphasenstahles ist in Bezug auf die

Härte der einzelnen Phasen homogener und erreicht dadurch einen größeren Risswiderstand.

Des Weiteren ist die Art der Herstellung der Zugproben von entscheidender Bedeutung. Durch den Stanzvorgang erfolgt eine starke Vorschädigung des Probenmaterials, genau an der Rissursprungsstelle im Spannungsrissskorrosionstestes. Die lokale Vorschädigung der Probe führte je nach Herstellungsweg zu einer unterschiedlicher Wasserstoffsensitivität.

Gestanzte Lochzugproben LZP > laserbeschnittene LZP > gefräste LZP

Bei gestanzten Proben wirkten sich die eingebrachten Mikrorisse in Stanzkantennähe und eingebrachte Kaltverformung auf die Wasserstoffsensitivität aus. Diese beiden Faktoren senken den Risswiderstand und traten bei gelaserten Proben nicht auf. Jedoch fand eine Gefügeumwandlung in Martensit in Schnittkantennähe statt. Dies senkt die Wasserstoffsensitivität ebenfalls, aber nicht in gleichem Ausmaß. Bei gefrästen Proben trat keine Vorschädigung des DP-1000 Materials auf.

➤ **Einfluss der Beschichtung auf die Wasserstoffsensitivität**

Es konnte gezeigt werden, dass die Beschichtung von Stahlblechen eine starke Auswirkung auf die Wasserstoffsensitivität besitzt. Die galvanische Korrosion an den verwendeten Flachzugproben zwischen der kathodischen Stahlfläche der freien Schnittkante und der anodischen, mit Zink beschichteten Oberfläche, führte zu einer erhöhten Korrosionsstromdichte. Dies wiederum führte zu einem erhöhten Wasserstoffeintrag im Vergleich zu blanken Zugproben. Zusätzlich läuft dieser Wasserstoffeintrag bei beschichteten Proben ausschließlich an der Schnittkante ab, der Rissursprungsstelle. Bei Verwendung von blanken Proben geschieht der Wasserstoffeintrag auch in Entfernung zur Rissursprungsstelle.

Die Stahlindustrie verwendet unterschiedliche Beschichtungssysteme als Korrosionsschutz. In dieser Arbeit wurden Beschichtungssysteme auf Zinkbasis charakterisiert, Z (Feuerverzinkung), ZE (elektrolytisch aufgebraachte Zinkschicht), ZF (feuerverzinkte Schicht mit anschließender Temperaturbehandlung), und auf ihre Beeinflussung der Wasserstoffsensitivität hin untersucht. Es konnte ein Ranking dieser Schichten aufgestellt werden.

Folgendes Ranking wurde herausgearbeitet: Die elektrolytisch verzinkte Beschichtungsart führte zu einem wasserstoffsensitiverem Verhalten als feuerverzinkte oder blanke Zugproben. Die Wasserstoffabscheiderate ist mit den elektrochemischen Eigenschaften des gebildeten galvanischen Elementes verknüpft (Beschichtungsart und Stahlfläche der Schnittkante). Weitere Gründe sind die Oberflächentopografie und die Ausbildung von unterschiedlichen Korrosionsprodukten an der Probenoberfläche, je nach Zusammensetzung der Beschichtung. Genannt sei hier vor allem der Effekt der kathodischen Selbstheilung an Stanzkanten, welcher bei Zinkbeschichtungen mit geringem Magnesiumzusatz besser ausgeprägt ist und die Wasserstoffsensitivität senkt [28].

➤ **Einfluss unterschiedlicher Korrosionsbedingungen auf die Wasserstoffsensitivität**

