

Dehnungsinduzierte Spannungsriß- korrosion in der Flüssigzinkphase bei der Hochtemperaturverzinkung von HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 mit großen Abmessungen

Teil 1: Untersuchung von Schadensfällen

St. Beyer, V. Dünkel und R. Landgrebe

**Teil 2: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Schadens-
mechanismus und Konsequenzen für die Praxis**

St. Beyer, V. Dünkel, U. Hasselmann, R. Landgrebe und H. Speckhardt

Sonderdruck aus

„Materialwissenschaft und Werkstofftechnik“ 25, 4/94, S. 158–166 und 12/94 S. 459–470

Bericht Nr. 126 des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

D
kund
Dipl.
Lehr
D

Dehnungsinduzierte Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase bei der Hochtemperaturverzinkung von HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 mit großen Abmessungen

Teil 1: Untersuchung von Schadensfällen

St. Beyer¹⁾, V. Dünkel²⁾ und R. Landgrebe³⁾

1 Einleitung

Die Hochtemperatur-Feuerverzinkung (HT-Verzinkung) wird im konstruktiven Stahlbau bereits seit vielen Jahren zum Korrosionsschutz hochfester Schrauben eingesetzt. Die mit diesem Verfahren bei Badtemperaturen von rd. 530–560 °C aufgetragenen Zinküberzüge weisen gegenüber den mit einer Normaltemperatur-Feuerverzinkung (NT-Verzinkung) bei rd. 450–470 °C aufgetragenen Überzügen eine wesentlich gleichmäßigere Schichtstruktur und Schichtdicke auf. Dies ist insbesondere bei Schraubenverbindungen kleinerer Abmessungen mit entsprechend geringerem Gewindespiel vorteilhaft.

Untersuchungen [1–5] haben weiterhin gezeigt, daß HT-verzinkte Schrauben sowohl hinsichtlich des Korrosionsschutzes als auch hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften bei zügiger oder schwingender Beanspruchung NT-verzinkten HV-Schrauben nahezu gleichwertig sind. Damit stand einer Anwendung dieses Verfahrens für hochfeste HV-Schrauben nichts im Wege.

Schadensfälle in Form von Sprödbrüchen konnten jedoch bei feuerverzinkten HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 bis heute nicht mit Sicherheit vermieden werden. Die meist zeitverzögert innerhalb von Tagen bis Wochen nach der Montage auftretenden Sprödbrüche wurden in der Vergangenheit entweder auf eine fertigungsbedingte Wasserstoffaufnahme (wasserstoffinduzierter verzögerter Sprödbruch) oder eine betriebsbedingte Wasserstoffaufnahme im Verlaufe eines Korrosionsprozesses (Sprödbruch infolge wasserstoffinduzierter Spannungsrißkorrosion) zurückgeführt [6–9]. Zur Verringerung der Sprödbruchgefahr infolge einer fertigungsbedingten Wasserstoffaufnahme (z. B. beim Beizen) wurden von einigen Großabnehmern feuerverzinkter HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 Maßnahmen zur Minimierung der Wasserstoffaufnahme bei der Vorbehandlung fest vorge-

schrieben. Trotz Anwendung dieser Maßnahmen sind bis 1990 in Deutschland weitere, teils gravierende Schadensfälle aufgetreten, die bei den Abnehmern verständlicherweise zu großer Verunsicherung geführt haben. Aufgrund dieser Verunsicherung wurden in einigen größeren Stahlbaukonstruktionen 10.9-Schrauben in vergütungsschwarzer Ausführung eingesetzt und nur mit einem Korrosionsschutzanstrich versehen. Im europäischen Ausland (z. B. in Frankreich) wird derzeit wegen bis heute immer wieder auftretender Schadensfälle in Form von Sprödbrüchen sogar empfohlen, bis auf weiteres völlig auf die Feuerverzinkung von HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 zu verzichten. Stattdessen werden alternative Korrosionsschutzsysteme vorgeschlagen, bei deren Applikation ein Wasserstoffangebot vermieden werden kann. Solche Maßnahmen können einerseits hinsichtlich des Korrosionsschutzes unbefriedigend sein; andererseits sind sie Ausdruck einer gewissen Resignation gegenüber dieser scheinbar nicht lösbaren Sprödbruchproblematik.

Im Verlauf umfassender Schadensuntersuchungen an verzögerten Sprödbrüchen von HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 seit 1988 wurden nun erstmalig Schadensmerkmale beobachtet, die den Schluß zuließen, daß bei einer HT-Verzinkung solcher Schrauben der Mechanismus der dehnungsinduzierten Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase auftreten kann. Solche durch teilweise nur sehr kleine interkristalline Anrisse vorgeschädigten Schrauben waren häufig unter Betriebsbedingungen innerhalb weniger Wochen nach der Montage infolge wasserstoffinduzierter Spannungsrißkorrosion spröde gebrochen.

Die Ähnlichkeit solcher Brüche mit ausschließlich wasserstoffinduzierten Brüchen ist vermutlich der Grund dafür, daß dieser Zusammenhang erst in jüngster Zeit aufgeklärt werden konnte. Die Kenntnis des beschriebenen Schadensmechanismus ermöglicht einen umfassenden Ansatz zur Lösung der beschriebenen Sprödbruchproblematik. Damit ist auch eine neue Bewertung der bisher angewendeten Maßnahmen zur Vermeidung von Sprödbrüchen bei feuerverzinkten HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 erforderlich.

Im vorliegenden 1. Teil dieses Beitrags wird ausführlich über die in den letzten Jahren durchgeführten Schadensuntersuchungen berichtet, bei denen verzögerte Sprödbrüche eindeutig auf eine dehnungsinduzierte Spannungsrißkorro-

¹⁾ Dipl.-Ing. Stefan Beyer, wissenschaftlicher Mitarbeiter des Deutschen Schraubenverbandes e.V. am Institut für Werkstoffkunde der TH Darmstadt.

