

Sohnstraße 70, D-4000 Düsseldorf 1
Tel. 02 11/68 58 52

Träger:

Verein Deutscher Eisenhüttenleute

Verband der Deutschen
Feuerverzinkungsindustrie e.V.

Metaleurop GmbH

Metallgesellschaft AG

Stahlrohrverband e.V.

AUS FORSCHUNG UND TECHNIK

D. Klemens und S. Kaszàs

Untersuchung der Spannungsrißkorrosion von Baustählen in flüssigem Zink

Investigation into stress corrosion cracking of unalloyed steels in liquid zinc

Werkstoffe und Korrosion 43 (1992) 12, S. 561/564

Bericht Nr. 121

des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Untersuchung der Spannungsrißkorrosion von Baustählen in flüssigem Zink

Investigation into stress corrosion cracking of unalloyed steels in liquid zinc

D. Klemens und S. Kaszàs*

Ziel dieser Forschungsarbeit war es, die Kenntnisse über das Auftreten der Spannungsrißkorrosion beim Verzinken von Stählen zu vertiefen. Es wurden unlegierte Baustähle mit z. T. erhöhten Gehalten an Kohlenstoff (bis 0,24%), Silizium (bis 0,30%) und Kupfer (bis 0,4%) untersucht. Zur Prüfung fertigungstechnischer Einflüsse wurden geschweißte und gekerbte Proben eingesetzt.

Bei den Versuchen mit konstanter Vorlast wurden die Proben mit 70, 80, 90 und 100% der jeweiligen Streckgrenzwerte bei Raumtemperatur vorgespannt und dann ins Zinkbad von 450°C eingetaucht.

Die Versuche mit konstanter Dehnung wurden mit Dehnraten von $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt. Bei einer Versuchsdauer von 250 h zeigten die Proben außerordentlich hohe Dehnungswerte. Nur bei der größten Dehnrate von $5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ gingen die Proben zu Bruch.

Keine der untersuchten Proben wurde durch Spannungsrißkorrosion zerstört.

This investigation has been done in order to get further informations of stress corrosion cracking in galvanized steel. The samples were made of unalloyed steel with increased contents of carbon (up to 0,24%), silicon (up to 0,30%) and copper (up to 0,4%). Welded and notched samples have been equally tested.

One batch of the samples was preloaded with 70, 80, 90 and 100% of yield point and then dipped into hot zinc (450°C). Another batch was tested in liquid zinc with constant strain rates of $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ and $5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ during 250 h.

None of the tested samples have been destroyed by stress corrosion cracking.

1 Einleitung

Stahl besitzt eine Vielzahl nützlicher mechanischer und technischer Eigenschaften, die ihn zu einem bevorzugten Konstruktionswerkstoff machen. Es liegt deshalb nahe, diesen Werkstoff mit einem Korrosionsschutz zu versehen, der seine Lebensdauer verlängert. Unter den bekannten Möglichkeiten nehmen die metallischen Überzüge eine herausragende Stellung ein, und hier ist es insbesondere die Feuerverzinkung, die überwiegend angewendet wird. Durch sie wird ein guter und langandauernder Korrosionsschutz gegenüber normalen Witterungseinflüssen erreicht.

Obwohl die Technologie des Feuerverzinkens seit langem bekannt ist und die praktische Durchführung nahezu problemlos vonstatten geht, kommt es doch immer wieder zu Schadensfällen in Verbindung mit verzinkten Bauteilen.

Eine besondere Form der Schädigung kann auftreten, wenn korrosive und mechanische Beanspruchungen zusammentreffen. Man spricht dann von Spannungsrißkorrosion (SprRK), die im englischen Sprachraum als Stress Corrosion Cracking (SCC) bezeichnet wird.

Beim Zusammentreffen der drei Parameter empfindlicher Werkstoff, mechanische Spannungen und korrosives Medium kann es zu einer schlagartigen Zerstörung des Werkstückes kommen. Diese Problematik ist vielfach untersucht worden, ohne daß bis heute eine endgültige

Klarheit über die Ursachen und den Verlauf der Spannungsrißkorrosion erreicht werden konnte.