Die Wasserstoffabscheiderate ist eine Funktion des pH-Wertes des Korrosionsmediums, der Konvektionsgeschwindigkeit, des Elektrolytvolumens und des Vorhandenseins von galvanischer Korrosion. Wurden verzinkte Proben eingesetzt, wurde die Wasserstoffabscheiderate und Wasserstoffabsorptionsrate maßgeblich durch die Triebkraft der Zinkauflösegeschwindigkeit bestimmt ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ und $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ bzw. 2H_{ab}). Je schneller sich das Zink aufgelöst hatte, desto niedriger lag die kritische Spannungsbelastung, bei welcher Rissinitiierung eintrat. Die Zinkauflösegeschwindigkeit ist wiederum eine Funktion der Elektrolytbedingungen (Konvektion, pH-Wert, Elektrolytvolumen). Verarmt die Prüflösung durch die Korrosionsreaktionen zu „schnell“, verpufft die Wirkung des pH-Wertes und es wurde keine Beeinflussung der Wasserstoffsensitivität im Spannungsrisskorrosionstest festgehalten. Dies war bei verzinkten Proben deutlich ausgeprägter (Korrosionsreaktionen neutralisieren die Lösung). Bei blanken Proben konnte durch Einstellen eines sehr hohen pH-Wertes und Konvektion der Elektrolytlösung gezeigt werden, dass mit diesen Korrosionsbedingungen eine Passivierung der Oberfläche einhergeht. Dies senkt die Wasserstoffsensitivität. Im Allgemeinen gilt aber: Durch erhöhte Konvektion, einen niedrigen pH-Wert und durch Vorliegen von galvanischer Korrosion wurde die Wasserstoffsensitivität erhöht.

Die Veränderung des pH-Wertes durch ablaufende Korrosionsreaktionen, der Antransport von Ionen zur Oberfläche durch Konvektion, das Elektrolytvolumen und die zeitliche Wirkung der Schutzwirkung des Zinks auf Stahl wurden diskutiert.

Tabelle 6-1: Übersicht der Elektrolytbedingungen und kritischen Spannungsbelastungen in % R_{pO_2}

Probenart	Korrosions- bedingung	Kritische Spannungsbelastung und Einflussgrößen	pH 2	pH 7	pH 12
blank	ruhend	$\sigma_{kritisch}$	110	130	130
		pH und Wasserstoffaufnahme	saurer bis neutraler pH → starke H-Aufnahme	neutraler bis leicht basischer pH → niedrige H-Aufnahme	basischer bis leicht basischer pH → niedrige H-Aufnahme
	fließend	$\sigma_{kritisch}$	70-75	115	> Zugbelastung (150)
		pH und Wasserstoffaufnahme	permanent niedriger pH → starke H-Aufnahme	permanent neutraler pH → mittlere H-Aufnahme	permanent basischer pH → niedrige H-Aufnahme
verzinkt	ruhend	$\sigma_{kritisch}$	75	75	75
		pH und Wasserstoffaufnahme	Kontaktkorrosion mit Zink führt trotz schneller Neutralisation zu starker H-Aufnahme	Kontaktkorrosion mit Zink führt trotz leichter Alkalisierung zu starker H-Aufnahme	Kontaktkorrosion mit Zink führt trotz leichter Neutralisierung zu starker H- Aufnahme
	fließend	$\sigma_{kritisch}$	70	75-80	> der Bruch- spannung (150)
		pH und Wasserstoffaufnahme	permanent niedriger pH- Wert führt zu starker H-Aufnahme und Zinkauflösung	permanent neutraler pH, durch Kontaktkorrosion starke H- Aufnahme	permanent hoher pH, durch Passivierung niedrige H-Aufnahme/ Kontaktkorrosion

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Pöpperling, W. Schwenk, J. Venkateswarlu, Arten und Formen der wasserstoffinduzierten Rißbildung an Stählen, Mitteilungen aus dem Mannesmann Forschungsinstitut - VDI-Berichte Nr. 356, 1980, 48-58
- [2] K. Farrell, A.G. Quarell, Hydrogen embrittlement of an ultra-high-tensile steel, Journal of The Iron and Steel Institute 202 (1964) 1002-1011
- [3] D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, Verlag Irene Kuron, zweite Auflage, Bonn, 2000, 54-71
- [4] U. Nürnberger, R. Frey, Vergleichende Spannungskorrosionsversuche an Spannstählen nach IfBt- und FIP-Richtlinien sowie bei modifizierten Prüfverfahren, Abschlussbericht der Forschungs- und Materialprüfungsanstalt, Baden Württemberg, 1981, 79 Seiten
- [5] J.-U. Riedel, Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung von Bauteilen aus Stahl innerhalb der Fertigungsfolge Einsatzhärten, galvanisches Verzinken und Tempern, Dissertation Technische Universität Berlin, 2010, 1-116
- [6] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, second edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, U.S.A., 1996, 235-291
- [7] Ultra-Light Steel Auto Body. ULSAB Final Report, American Iron and Steel Institute, Washington D.C., 1998, 62 Seiten
- [8] K. Ushioda, J. Takahashi, S. Takebayashi, D. Maeda, K. Hayashi, Y.-R. Abe, Challenges toward the further strengthening of sheet steel, In: Weng Y., Dong H., Gan Y. (eds) Advanced Steels. Springer, Berlin, 2011, 229–240
- [9] M. Loidl, O. Kolk, Hydrogen Embrittlement in HSSs Limits Use in Lightweight Body, Advanced Materials & Processes 3 (2011) 22-25