²⁾ Dipl.-Ing. Volker Dünkel, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der TH Darmstadt.

³⁾ Dr.-Ing. Rainer Landgrebe, Leiter der Abteilung Metallprüfung an der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt.

sion in der Flüssigzinkphase zurückzuführen waren, und es werden aus diesen Untersuchungen abgeleitete Abhilfemaßnahmen zur Vermeidung solcher Schäden vorgestellt.

Im 2. Teil des Beitrags werden Ergebnisse einer Forschungsarbeit mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Schadensmechanismus vorgestellt und weiterreichende Konsequenzen für die betriebliche Praxis aufgezeigt.

2 Schadensfälle

In den Jahren 1988 bis 1990 traten an mehreren Stahlbaukonstruktionen jeweils Sprödbüche an HV-Schrauben in einem Zeitraum von wenigen Wochen nach der Montage auf, bei deren Untersuchung bestimmte charakteristische Merkmale festgestellt wurden, die neben Hinweisen auf eine wasserstoffinduzierte Schädigung als bruchauslösenden Mechanismus entscheidende Rückschlüsse auf einen bruchursächlichen Schadensmechanismus zuließen.

2.1 Charakteristische Schadensmerkmale

Bei allen untersuchten Schadensfällen konnten folgende charakteristische Merkmale festgestellt werden:

- Von den Brüchen waren ausschließlich HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 betroffen.
- Die Schäden traten nur bei hochtemperaturverzinkten Schrauben auf.
- Die Brüche traten bei Abmessungen größer M27 auf.
- Bruchorte waren ausschließlich der Kopf/Schaft-Übergang und/oder der Gewindeauslauf.

Von den Schadensfällen waren HV-Schrauben aus verschiedenen Chargen der niedriglegierten Vergütungsstähle 34 CrMo 4, 42 CrMo 4, 30 CrNiMo 8 und 34 CrNiMo 6 betroffen. Die geschädigten Schrauben waren bei unterschiedlichen Schraubenherstellern gefertigt und in unterschiedlichen Verzinkungsbetrieben feuerverzinkt worden.

Die mechanischen Eigenschaften der untersuchten HV-Schrauben entsprachen den Forderungen von DIN ISO 898 Teil 1. Bei der Oberflächenreinigung im Rahmen der Feuerverzinkung wurden die Schrauben in der Mehrzahl der Fälle zunächst mechanisch vorgereinigt, so daß hier zur Aktivierung Beizdauern unterhalb 5 min in inhibierter Salzsäure eingehalten werden konnten.

2.2 Makroskopisches Schadensbild

Bei allen untersuchten Brüchen ist der Bruchausgang ein Anriß in Form eines schmalen, scharf von der übrigen Bruchfläche abgegrenzten Bereichs. Meist erstreckt sich dieser Anriß nur über einige Millimeter am Umfang, wie es in *Abb. 1* (oberer Bildrand) beispielhaft für eine im Gewindeauslauf gebrochene HV-Schraube M36 (Probe 1) gezeigt ist. In extremen Fällen kann der Anriß auch den gesamten Umfang umfassen, wie es *Abb. 2* für eine im Kopf/Schaft-Übergang gebrochene Schraube M36 (Probe 2) verdeutlicht. Die Anrißtiefe beträgt durchschnittlich 0,7–1 mm, in extremen Fällen auch bis rd. 2 mm.

Bei der überwiegenden Zahl der Brüche beträgt der flächenmäßige Anteil des von den Anrissen ausgehenden und makroskopisch spröde erscheinenden Bruchfortschritts mehr als 80%, wie es aus *Abb. 1* hervorgeht. Der

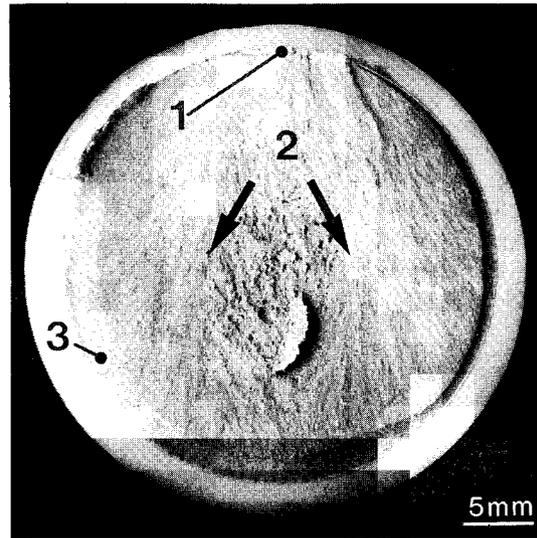


Abb. 1. Bruchfläche einer im Gewindeauslauf gebrochenen HV-Schraube M36 (Probe 1) mit schmalen, heller scheinendem Anriß (1), Bruchfortschritt (2) und Restgewaltbruch (3).

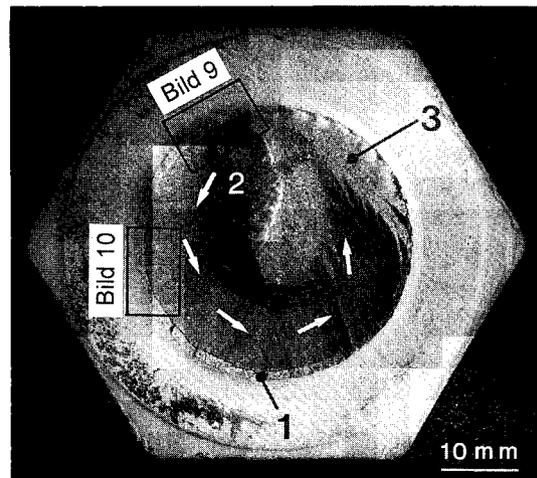


Abb. 2. Bruchfläche einer im Kopf/Schaft-Übergang gebrochenen HV-Schraube M36 (Probe 2) mit umlaufendem, heller scheinendem Anriß (1), Bruchfortschritt (2) und Restgewaltbruch (3).

flächenmäßige Anteil des oft unter einem Winkel von rd. 45° zur Schraubenlängsachse verlaufenden Restgewaltbruchs ist entsprechend klein.