In der Praxis kann diese Schadensart zu katastrophalen Folgen führen, weshalb im vorliegenden Forschungsvorhaben der Zusammenhang zwischen Merkmalen der Bauteile (Werkstoff, Schweißnaht, Kerbwirkung u.a.) und der Anfälligkeit gegenüber Spannungsrißkorrosion beim Feuerverzinken untersucht werden soll.

Der Frage nach den Ursachen und den Mechanismen der Spannungsrißkorrosion ist in zahlreichen Arbeiten nachgegangen worden, so daß heute eine umfangreiche Fachliteratur zur Verfügung steht (z. B. [1-3]).

2 Versuchsanlage

Um die vorgesehenen Versuche labormäßig durchführen zu können, mußte eine Versuchsanlage entwickelt und gebaut werden, die es erlaubt, Proben mit einfachen Geometrien unter definierten Spannungen und Dehnraten praxisnah zu verzinken. Die Anlage wurde so konstruiert, daß zum einen konstante Spannungen aufgebracht und die daraus resultierenden Dehnungen ermittelt werden können, zum anderen die Spannungen zu messen sind, die infolge definierter Dehnraten auftreten. Auf diese Weise ist es möglich, Korrelationen herzustellen zwischen Spannungen, Dehnungen und Dehnraten im Werkstück und einer möglichen Spannungsrißkorrosion.

Der Verzinkungskessel, der elektrisch beheizt wird, hat ein Volumen von 170 dm³.

* Dr.-Ing. Dietrich Klemens und Dipl.-Ing. Suzanne Kaszàs, Institut für Werkstoffumformung der TU Clausthal, Agricolastraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

Die bewegliche Probeneinspannung, der Antrieb und die Meßsysteme wurden in einer sehr steifen Rahmenkonstruktion über dem Kessel angeordnet (Abb. 1).

Der gesamte Rahmen kann über eine Hydraulik vertikal und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegt werden. Seine Befestigung gestattet ein Schwenken nach links und rechts um jeweils 20°. Damit ist es möglich, die Proben mit vorgegebener Geschwindigkeit und unter einem bestimmten Winkel ins Bad einzutauchen.

Der Antriebsmechanismus erlaubt eine Zug- bzw. Druckbelastung der Probe bis zu 50 kN (statisch) oder das Aufbringen einer konstanten Dehnrates (dynamisch) im Bereich 10^{-4} bis $10^{-6} \cdot s^{-1}$.

3 Probenmaterial

Bekanntlich haben die Legierungs- und Begleitelemente im Zinkbad einen mehr oder weniger starken Einfluß auf die Qualität der Verzinkung. In der einschlägigen Literatur wird ausführlich über das System Eisen - Zink berichtet, so über die Vorgänge beim Angriff des flüssigen Zinks auf das Eisen, über den Einfluß der Temperatur und der Tauchzeit sowie der chemischen Zusammensetzung der Zinkschmelze. Dieser letzte Punkt muß immer in Zusammenhang gesehen werden mit der chemischen Zusammensetzung des zu verzinkenden Baustahls.

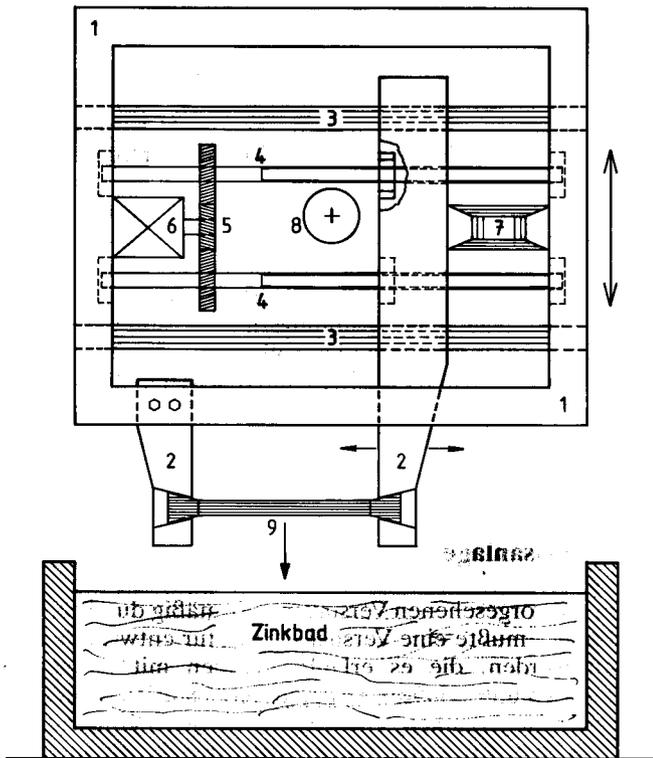


Abb. 1. Prinzipskizze der Versuchsanlage:

Fig. 1. Schematic figure of experimental facilities:
 (1) Rahmen, frame; (2) Probenhalter, fastening device of specimen; (3) kugelgelagerte Führungen (4 ×), ball-bearing mounted guides (4 ×); (4) Zug-Druckspindeln, load spindles; (5) Getriebe, gear unit; (6) Antriebsmotor, drive motor; (7) Meßeinrichtung, measuring equipment; (8) schwenkbare Halterung, swivel-mount; (9) Probe, sample

Da über das Einschmelzen von Schrott zunehmend Kupfer im Stahl enthalten ist, soll in dieser Arbeit auch dessen Einfluß auf das Verzinkungsverhalten untersucht werden.

Um ein möglichst sauberes Ausgangsmaterial zu erhalten, wurden die benötigten Schmelzen in einem Hochvakuum-Induktionsofen hergestellt und in Blöcken von 50 kg abgegossen.

Die chemische Zusammensetzung der Legierungsvarianten war:

Schmelze	% C	% Si	% Cu
1	0,12	0,01	0,1
2	0,12	0,07	0,1
3	0,12	0,30	0,1
4	0,12	0,01	0,4
5	0,24	0,01	0,1

Nach dem Ausschmieden zu Stangen von 25×50 mm Querschnitt und 3000 mm Länge wurden hieraus Rundproben mit Kegelhöfen nach DIN 50125 gefertigt. Der Durchmesser der Meßstrecke von 50 mm Länge betrug 10 bzw. 7 mm. Das Gefüge des Materials bestand aus Ferrit mit sehr feinstreifigem Perlit, der Reinheitsgrad war sehr gut. Die mittlere Rauhtiefe betrug im Meßbereich der Proben 1 bis $1,5 \mu m$.

Neben den normalen Proben wurden solche mit verschiedenen Kerben untersucht, die einseitig oder umlaufend eingefräst worden waren. Die Tiefe der einseitig angebrachten Kerben betrug 0,3 bzw. 0,7 mm, die umlaufenden Kerben waren 0,5 mm tief. Für die Anfertigung der Proben mit Schweißnaht wurden zuerst die Rohlinge mit rechteckigem Querschnitt (etwa 25×23 mm) und halber Probenlänge (etwa 110 mm) stirnseitig elektrisch verschweißt mit der Elektrode Fincord (E 5122 RR6) der Fa. Oerlikon. Die weitere Fertigung erfolgte, wie üblich, auf einer Kopierdrehbank.

Vor dem Versuch wurden alle Proben gebeizt, gespült und getrocknet. Die Probenköpfe wurden mit Bornitrid eingesprüht, um einen Zinkangriff zu verhindern, während die Meßstrecken mit einem Fluxmittel behandelt wurden, um einen gleichmäßigen Zinkangriff zu gewährleisten.

Als Grundlage für die Berechnung der aufzubringenden Kräfte in Abhängigkeit von der jeweiligen Streckgrenze wurden von allen Werkstoffen Rundzugproben bei Raumtemperatur und bei 450°C geprüft. Die Ergebnisse waren:

Werkstoff	Streckgrenze [N/mm ²]		Festigkeit [N/mm ²]	
	20°C	450°C	20°C	450°C
1	258	202	357	225
2	307	200	367	224
3	332	235	413	265
4	305	207	413	243
5	294	232	441	269

4 Versuche

4.1 Versuche mit vorgegebener Zugbelastung

Als untere Grenze der Vorspannung wurden 60% der jeweiligen Streckgrenze bei Raumtemperatur festgelegt.