Literaturverzeichnis

- [10] EDAG AG, Phase 2 Future Steel Vehicle Steel Technology Assessment and Design Optimization Engineering Report, 2010
<http://www.worldautosteel.org/projects/future-steel-vehicle/phase-2-results/>
- [11] K. L. Satzinger, Entwicklung neuer Legierungskonzepte mit niedrigem Kohlenstoffgehalt zur Herstellung von kontinuierlich schmelztauchverzinkten hochfesten Mehrphasenstählen, TU München, 2011, 1-165
- [12] H. Schumann, H. Oettel, Metallografie, 14. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 442
- [13] A. Pichler, T. Hebesberger, S. Traint, E. Tragl, T. Kurz, C. Kremaszky, P. Tsipouridis, E. Werner, Advanced High Strength thin Sheet grades: Improvement of properties by microalloying assisted microstructure control, in: Proceeding of the International Symposium on Nb Microalloyed Sheet Steel for Automotive Applications TMS 2006 (Ed- Hashimoto), Warrendale, PA, USA, 245-273
- [14] V. Läßle, B. Drube, G. Wittke, C. Kammer, Werkstofftechnik Maschinenbau – Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen, 4. Auflage, Verlag EUROPA-LEHRMITTEL, Haan-Gruiten, 2013, 305ff
- [15] J. Rehr, Wasserstoffversprödung in hochfesten, mikrolegierten Stählen, Dissertation TU München, 2013, 1-195
- [16] E. Hornbogen, H. Warlimont, Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 2006, S. 282
- [17] T. Hebesberger, A. Pichler, H. Pauli, S. Ritsche, Dual-Phase and Complex-Phase Steels: AHSS Material for a wide range of Applications, in Proceedings to SCT 2008, International conference on steels in cars and trucks, Wiesbaden, Juni 2008, 456-463
- [18] E. Riecke, Einfluß von Gitterfehlstellen auf die Wasserstoffdiffusion in Eisen bei Raumtemperatur, in: Vortragstexte der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde e.V., Gase in Metallen, 1982, 161-175

Literaturverzeichnis

- [19] A. Bagotskaya, Effect of the solution composition on the diffusion rate of electrolytic hydrogen through metallic diaphragms, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 36 (1962) 2667-2673
- [20] T. Zakroczymski, Entry of hydrogen into iron alloys from the liquid phase. In: R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski (Ed): *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, Noyes Publications, New Jersey, 1985, 215-224
- [21] Q. Liu, A. Atrens, A critical review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of medium-strength steels, *Corrosion Reviews* 31 (2013) 58-103
- [22] J. O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into α -Iron, *Journal of the Electrochemical Society* 112 (1965) 1025-1031
- [23] J. McBreen, M.A. Genshaw, The Electrochemical Introduction of Hydrogen Into Metals, in *National Association of Corrosion engineers (Ed.), Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Columbus, 1967, 51-63
- [24] B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'vulcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4075-4083
- [25] R. Pöpperling, W. Schwenk, Theoretische Betrachtung über die Potentialabhängigkeit von Gleichgewichtsdruck und Strom der kathodischen Wasserstoffelektrode, *Electrochimica Acta* 22 (1977) 121-128
- [26] R. Pöpperling, W. Schwenk, Untersuchungen zur H-induzierten Rißkorrosion – Teil 1: Kathodische Wasserstoffabscheidung und Wasserstoffpermeation bei unlegierten Stählen, *Werkstoffe und Korrosion* 30 (1979) 603-611
- [27] C. D. Kim, B.E. Wilde, The Kinetics of Hydrogen Absorption into Iron during Cathodic Hydrogen Evolution, *Journal of the electrochemical Society* 118 (1971) 202-206