2.3 Bruchflächenuntersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Ergebnisse umfangreicher Bruchflächenuntersuchungen im REM werden beispielhaft an Probe 1 mit kleinem Anriß (s. *Abb. 1*) und Probe 2 mit großem Anriß (s. *Abb. 2*) dargestellt.

Probe 1 (Bruch im Gewindeauslauf)

Abb. 3 zeigt den rd. 0,75 mm tiefen und sich über rd. 5 mm am Umfang erstreckenden Anriß, der den Bruchaus-

gang darstellt, sowie den sich unmittelbar anschließenden Bruchfortschritt in einer Übersicht. Die Bruchfläche ist im gesamten Anrißbereich interkristallin spröde und in unmittelbarer Randnähe gemäß *Abb. 4* bis zu einer Tiefe von rd. 15–20 µm deutlich mit Zink belegt. Der Übergang von der Anrißzone zum Bruchfortschritt erfolgt gemäß *Abb. 5* sehr schroff. Der ausschließlich interkristalline Anriß mit klar hervortretenden Korngrenzflächen und vereinzelt Korn-trennungen im oberen Teilbild setzt sich nach unten in Richtung Probenmitte als Mischbruch aus überwiegend interkristallinen Bruchflächenanteilen mit Korntrennun-

gen und größeren spaltflächigen Bruchflächenanteilen sowie kleineren Anteilen mit Wabenstruktur (Restzähigkeiten) fort. Diese den gesamten Bruchfortschrittsbereich kennzeichnende Struktur ist noch einmal in *Abb. 6* dargestellt.

Bei einigen gebrochenen Proben konnten in Randnähe an mehreren Stellen am Umfang weitere kleinere Anrisse in Form interkristalliner Nester festgestellt werden, und zwar sowohl im Bruchfortschrittsbereich (*Abb. 7*) als auch im Bereich des sehr kleinen und unter rd. 45° zur Schraubenlängsachse verlaufenden Restgewaltbruchs (*Abb. 8*).

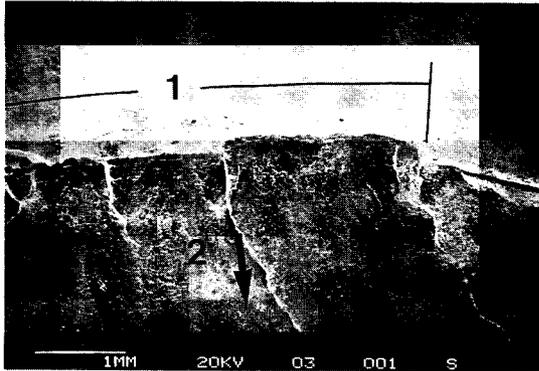


Abb. 3. Bruchfläche von Probe 1. Übersicht über Anriß (1) und Bruchfortschritt (2).

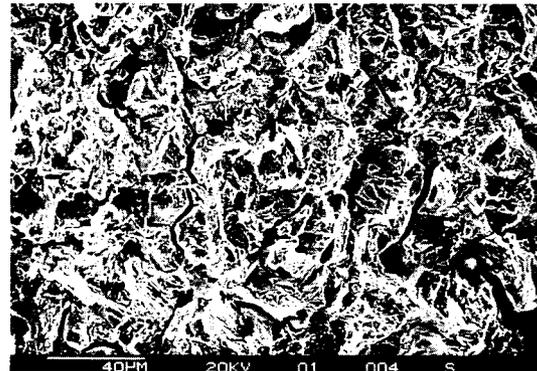


Abb. 6. Bruchfläche von Probe 1. Im gesamten Bereich des Bruchfortschritts interkristalline Anteile mit Korntrennungen und Querrissen, spaltflächige Anteile sowie Restzähigkeiten.

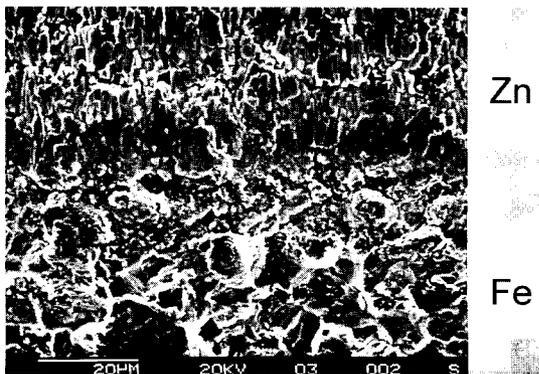


Abb. 4. Bruchfläche von Probe 1. Interkristalliner Anriß mit deutlicher Zn-Belegung bis zu einer Tiefe von rd. 15–20 µm.

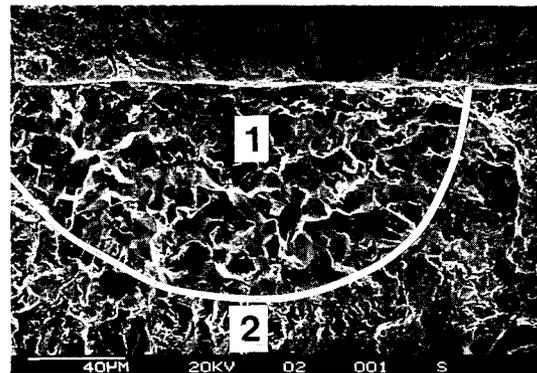


Abb. 7. Bruchfläche einer HV-Schraube M36. Anriß als „interkristallines Nest“ (1) am Rand und Übergang zum Bruchfortschritt (2) mit interkristallinen Anteilen und Korntrennungen sowie Querrissen, spaltflächigen Anteilen sowie Restzähigkeiten.