Es zeigte sich bei allen fünf Werkstoffen, daß diese Zugbelastung offensichtlich nicht ausreichte, um SprRK einzuleiten. So wurde die Belastung schrittweise um jeweils 10% gesteigert, was aber nicht die erwarteten Ergebnisse brachte. Selbst die versuchsweise Erhöhung auf 110 bzw. 120% von $R_{p0,2}$ führte nicht zur Auslösung der Spannungsrißkorrosion. Nach spätestens zwei Minuten fiel die Zugspannung mindestens auf den Wert ab, der durch die Warmzugversuche bei 450 °C für den jeweiligen Werkstoff ermittelt worden war, lag jedoch meistens noch darunter. Der weitere Verbleib der Probe im Zinkbad bis zu 15 min brachte keine erkennbare Änderung (Abb. 2).

Die Versuche mit geschweißten Proben führten ebenfalls nicht zu Brüchen infolge Spannungsrißkorrosion. Grundsätzlich zeigen die Kurven den gleichen Verlauf wie die der nicht geschweißten Proben. Offensichtlich gibt es aber eine Abhängigkeit von der Vorspannung. Während die Abnahme der Zugspannungen bei einer Vorlast von 100% der Streckgrenze in beiden Fällen nahezu identisch ist, gibt es bei 90 und 80% Unterschiede. Bei 90% von $R_{p0,2}$ liegen die Werte der geschweißten Proben um 10% tiefer, bei 80% von $R_{p0,2}$ sogar um 40% unter denen der nicht geschweißten. Dieses Verhalten zeigte sich bei allen fünf Versuchswerkstoffen in vergleichbarer Weise.

Bekanntlich können Kerben und Anrisse in der Oberfläche eines Werkstückes Ausgangspunkte für die Spannungsrißkorrosion sein. Es wurden deshalb Proben mit unterschiedlichen Kerbformen versehen und unter den bereits genannten Vorspannungen ins Zinkbad getaucht. Aber auch bei dieser Versuchsserie wurden Ausfälle durch SprRK nicht beobachtet.

Im Normalfall sind die Proben etwa 5 min lang in Salzsäure gebeizt worden ($HCl: H_2O = 1:2$). Da sie eine metallisch blanke Oberfläche hatten, reichte diese Zeit zur

Beseitigung von möglichen Oxidhäuten aus. Durch die Verlängerung der Beizzeit auf eine Stunde sollte der Einfluß einer möglichen Wasserstoffaufnahme untersucht werden. Das Ergebnis ist in Abb. 2 als Tendenz mitenthalten. Es bestätigt ganz offensichtlich die Annahme, daß Wasserstoff einen erheblichen Einfluß auf das Verhalten des Verzinkungsgutes im Zinkbad hat. In Abhängigkeit von der Höhe (70, 90 und 100% von $R_{p0,2}$) sind die vorher aufgetragenen Zugspannungen bereits nach einer Minute auf sehr geringe Werte zurückgegangen und haben sich dann praktisch nicht mehr geändert.

Dieses Phänomen trat bei allen fünf Werkstoffen und den vorgegebenen Belastungen in praktisch gleicher Form auf. Weder durch eine licht- noch durch eine elektronenmikroskopische Untersuchung des Gefüges ließen sich Hinweise finden auf eine Schädigung durch Wasserstoff, der selbst nicht nachweisbar ist, solange er in atomarer Form vorliegt.

4.2 Versuche mit konstanter Dehnrates

Aus früheren Arbeiten [4] war bekannt, daß eine Dehnrates von etwa 10^{-4} bis $10^{-5} \cdot s^{-1}$ eine Grenze im Verhalten der Proben darstellt. Proben, die einer höheren Geschwindigkeit im Verzinkungsbad ausgesetzt waren, versagten nach Versuchszeiten zwischen 4 und 22 h durch Spannungsrißkorrosion. Bei niedrigeren Dehnrates überstanden alle Proben die Versuchsdauer von 250 h.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Versuchszeit ebenfalls auf 250 h festgelegt.