Literaturverzeichnis

- [28] R. Krieg, M. Rohwerder, S. Eversm B. Schumacher, J. Schauer-Pass, Cathodic self-healing at cut edges: The effect of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions, *Corrosion Science* 65 (2012) 119-127
- [29] C. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, dritte Auflage, Wiley VCH, Weinheim, 1998
- [30] F. Zwettler, Bestimmung von Wasserstoff im Stahl, TU Wien, 2012,1-211
- [31] Devanathan MAV, Stachurski Z, The adsorbtion and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, *Proceedings of the Royal Society of London Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (1962) 90-120
- [32] M. Blumenau, Schmelztauchveredelung von hochmangalegiertem TWIP-Stahl unter Berücksichtigung der wasserstoffinduzierten Rissbildung nach Umformen, Universität des Saarlandes, 2010, 1-211
- [33] J. Rehr, K. Mraczek, A. Pichler, E. Werner, Mechanical properties and fracture behaviour of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high- and low strain rate tests, *Materials Science and Engineering A* 590 (2014) 360-367
- [34] K.-R. Sriraman, S. Brahim, J.-A. Szpunar, S Yue, Hydrogen embrittlement of Zn-, Zn-Ni-, and Cd-coated high strength steel, *Journal of Applied Electrochemistry* 43 (2013) 441-451
- [35] E. H. Hillier, The Effect of Zinc-Cobalt Electroplating on the Hydrogen Embrittlement of High Strength Steel, Cranfield University, 2001, 1-274
- [36] G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein, A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping, *Metallurgical Transactions* 9A (1978) 1571 – 1580
- [37] G. D. Juilfs, Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien, TU Hamburg-Harburg, 2000, 1-107
- [38] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen and stress concentration on the notch tensile strength of AISI 4135 steel, *Materials Science and Engineering A*. 398 (2005) 37-46

Literaturverzeichnis

- [39] A.-R. Troiano, The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals, *Transactions ASM* 52 (1959) 54-58
- [40] S. Evers, C. Senöz, M. Rohwerder, Spatially resolved high sensitive measurement of hydrogen by scanning Kelvin probe microscopy, *Electrochimica Acta* 110 (2013) 534-538
- [41] S. Evers, M. Rohwerder, The hydrogen electrode in the „dry“: A Kelvin probe approach to measuring hydrogen in metals, *Electrochemistry Communications* 24 (2012) 85-88
- [42] P. Kesten, Hochauflösende Untersuchung der lokalen Wasserstoffverteilung in metallischen Multischichten mit Hilfe der tomografischen Atomsonde und der Sekundärionenmassenspektrometrie, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2000, 1-109
- [43] V.-D. Hodoroaba, D. Klemm, U. Reinholz, E. Strub, J. Röhrich, W. Bohne, V. Hoffmann, K. Wetzig, Potential candidates of certified reference material for determination of hydrogen concentration with glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES) - a feasibility study, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 460-462
- [44] W.-H. Johnson, On some remarkable change produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids, *Proceedings of the Royal Society of London* 23 (1875) 168-179
- [45] J.-P. Hirth, R.-F.-M. Medalist, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, *Metallurgical Transactions A* 11 (1980) 861-890
- [46] R. Kirchheim, Activity and Diffusion of Hydrogen in Deformed Palladium, *Scripta Metallurgica* 14 (1980) 905-910
- [47] R. Kirchheim, Segregation and Diffusion of Hydrogen in grain boundaries of Palladium, *Scripta Metallurgica* 21 (1987) 135-140
- [48] H.-K. Birnbaum, Environmental-induced cracking of metals, in: 45th NACE Conference 1990, (Ed. R. P. Gangloff und M. B. Ives), 23-27.4.1990, Las Vegas, Nevada, 21-30

Literaturverzeichnis

- [49] A. Taha, P. Sofronis, A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and Embrittlement, *Engineering Fracture Mechanics* 68 (2001) 803-837
- [50] M. Koyama, C.-C. Tasan, E. Akiyama, K. Tsuzaki, D. Raabe, Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging, *Acta Materialia* 70 (2014) 174-187
- [51] C.-A. Zapffe, C.-E. Sims, Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering* 145 (1941) 225-271
- [52] N.-J. Petch, The lowering of fracture-stress due to surface adsorption, *Philosophical Magazine* 1 (1955) 331-337
- [53] R.-A. Troiano, The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals, *Transactions of the ASM* 52 (1960) 54-80
- [54] R.-A. Oriani, A mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels, *Berichte der Bunsen Gesellschaft* 76 (1972) 848-857
- [55] R.-A. Oriani, J.-P. Hirth, M. Smialowski, *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1985 321-410
- [56] J. Morlet, H. Johnson, R.-A. Troiano, A new concept of hydrogen Embrittlement in steel, *Journal of the Iron and Steel Institute* 189 (1958) 37-44
- [57] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen and stress concentration on the notch tensile strength of AISI 4135 steel, *Materials science and Engineering A*. 398 (2005) 37-46
- [58] W. Beck, J-O'M Bockris, L. Nanis, J. McBreen, Hydrogen Permeation in Metals as a Function of Stress, Temperature and Dissolved Hydrogen, *Proceedings of the Royal Society A*290 (1966) 220
- [59] A.-T. Yokobori Jr., Y. Chinda, T. Nemoto, K. Satoh, T. Yamada, The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around a crack tip concerned with hydrogen embrittlement, *Corrosion Science* 44 (2002) 407-424