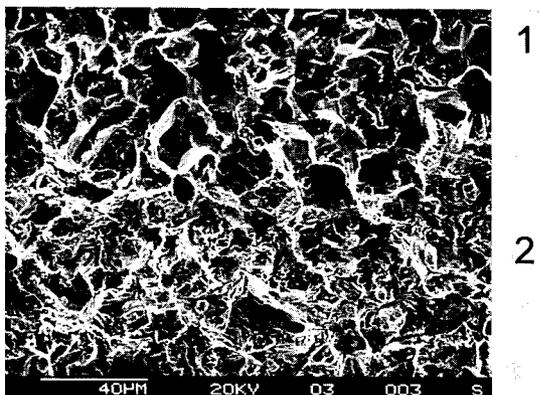


Abb. 5. Bruchfläche von Probe 1. Schroffer Übergang vom interkristallinen Anriß (1) zum Bruchfortschritt (2) mit interkristallinen und spaltflächigen Bruchflächenanteilen sowie Restzähigkeiten.

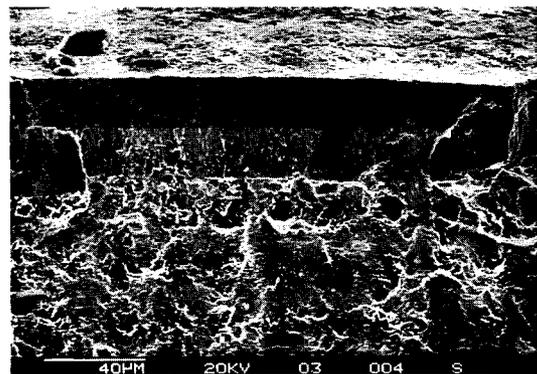


Abb. 8. Bruchfläche einer HV-Schraube am Rand im Bereich des Restgewaltbruchs (3). Interkristalline Anteile (1).

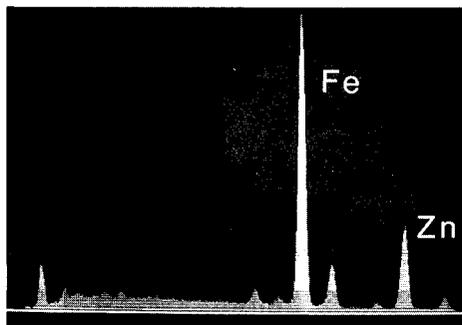


Abb. 13. RED-Analyse im Bereich des interkristallinen Anrisses von Probe 2. Deutlich nachweisbare Zn-Belegung.

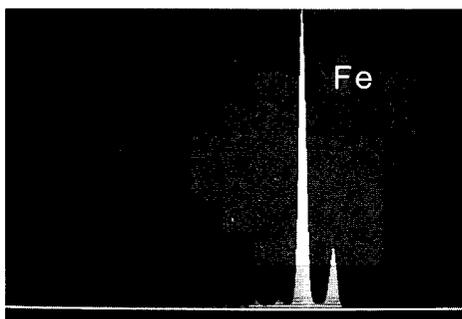


Abb. 14. RED-Analyse im Bereich des Bruchfortschritts von Probe 2. Keine Zn-Belegung nachweisbar.

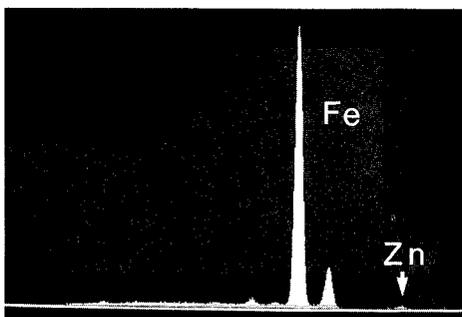


Abb. 15. RED-Analyse im Bereich des schmalen interkristallinen Anrisses von Probe 1. In Spuren nachweisbare Zn-Belegung.

Abb. 4 gezeigt, bis zu einer Tiefe von einigen μm eine deutlichere Zn-Belegung vorhanden.

Von den drei unterschiedlichen Kategorien wurden bei den Bruchuntersuchungen die zuletzt beschriebene am häufigsten, die beiden erstgenannten dagegen nur relativ selten festgestellt.

2.5 Zerstörungsfreie Magnetpulver-(MP-)Rißprüfungen

Nachdem aufgrund der Ergebnisse der REM-Untersuchungen ein hinreichender Grund für die Annahme bestand, daß die Anrißbildung in direktem zeitlichen Zusammenhang mit der Feuerverzinkung steht, wurden an zahlreichen Schrauben aus Lieferlosen, bei denen Sprödbrüche aufgetreten waren, MP-Rißprüfungen vorgenommen. Hier waren vor allem HT-verzinkte HV-Schrauben

der Abmessung M36 betroffen. Bei den Rißprüfungen zeigte sich, daß ein beachtlicher Prozentsatz sowohl aus Stahlbaukonstruktionen ausgebaute HV-Schrauben als auch noch nicht montierter feuerverzinkter HV-Schrauben aus Lagerbeständen Anrisse im Kopf/Schaft-Übergang und/oder im Gewindeauslauf aufwies.

Daraufhin wurde bei einer größeren Anzahl noch nicht montierter HV-Schrauben nach einer ersten MP-Rißprüfung ohne Befund ein Prüfkraftversuch gemäß DIN ISO 898 Teil 1 durchgeführt und anschließend die MP-Rißprüfung wiederholt. Nach der Vorbelastung durch den Prüfkraftversuch ergab sich auch hier bei zahlreichen Schrauben eine – meist jedoch nur sehr kleine – Rißanzeige im Kopf/Schaft-Übergang und/oder im Gewindeauslauf.

Ein weiteres interessantes Phänomen bestand darin, daß in mehreren Lieferlosen feuerverzinkter HV-Schrauben, die unmittelbar nach der Feuerverzinkung einer 100%igen MP-Rißprüfung unterzogen worden waren und einen negativen Befund zeigten, bei einer zweiten MP-Rißprüfung nach einer Lagerdauer von mehreren Tagen nach der Feuerverzinkung zahlreiche Schrauben mit – wiederum sehr kleinen – Anrissen gefunden wurden.