Die Dehnrates betragen $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-6} \cdot s^{-1}$. Auch hier waren die Ergebnisse überraschend: Selbst bei der hohen Dehngeschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$

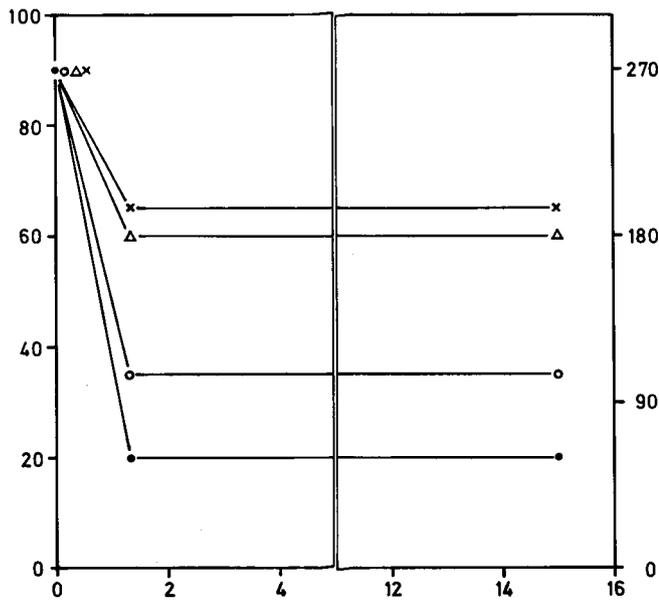


Abb. 2. Prinzipieller Spannungsverlauf bei vorgespannten Proben nach Eintauchen ins Zinkbad in Abhängigkeit von der Zeit;

Fig. 2. Principle course of stresses in preloaded specimen after dipping into zinc bath versus time;
x: Grundmaterial, parent material; o: geschweißte, welded; Δ: gekerbt, notched; ●: gebeizt (1^h), etched (1^h); Belastung, Load [% von $R_{p0,2}$ bei RT]; Belastung, Load [N/mm²]

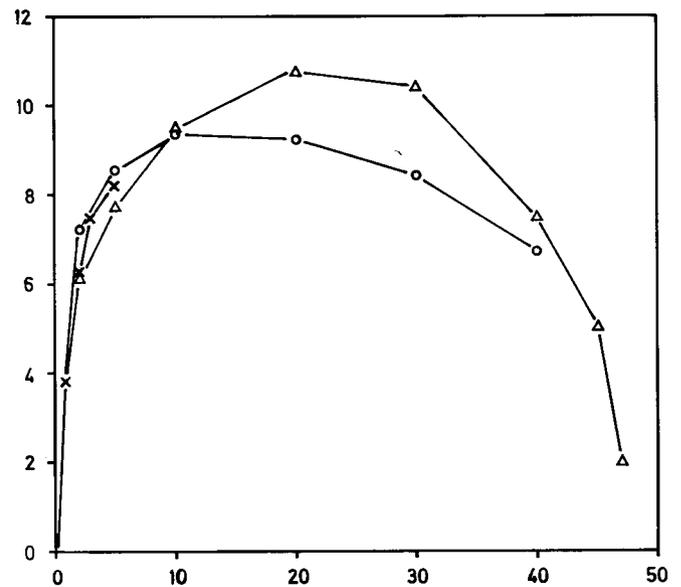


Abb. 3. Verlauf von Kraft und Dehnung bei Versuchen mit konstanter Dehnrates;

Fig. 3. Course of load and elongation during experiments with constant strain rate;
x: $v_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mm/s}$; o: $v_2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mm/s}$; Δ: $v_3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mm/s}$;
Verlängerung der Proben Δ [mm], Elongation of samples; Kraft F [kN], Load

brachen die Proben nicht durch Spannungsrißkorrosion, sondern infolge der hohen Dehnung von beinahe 90%. Bei den niedrigeren Dehnraten von $5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ ergaben sich folgerichtig ebenfalls keine Brüche durch Spannungsrißkorrosion. Bei den Versuchen mit $5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$ wurden nach 250 h Dehnungen von rund 80% erreicht, wobei die Spannungen auf Werte um 110 N/mm^2 abfielen. Die Versuche mit $5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ führten zu einer Verlängerung der Probe (Δl) von nur 4,5 mm, d. h., es wurde eine Dehnung von 9% erreicht bei einem langsamen Anstieg der Spannungen auf etwa 195 N/mm^2 . Damit wurde die Warmstreckgrenze der Werkstoffe bei 450°C fast erreicht. Bei der höchsten Dehnrates von $5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ wurde das Ende der vorgesehenen Versuchsdauer nicht erreicht, da die Proben bereits nach 24 bis 30 h zu Bruch gingen. Sie sind jedoch nicht schlagartig zerrissen, sondern langsam auseinandergezogen worden. Es konnten keinerlei Ansätze einer Spannungsrißkorrosion entdeckt werden. Zwar ist das Gefüge im Bereich der Trennungsspitzen leicht gestreckt worden, aber inter- oder transkristalline Risse sind nicht vorhanden (Abb. 3).