Literaturverzeichnis

- [60] R.-A. Oriani, P.-H. Josephic, equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels, *Acta Metallurgica* 12 (1974) 1065-1074
- [61] H.-G. Nelson, Hydrogen Embrittlement, in C.-L. Briant und S.-K. Banerji (Ed.): *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 25, New York, 1983, 275-359
- [62] C.-D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"), *Metallurgical Transactions* 3 (1972) 437-451
- [63] H.-K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen related fracture, *Materials Science Engineering A* 176 (1994) 191-202
- [64] I.-M. Robertson, The effect of hydrogen on dislocation dynamics, *Engineering Fracture Mechanics* 68 (2001) 671-692
- [65] T. Matsumoto, J. Eastman, H.-K. Birnbaum, Direct observation of enhanced dislocation mobility due to hydrogen, *Scripta Metallurgica* 15 (1981) 1033-1037
- [66] S.-P. Lynch, A comparative study of stress-corrosion cracking, hydrogen assisted cracking and liquid metal Embrittlement in Al, Ni, Ti and Fe-based alloys, in I. M. Bernstein und A. W. Thompson (Ed.): *Hydrogen effects in Metals*, Warendale, Pennsylvania, 1981, 863-871
- [67] S.-P. Lynch, Environmentally assisted cracking at high velocities, *Scripta Metallurgica* 21 (1987) 157-162
- [68] S.-P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta Metallurgica* 20 (1988) 2639-2661
- [69] P. Sofronis, R.-M. McMeeking, Numerical Analysis of Hydrogen Transport near a Blunting Crack Tip, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 37 (1989) 317-350
- [70] N. Saintier, T. Awane, J.-M. Olive, S. Matsuoka, Y. Murakami, Analyses of hydrogen distribution around fatigue crack on type 304 stainless steel using secondary mass spectrometry, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 8630-8640

Literaturverzeichnis

- [71] T. Boellinghaus, H. Hoffmeister, Numerical Model for Hydrogen-Assisted Cracking, *Corrosion* 56 (2000) 611-622
- [72] A.-H.-M. Krom, Hydrogen Transport near a blunting crack tip, *Journal of Mechanics and Physics of Solids* 47 (1999) 971-992
- [73] A.-T. Yokobori, Y. Chinda, T. Nemoto, K. Satoh, T. Yamada, The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around a crack tip concerned with hydrogen embrittlement, *Corrosion Science* 44 (2002) 407-424
- [74] D. Aurich, Bruchvorgänge in metallischen Werkstoffen, *Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft mbH, Karlsruhe, 1978*
- [75] D. Gross, T. Seelig, *Bruchmechanik, Springer Verlag, Berlin, 4. Auflage, 2007*
- [76] S.-P. Lynch, Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, in: *Corrosion 2007, NACE International Conference, 11-15.03.2007, Nashville, Tennessee 2007 paper 07493 oder 1694-1749*
- [77] SEP 1970, Test of the resistance of advanced high strength steels (AHSS) for automotive applications against production related hydrogen induced brittle fracture, 1. Ausgabe, *Technische Regelwerke Stahl-Eisen-Prüfblätter, Düsseldorf, 2011, 1-8*
- [78] R.-G. Thiessen, T. Heller, K. Mraczek, A. Nitschke and A. Pichler, Influence of microstructure on the Susceptibility to hydrogen embrittlement, in *1st. Steely Hydrogen Conference Proceedings 2011, 5-7.05.2011, Ghent, Belgium, 43-51*
- [79] L. Duprez, M. Arafin, F. Van den Abeele, N. Bernier, D. B. Rosado, J. De Mey, V Van Speybroeck, Constant Load Testing with In-situ Hydrogen Charging on Martensitic Ultra, in *1st. Steely Hydrogen Conference Proceedings 2011, 5-7.05.2011, Ghent, Belgium, 133-146*
- [80] S. Otsuka, Y. Sugimoto, S. Fujita, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, Behavior of Hydrogen Absorption on Zn-coated Steel Sheet under Dry-wet Cyclic Corrosion Environment, in: *9th International Conference in Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet 2013, 23.-27.09.2013, Beijing, Galvatech, 679-683*