2.6 Metallografische Untersuchungen

Aus einer Reihe von Schrauben, bei denen in der MP-Rißprüfung Rißanzeigen im Kopf/Schaft-Übergang und/oder im Gewindeauslauf festgestellt worden waren, wurden Längsschliffe hergestellt und metallografische Untersuchungen durchgeführt. Darüber hinaus wurden auch einige Schliffe von gebrochenen Schrauben in die Untersuchung mit einbezogen.

Abb. 16 zeigt beispielhaft einen größeren, mehrfach verästelten Anriß (Primärriß) in einem Gewindegrund im Bereich des Gewindeauslaufs bei einer aus einer Stahlbau-

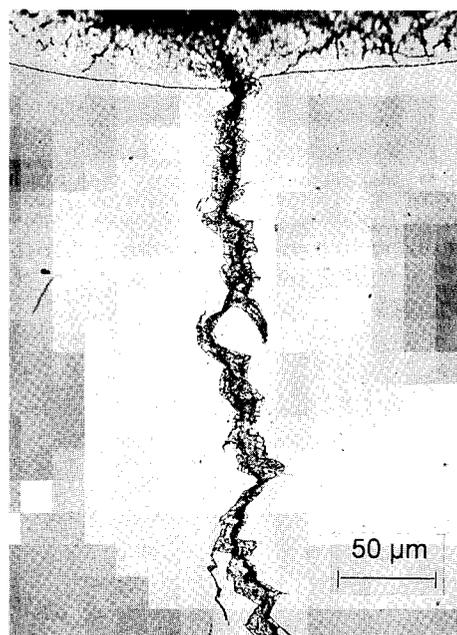


Abb. 16. Mehrfach verästelter interkristalliner Anriß (Primärriß) im Gewindeauslauf bei einer aus einer Stahlbaukonstruktion ausgebaute Schraube M36 (Probe 3). Deutlicher Zinkschichtaufbau auf den Rißflanken.

konstruktion ausgebauten HV-Schraube M36 (Probe 3), der jedoch nicht zum Bruch dieser Schraube geführt hat. Auf den Reißflanken ist jeweils ein deutlicher Zinkschichtaufbau zu erkennen. RED-Analysen an diesem Schliff im REM weisen nach, daß eine Zink-Belegung bis in die Reißspitze vorhanden ist. Hierzu zeigt *Abb. 17* eine Übersicht der Umgebung der Reißspitze und *Abb. 18* eine Ausschnittvergrößerung. Die RED-Analyse gemäß *Abb. 19* wurde auf einer der im gesamten Umfeld der Reißspitze sichtbaren Korngrenzen durchgeführt und dokumentiert, daß auch hier bereits eine Zn-Belegung vorliegt, während in unmittelbarer Nachbarschaft im Korninnern gemäß *Abb. 20* kein Zink nachweisbar ist.

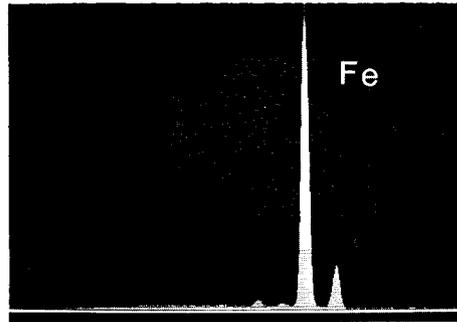


Abb. 20. RED-Analyse im Korninnern in unmittelbarer Nähe der Analysenstelle aus *Abb. 18*.

Bei anderen Primärrissen, wie in *Abb. 21*, konnte gezeigt werden, daß offensichtlich bei einer Reißöffnung während eines späten Stadiums des Feuerverzinkungsprozesses noch Zink in den Reiß eingedrungen ist. In der unmittelbaren Umgebung von Primärrissen sind gemäß *Abb. 22* häufig weitere kleinere interkristalline Anrisse (Sekundärrisse)

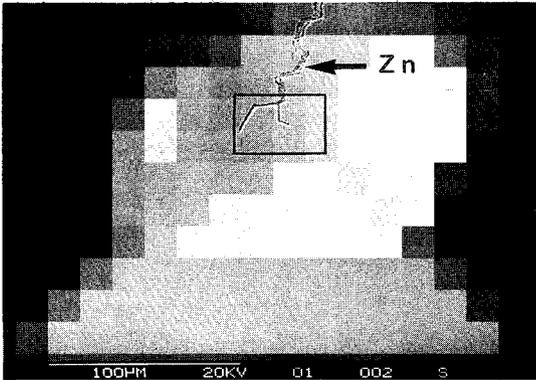


Abb. 17. Umgebung der Reißspitze von Probe 3. Deutlicher Zn-Nachweis bis zur Reißspitze.

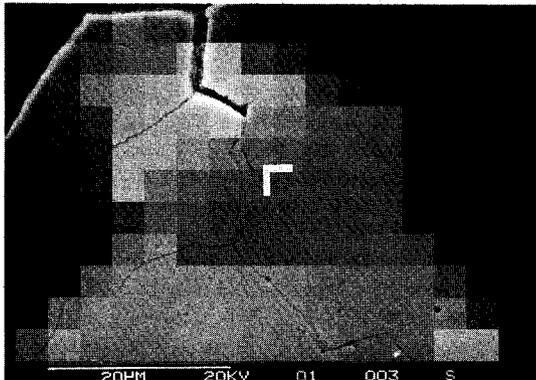


Abb. 18. Ausschnittvergrößerung aus *Abb. 17*. Umgebung der Reißspitze mit deutlich sichtbaren Korngrenzen.