5 Metallographische Untersuchungen

Nach der Entnahme aus dem Zinkbad kühlten die Proben an Luft ab. Die verzinkte Meßstrecke wurde herausgetrennt und metallographisch untersucht. Dabei interessierte insbesondere die Probenoberfläche unter der Zinkschicht, da hier – wenn überhaupt – Anrisse hätten vorhanden sein müssen.

Das Ergebnis war überraschend: Alle Proben, ob Grundwerkstoff, geschweißt, gekerbt oder längere Zeit gebeizt, waren rißfrei, gleichgültig, ob die Proben mit niedrigen oder hohen Zugspannungen belastet worden waren.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Forschungsarbeit war es, die Kenntnisse über das Auftreten der Spannungsrißkorrosion beim Verzinken von Stählen zu vertiefen. Es wurden unlegierte Baustähle mit z. T. erhöhten Gehalten an Kohlenstoff, Silizium und Kupfer untersucht. Zur Prüfung fertigungstechnischer Einflüsse wurden geschweißte und gekerbte Proben eingesetzt.

Bei den Versuchen mit konstanter Vorlast wurden die Proben mit 70, 80, 90 und 100% der jeweiligen Streckgren-

zenwerte bei Raumtemperatur vorgespannt und dann ins Zinkbad von 450°C eingetaucht. Darüber hinaus sind Versuche mit 110 und 120% von $R_{p0,2}$ gefahren worden.

Die Versuche bei konstanter Dehnung wurden mit Dehnraten von $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt. Bei einer Versuchsdauer von 250 h zeigten die Proben außerordentlich hohe Dehnungswerte. Nur bei der größten Dehnrates von $5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ gingen die Proben zu Bruch.

Von allen untersuchten Proben wurde nicht eine durch Spannungsrißkorrosion zerstört. Gründe hierfür sind sicherlich die saubere Herstellung der Versuchsschmelzen, die optimale Durchführung der Schweißungen und die sorgfältige Fertigung der Proben.

Als Ergebnis dieser Arbeit läßt sich sagen, daß Legierungsunterschiede im vorgegebenen Rahmen keinen negativen Einfluß in Richtung Spannungsrißkorrosion ausüben und daß saubere Werkstoffe und eine sorgfältige Fertigung zur Minderung der SpRK-Anfälligkeit beitragen. Auch sollte darauf geachtet werden, daß der beim Beizen ins Werkstück eingewanderte Wasserstoff vor dem Verzinken möglichst vollständig durch eine Wärmebehandlung entfernt wird.

Die Autoren danken dem Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V. für die ideelle Unterstützung und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V., die das Forschungsvorhaben durch Bereitstellung von Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft gefördert hat.

7 Schrifttum

- [1] H.-J. Engell, M. O. Speidel: „Ursachen und Mechanismen der Spannungsrißkorrosion“, *Werkst. Korros.* 20 (1969) 281-300.
- [2] H. Speckhardt: „Grundlagen und Erscheinungsform der Spannungsrißkorrosion, Maßnahmen zu ihrer Vermeidung“, VDI-Berichte Nr. 235, 1975.
- [3] H. Hämmelin: „Comparison of Proposed Stress Corrosion Cracking Mechanisms“, 10th Scandinavian Corrosion Congress NKM 10-Prov. Con., Stockholm, Schweden, 1986, 405-412.
- [4] D. Klemens, H.-R. Priebe: Schlußbericht zum FE-KKs-Projekt Nr. 10.1/3 „Untersuchung über den Einfluß des Zinks und seiner Legierungselemente auf die Rißbildung von Stählen in Zinkschmelzen“, IWU, TU Clausthal, 1981.

(Revidierte Fassung eingegangen: 3. September 1992)

W 2859