Literaturverzeichnis

- [81] Thebault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle, C. Allely, Investigation on self-healing mechanism on galvanized steels cut edges by coupling SVET and numerical modeling, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5226-5234
- [82] D.-A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, second edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, U.S.A., 1996, S.185
- [83] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle, Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Problemen*, dritte Auflage, Springer Verlag, Berlin (1990) S. 1249
- [84] H.D. Greene, D.C. Bennett, J.E. Dresty, 'Galvanic Corrosion', *The Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972) 247-258
- [85] D.-A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, second edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, U.S.A., 1996, S.358
- [86] X.-G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York, 1996, 298
- [87] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, *Korrosionsschadenkunde*, Springer Verlag, Berlin, Germany, 1998, 57
- [88] P.-R. Roberge, *Corrosion Testing Made Easy: Erosion Corrosion*, in: Syrett (Ed.) *NACE Vol. 8*, 2004, 1-94
- [89] T. Schlüter, *Wasserstoffaufnahme während des Beizens und des Glühens von warmgewalztem Stahlband vor der Feuerverzinkung*, Dissertation am MPIE Düsseldorf, 2000, 1-64
- [90] K. Fushimi, M. Jin, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Kawano, M. Kimura, Convection-Dependent Hydrogen Permeation into a Carbon Steel Sheet, *ECS Electrochemistry Letters* 3 (2014) C21-C23
- [91] C. Georges, X.-V. Eynde, Parameters Governing the Diffusible Hydrogen Content during the Annealing of Galvanized Dual Phase Steels, in: 9th International Conference in Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet 2013, 23.-27.09.2013, Beijing, Galvatech, 97-102

Literaturverzeichnis

- [92] E.-M. K. Hillier, M. J. Robinson, Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc-cobalt alloys, *Corrosion Science* 46 (2004) 715-717
- [93] B. Gysen, Anwendung von Zink-Nickel-Legierungen als Kadmiumersatz zum Korrosionsschutz hochfester Stähle, Universität Dortmund, 2000, 1-146
- [94] ASTM E 1820-08: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, in: ASTM International, 2008
- [95] A. Fatemi, Fundamentals of LFM and application to fatigue crack growth, in: *Advances in Fatigue and Fracture Mechanics 2014*, 2-6.6.2014 Helsinki, Finland
- [96] H.-J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, 10. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 2008
- [97] J.-S. Wang, Hydrogen induced embrittlement and the effect of the mobility of hydrogen atoms, in: *fifth International Conference on the Effect of Hydrogen on the Behavior of Materials 2014*, 11-14.09.2014 Moran, Wyoming, paper 81994 61-75
- [98] M. Kapp, *Verformung und Bruch von modernen hochfesten Multiphasenstählen*, Montanuniversität Leoben, 2011, 1-195
- [99] J.-R. Rice, A Path Independent Integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks, *Journal of Applied Mechanics* 35 (1968) 379-386
- [100] Y. Lei, J-integral function for a centre-cracked tensile specimen, *International Journal of Pressure Vessels and piping* 71 (1997) 129-138
- [101] G. Lacroix, T. Pardoën, P. J. Jacques, The fracture mechanics of TRIP-assisted multiphase steels, *Acta Materialia* 53 (2008) 3900
- [102] D. Gutierrez, J. Escaler, A. Lara, D. Casellas, J. M. Prado, Strategies to improve stretch-flangeability in advanced high strength steel, in: *IDDRG 2011 Conference 2011*, 5-8.06.2011, Bilbao, Spain
- [103] W. König, *Fertigungsverfahren Band 5 – Blechformung, Studium und Praxis*, VDI Verlag, Düsseldorf, 1986