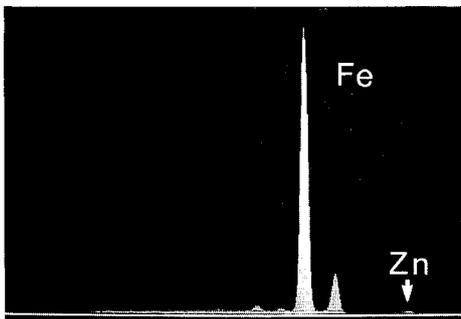


Abb. 19. RED-Analyse auf einer Korngrenze in der Umgebung der Reißspitze bei Probe 3 (s. Markierung in *Abb. 18*).

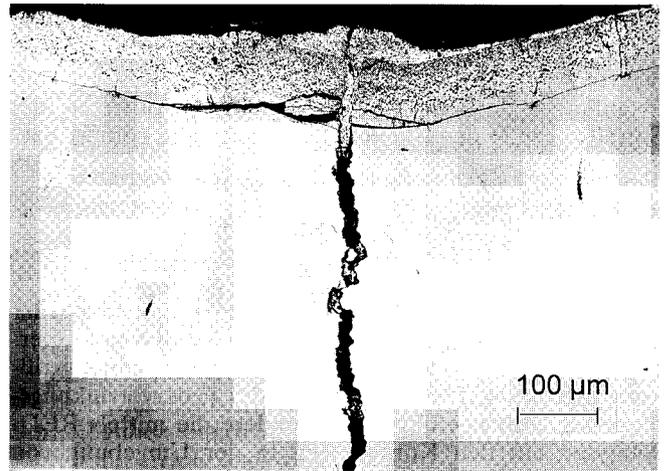


Abb. 21. Nach einer Reißöffnung in den interkristallinen Reiß eingedrungenes und erstarrtes Zink.

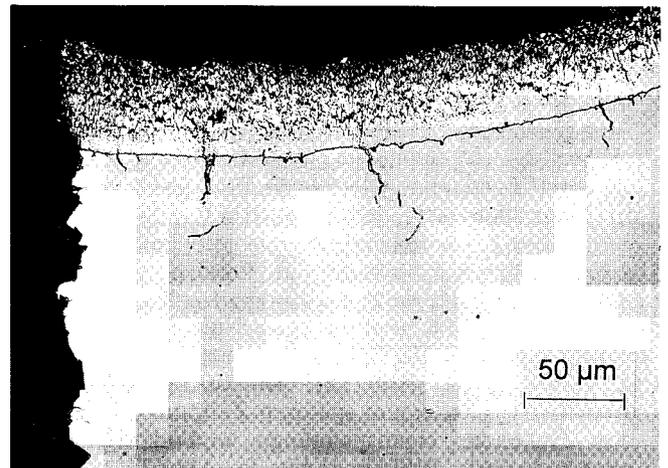


Abb. 22. Kleinere interkristalline, mit Zink gefüllte Anrisse (Sekundärrisse) in der Umgebung eines Primärrisses im Gewindeauslauf einer HV-Schraube M36.

vorhanden, die von der Stahloberfläche ausgehen und ebenfalls bis zu den Rißspitzen mit Zink gefüllt sind. Diese Risse setzen sich jedoch meist nicht in der darüber liegenden Zinkschicht fort.

In Prüfkraftversuchen aufgetretene Anrisse (s. Abschnitt 2.5) sind ebenfalls bis zu rd. 1 mm tief und verlaufen interkristallin. In solchen Anrissen kann meist nur mittels RED-Analysen, nicht jedoch lichtmikroskopisch, Zink nachgewiesen werden.

Bei einigen Schlifften wurde nach einem Anätzen im Bereich von schon vorhandenen Anrissen eine interkristalline Rißverlängerung beobachtet. Dies ist ein Hinweis auf eine bereits weiter ins Probeninnere fortgeschrittene Korngrenzenschädigung und auf das Vorhandensein von Zug-eigen-spannungen. Die Beobachtung steht in Einklang mit den bei den MP-Rißprüfungen gefundenen zeitverzögerten Anrissen nach einer Lagerdauer von mehreren Tagen im Anschluß an die Feuerverzinkung.

3 Schadensmechanismen

Aus dem Bruchbild mit den charakteristischen, scharf voneinander abgegrenzten Bruchflächenbereichen von Anriß und Bruchfortschritt wird deutlich, daß eine Überlagerung zweier unterschiedlicher und zeitlich getrennt ablaufender Schadensmechanismen zum Auftreten der Sprödbrüche in den Stahlbaukonstruktionen geführt hat.

3.1 Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase

Die interkristalline Anrißbildung im Randbereich der HV-Schrauben an den Kerbstellen im Kopf/Schaft-Übergang und im Gewindeauslauf wird auf eine Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase des Feuerverzinkungsprozesses zurückgeführt. Insbesondere die mittels RED-Analysen auf den Korngrenzen in der Umgebung von Rißspitzen gefundene Zn-Belegung ist ein eindeutiges Indiz für diesen Schadensmechanismus.

In Zusammenhang mit den Untersuchungsergebnissen aus den Abschnitten 2.4 und 2.6 können drei verschiedene Zeiträume der Anrißentstehung unterschieden werden:

- Stark mit Zink belegte Rißflanken (s. Abb. 12), teilweise mit deutlich erkennbarem Zinkschichtaufbau (s. Abb. 16), weisen auf eine frühe Rißentstehung in der Flüssigzinkphase hin.
- Eine schwächere, aber noch deutlich in RED-Analysen nachweisbare Zinkbelegung (s. Abb. 13) deutet auf eine spätere Rißentstehung noch in der Flüssigzinkphase hin. In Grenzfällen, in denen Zink noch in Randbereiche von geöffneten Rissen eingedrungen und dann erstarrt ist, erfolgte die Anrißbildung im Bereich geschädigter Korngrenzen außerhalb des Zinkbades.
- Bei Anrissen mit lichtmikroskopisch nicht mehr erkennbarer, jedoch in RED-Analysen noch nachweisbarer Zn-Belegung (s. Abb. 15) erfolgte die eigentliche Anrißbildung zu einem späteren Zeitpunkt außerhalb des Zinkbades eigenspannungs- und/oder lastspannungsinduziert. Rißkeime wie in Abb. 22 (s. auch Abb. 4) als Ausgangspunkte für größere Anrisse waren aber vermutlich auch hier bereits in der Flüssigzinkphase entstanden.