Literaturverzeichnis

- [104] DIN EN ISO IS 16630: Metallic materials – Sheet and strip – Hole expanding test, International Organization for Standardization, 2009
- [105] VDA 238-100 test specification draft: Plate bending test for metallic materials. 12 2010
- [106] P. Larour, J. Naito, A. Pichler, T. Kurz, T. Murakami, Side impact crash behavior of press-hardened steels-correlation with mechanical properties, in: 5th Int. Conf. on hot sheet metal forming of high-performance steel, Toronto, Canada, 31.05-03.06 2015
- [107] H.-S.-B. Lee, J.-G. Speer, D.-K. Matlock, K.-G. Chin, Analysis of Stretch Flangeability Using a Ductile Fracture Model, in: The 3rd International Conference on Advanced Structural Steels 2006 , 22-24.08.2006, Gyeongju, Korea, 841-849
- [108] M.-J. Gibbs, Effect of Microstructure on the Quality and Performance of Sheared Edges, Colorado Scholl of Mines, Golden, Colorado, USA, 2011, 1-130
- [109] X. Wu, H. Bahmanpour, K. Schmid, Characterization of mechanically sheared edges of dual phase steels, Journal of Materials Processing Technology 212 (2012) 1209-1224
- [110] S. Onaka, Appropriateness of the Hencky Equivalent Strain as the Quantity to Represent the Degree of Severe Plastic Deformation, Materials Transactions 53, 8 (2012) 1547-1548
- [111] S. Onaka, Euqivalent strain in simple shear deformation described by using the Hencky strain, Philosophical Magazine Letters 90 (2010) 633-639
- [112] S. Onaka, Comment on “A comparison of the von Mises and Hencky equivalent strains for use in simple shear experiments, Philosophical Magazine Letters 92 (2012) 2264-2271
- [113] A.-C. Kirchebner, Numerische Modellierung von Schneidvorgängen mittles FE-Methode, Technische Universität Wien, 2003, 1-201
- [114] H. Lundh, S. Tunnppl, Sheet Steel Forming Handbook: Size Shearing and Plastic Forming, SSAB Tunnpplat, 1998

Literaturverzeichnis

- [115] C. Karatas, O. Keles, I. Uslan, Y. Usta, Laser cutting of steel sheets: Influence of workpiece thickness and beam waist position on kerf and stria formation, *Journal of Materials Processing Technology* 172 (2006) 22-29
- [116] J. Wang, W. C. K. Wong, CO₂ laser cutting of metallic coated sheet steels, *Journal of Materials Technology* 95 (1999) 164-168
- [117] L. Engel, H. Klingele, Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Metallschäden, zweite Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 1982
- [118] T. A. Keppert, Studies on the corrosion of Zn-Al-Mg hot-dip galvanized steel sheets, Montanuniversität Leoben, 2013, 1-277
- [119] Bedienungsanleitung Dauerversuchsstand für Zugproben, Vatron GmbH, 2007
- [120] DIN EN ISO 11997-1:2006. Paints and varnishes – Determination of resistance to cycle corrosion conditions – Part 1: Wet (salt fog)/dry/humidity, International Organization for Standardization, 2006
- [121] X. Wu, H. Bahmanpour, Characterization of Mechanically Sheared Edges of Dual Phase Steels, in: Auto/Steel Partnership Report, Detroit, Michigan, 8. Juni 2010
- [122] S. Kühn, Einfluss von diffusiblem Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von hochfesten Mehrphasenstählen unter Berücksichtigung der Kaltverfestigung, Universität Bochum, 2011, 1-160
- [123] ISO IS 18625: Metallic materials – Conversion of hardness values, International Organization for Standardization, 2013
- [124] ISO IS 6892-1: Metallic materials – Tensile testing – Part1: Method of test at room temperature, International Organization for Standardization, 2009
- [125] R. Scharf, A. Muhr, Jahresbericht Projekt Hydrocar, voestalpine steel division, voestalpine intern, 2013
- [126] Y. Takahashi, O. Kawano, Y. Tanaka, M. Ohara, Fracture Mechanical Study on Edge Flange-Ability of High Tensile-strength Steel Sheets, in: MS&T Conference Proceedings, 2009

Literaturverzeichnis

- [127] M. Yoshino, Y. Toji, S. Takagi, K. Hasegawa, Influence of sheared edge on hydrogen embrittlement resistance in ultra-high strength steel sheets, in: *Materials Science and Technology (MS&T) 2013*, 17-31.10.2013, Conference Proceedings, Montreal, 240-247
- [128] K. Farrell, A.G. Quarell, Hydrogen embrittlement of ultra-high-tensile steel, *Journal of The Iron and Steel Institute* 202 (1964) 1002-1011
- [129] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley Verlag, New York, 1980
- [130] F. Pawlek, *Metallhüttenkunde*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York, 1983
- [131] A. Muhr, Einfluss der Glühbedingungen und der chemischen Stahloberflächenkonditionierung auf die Verzinkbarkeit hoch- und höchstfester Feinbleche, Technische Universität Wien, 2008, 1-185
- [132] T. Tsuru, Y. Huang, M.R. Ali, A. Nishikata, Hydrogen entry into steel during atmospheric corrosion process, *Corrosion Science* 47 (2005) 2431-2440
- [133] E. Akiyama, K. Matsukado, M. Wang, K. Tsuzaki, Evaluation of hydrogen entry into high strength steel under atmospheric corrosion, *Corrosion Science* 52 (2010) 2758-2765
- [134] E. Akiyama, S. Li, T. Shinohara, Z. Zhang, K. Tsuzaki, Hydrogen entry into Fe and high strength steels under simulated atmospheric corrosion, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1799-1805
- [135] J. McBreen, M.-A. Genshaw, The Electrochemical Introduction of Hydrogen Into Metals, in *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, NACE, Houston, 1967, 51-63
- [136] R. Nishimura, D. Shiraishi, Y. Maeda, Hydrogen permeation and corrosion behavior of high strength steel MCM 430 in cyclic wet-dry SO₂ environment, *Corrosion Science* 46 (2004) 225-243
- [137] B.G. Ateya, F.M. Al Kharafi, R.M. Abdalla, Electrochemical behavior of low carbon steel in slightly acidic brines, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 534-541

Literaturverzeichnis

- [138] I. Flis-Kabulska, J. Flis, Hydrogen evolution and corrosion products on iron cathodes in hot alkaline solution, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 3597-3605
- [139] B.G. Ateya, F.M. Al Kharafi. R.M. Abdalla, Electrochemical behavior of low carbon steel in slightly acidic brines, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 534-541
- [140] X.-M. Chen, C. Du, X. Wu, X. Zhu, S.-D. Liu, Sheet Metal Shearing and Edge Characterization of Dual Phase Steels, in: *Proceedings to the International Conference of the International Deep Drawing Research Group IDDRG 2009*, 01-03.06.2009, Golden, Colorado, USA, 809-823

Veröffentlichungen

Mag. rer. nat. Roland Scharf

Proceedings	R. Scharf, A. Muhr, G. Luckeneder, R. Baiger, J. Rehr, K. Mraczek, K.-H. Stellnberger, J. Faderl, C. Holzer, G. Mori, Hydrogen induced stress corrosion cracking of advanced high strength steel DP1000, in: 19th International Corrosion Congress Proceedings, 2.-6.11.2014, Jeju, South Korea
Vorträge	R. Scharf, A. Muhr, G. Luckeneder, R. Baiger, J. Rehr, K. Mraczek, K.-H. Stellnberger, J. Faderl, C. Holzer, G. Mori, Hydrogen induced stress corrosion cracking of advanced high strength steel DP1000, 19th International Corrosion Congress meeting, 2.-6.11.2014, Jeju, South Korea
	R. Scharf, A. Muhr, G. Luckeneder, K.-H. Stellnberger, J. Faderl, G. Mori, Controlling and monitoring the risks of hydrogen induced stress corrosion cracking in automotive body parts, Eurocorr 2014, 8.-12.09.2014, Pisa, Italy
Publikationen	R. Scharf, A. Muhr, G. Luckeneder, P. LArour, K. Mraczek, J. Rehr, F. Leomann, K.-H. Stellnberger, J. Faderl, G. Mori, Hydrogen embrittlement of high strength steel under in situ corrosive charging conditions and tensile load: Hydrogen embrittlement of high strength steel, Materials and Corrosion 67 (2016) 239-250
	R. Scharf, A. Muhr, K.-H. Stellnberger, J. Faderl, C. Holzer, G. Mori, Hydrogen embrittlement of high strength steel under in situ corrosive charging conditions and tensile load, Materials and Corrosion 68 (2017) 95-104
Posterbeiträge	B. Mollay, V. Nedashkivskyi, R. Scharf, P. Raffelstetter, H. Kronberger, A Simulation study in the Role of Alkaline Films in the Zn High Speed Deposition Process, 60th Meeting of the International Society of Electrochemistry, 16.-21.08 2009, Peking, China