3.2 Spannungsrißkorrosion unter Betriebsbedingungen

Der gesamte Rißfortschrittsbereich aller untersuchten, zeitverzögert gebrochenen Proben weist deutliche Merkmale einer wasserstoffinduzierten Schädigung auf. Insbesondere aufgrund des flächenmäßig großen Anteils dieses Bereichs von oft 80–90% der gesamten Bruchfläche wird angenommen, daß nach der Montage eine von den interkristallinen Anrissen ausgegangene wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion zum Bruch der Schrauben geführt hat. Dieser Schadensmechanismus wird bei den hier vorliegenden Randbedingungen aus folgenden Gründen stark begünstigt:

- Die interkristallinen Anrisse mit scharfen Rißspitzen im Kopf/Schaft-Übergang und/oder im Gewindeauslauf sind Stellen mit extremer Kerbwirkung und damit Bereiche mit dreiachsigen Zugspannungszuständen hohen Mehrachsigkeitsgrades.
- Im Bereich der interkristallinen Anrisse liegt aufgrund der Korngrenzenbelegung mit Zink eine deutliche Korngrenzenschwächung vor.
- Die mit Zink belegten Korngrenzen stellen mit der sie umgebenden Werkstoffmatrix ein örtliches Korrosions-element dar.

In Anwesenheit eines wäßrigen Elektrolyten erfolgt an den Korngrenzen eine Zn-Korrosion, in deren Verlauf durch den anodischen Teilprozeß der Zn-Auflösung die Korngrenzen weiter geschwächt werden und durch den gleichzeitig ablaufenden kathodischen Teilprozeß Wasserstoff entladen wird. Da insbesondere durch die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit den Metallatomen die Kohäsionskraft der Korngrenzen deutlich herabgesetzt wird, ist ein überwiegend interkristalliner Bruchfortschritt hier stark begünstigt. Die vorliegenden großen Bruchflächenanteile mit den Merkmalen einer wasserstoffinduzierten Schädigung sind nur durch ein während der gesamten Bruchfortschrittsdauer ausreichendes Wasserstoffangebot an der Rißspitze und damit nur durch Korrosionswasserstoff erklärbar. Es wird kaum für möglich gehalten, daß ein fertigungsbedingtes Wasserstoffangebot z. B. bei Schrauben der Abmessung M36 bei Beizdauern von unter 5 min, die für die meisten der von den Schäden betroffenen HV-Schrauben eingehalten wurden, ein solches Rißfortschrittsverhalten hervorruft. Zusätzlich begünstigt der sich nach dem Beizen, Spülen und Fluxen üblicherweise anschließende Trocknungsvorgang von rd. 45–60 min bei Temperaturen bis 150 °C eine Wasserstoffeffusion. Es wird jedoch keinesfalls grundsätzlich ausgeschlossen, daß bei extremen Beizdauern (z. B. 30 min oder länger) und bei zusätzlich durch Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase vorgeschädigten Schrauben zeitverzögerte Sprödbrüche stark begünstigt werden können. Dies gilt insbesondere dann, wenn nach dem Feuerverzinkungsprozeß im Randbereich örtlich Zugeigen-spannungen vorliegen.

4 Schadensursache und bruchauslösender Mechanismus

Nach Auswertung der Untersuchungen kann zusammenfassend festgestellt werden:

- *Schadensursache* war bei allen untersuchten Brüchen eine interkristalline Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase.

sigzinkphase. Der hierdurch hervorgerufene Schädigungsgrad reicht von einer Korngrenzendiffusion von Zink an kritischen Kerbstellen im Randbereich mit eigenspannungs- und/oder lastspannungsinduzierter Rißbildung außerhalb des Zinkbads bis zu einer massiven Anrißbildung bereits im Zinkbad. Nach den vorliegenden Schadensuntersuchungen haben die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Werkstoffe, die Fertigungsvorgeschichte sowie die bei der Feuerverzinkung auftretenden Unterschiede bezüglich Vorbehandlung, Zinkbadzusammensetzung etc. hinsichtlich der Schadensauslösung keinen erkennbaren Einfluß.

- *Bruchauslösender Mechanismus* war eine von den interkristallinen Schädigungen oder Anrissen ausgehende wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion, die sich über einen Querschnittsanteil von bis zu 90% erstreckte.

Der als Schadensursache erkannte Mechanismus der Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase kann nur auftreten, wenn während des Feuerverzinkungsprozesses am Rand des Verzinkungsgutes Zugspannungen vorhanden sind. Die Entstehung von Randzugspannungen bei der Feuerverzinkung von Schrauben größerer Abmessungen ist in Analogie zu einem (umwandlungsfreien) Abschrecken von höheren Temperaturen – hier nur mit jeweils umgekehrten Vorzeichen – folgendermaßen vorstellbar:

- Beim plötzlichen Eintauchen von Schrauben in ein heißes Zinkbad entstehen, insbesondere bei größeren Abmessungen, im Randbereich infolge einer steilen Temperaturtransienten und behinderter Ausdehnung beträchtliche Wärmestauchungen. Die durch diesen Zwängungszustand hervorgerufenen Wärmedruckspannungen werden an konstruktiven Kerbstellen, wie sie der Kopf/Schaft-Übergang und der Gewindeauslauf darstellen, noch um ein Vielfaches erhöht.
- Je nach Zinkbadtemperatur (NT-Verzinkung: rd. 450–470 °C; HT-Verzinkung: rd. 530–560 °C) muß mit einem mehr oder weniger deutlichen Absinken des Elastizitätsmoduls, insbesondere aber der Warmstreckgrenze bzw. der Warmstauchgrenze gerechnet werden. Bei größeren Wärmedehnungsbeträgen kann es hierdurch an den kritischen Kerbstellen im Randbereich schon in einer sehr frühen Phase des Feuerverzinkungsprozesses zu einer Überschreitung der Warmstauchgrenze und damit zu teilplastischen Verformungen kommen.
- Durch die während der Tauchdauer ins Bauteilinnere fortschreitende Temperaturerhöhung erfolgt eine Wärmeausdehnung über dem gesamten Querschnitt. Dadurch werden die Wärmedruckspannungen am Rand abgebaut und können an den kritischen Kerbstellen unter dem zusätzlichen spannungserhöhenden Kerbwirkungseinfluß bis zum Temperaturausgleich in Zugspannungen übergehen, sofern bei der vorausgegangenen Druckverformung eine Plastifizierung stattgefunden hat.

Die Gefahr des Entstehens von Zugspannungen im Randbereich wird größer mit zunehmender Temperaturdifferenz zwischen Rand und Kern eines Bauteils (Einfluß der Probengröße), zunehmender Temperaturdifferenz zwischen Zinkbadtemperatur und Bauteiltemperatur (Einflüsse von Zinkbadtemperatur und Vorwärmtemperatur) sowie mit zunehmender Kerbwirkung (Einflüsse von Kopf/Schaft-Übergangsradius und Kerbschärfe des Gewindeauslaufs).

Da eine Entstehung von Randzugspannungen nur nach vorausgegangener überelastischer Randverformung möglich ist, kommt der Zinkbadtemperatur und ihrem Einfluß auf die Elastizitäts- und die Warmstauchgrenze eine besondere Bedeutung zu. Nur so ist es erklärbar, daß der Schadensmechanismus der Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase bisher ausschließlich bei der HT-Verzinkung, nicht aber bei der NT-Verzinkung beobachtet wurde.

5 Abhilfemaßnahmen

Ausgehend von dem nach den Schadensuntersuchungen der letzten Jahre vorliegenden Kenntnisstand wurden zur Vermeidung einer Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase bei der Feuerverzinkung von HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 folgende Abhilfemaßnahmen empfohlen:

- *Hochtemperaturverzinkung von HV-Schrauben nur zulässig bis zur Abmessung einschließlich M24.* Hierdurch kann, insbesondere bei den kleineren Abmessungen, der Vorteil dieser Verzinkungsart hinsichtlich des genaueren Einhaltens von Gewindetoleranzen auch weiterhin genutzt werden.
- *Normaltemperaturverzinkung von HV-Schrauben erforderlich ab der Abmessung einschließlich M27.* In diese Maßnahme wird die Abmessung M27 aus Sicherheitsgründen mit einbezogen, da aufgrund des hier dargestellten Kenntnisstandes nicht ausgeschlossen werden konnte, daß es bei der Hochtemperaturverzinkung dieser Abmessung bereits zu überelastischen Randverformungen kommt und damit eine Entstehung von Zugspannungen möglich ist. Anrisse infolge Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase wurden allerdings bei der Abmessung M27 bisher nicht beobachtet.

Diese Maßnahmen werden inzwischen von einigen HV-Schraubenherstellern in Deutschland seit mehr als zwei Jahren mit Erfolg angewendet.

6 Zusammenfassung

In Schadensuntersuchungen an HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 wurde herausgefunden, daß bei der Hochtemperaturverzinkung ab der Abmessung M30 an den kritischen Kerbstellen im Kopf/Schaft-Übergang und im Gewindeauslauf der Mechanismus der dehnungsinduzierten Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase auftreten kann. Derart vorgeschädigte Schrauben sind sprödbuchanfällig und besitzen insbesondere im Betrieb eine stark erhöhte Gefährdung gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrißkorrosion. Durch eine Normaltemperaturverzinkung der gefährdeten Schraubenabmessungen ab M27 können solche Sprödbüche sicher vermieden werden. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge macht eine Überprüfung und Neubewertung von bisher angewendeten Maßnahmen zur Vermeidung von Sprödbüchen an HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 zwingend erforderlich. Insbesondere müssen aus heutiger Sicht einige der in der Vergangenheit festgeschriebenen Maßnahmen zur Vermeidung wasserstoffinduzierter Sprödbüche relativiert werden.

Im 2. Teil dieses Beitrags wird über experimentelle und theoretische Untersuchungen zu dem hier vorgestellten Schadensmechanismus und den bei der Feuerverzinkung ablaufenden Vorgängen berichtet, die die bei den Schadensuntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse abrunden. Darüber hinaus wird ein mit HV-Schrauben-Herstellern, Feuerverzinkungsbetrieben und verschiedenen wissenschaftlichen Stellen abgestimmter Katalog von Fertigungsempfehlungen vorgestellt, durch dessen Anwendung beim Einsatz von HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 in Zukunft ein hohes Maß an Sicherheit gegenüber Sprödbrüchen gewährleistet ist.

Literatur

1. K. H. Kloos, W. Schneider, Untersuchungen zur Anwendbarkeit feuerverzinkter Schrauben der Festigkeitsklasse 12.9. VDI-Z 125 (1983) 19, 101-109.
2. K. H. Kloos, R. Landgrebe, W. Schneider, Untersuchungen zur Anwendbarkeit hochtemperaturverzinkter HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9. VDI-Z 128 (1986) 12, 98-108.
3. K. H. Kloos, B. Kaiser, W. Schneider, Hochtemperaturverzinkung von 12.9-Schrauben. Schlußbericht zum AIF-Forschungsvorhaben Nr. 6503/I; Institut für Werkstoffkunde, TH Darmstadt 1989.

4. R. Feix, G. Valtinat, Abwürguntersuchungen an hochtemperaturverzinkten hochfesten Schrauben der Festigkeitsklasse 12.9. Schlußbericht zum AIF-Forschungsvorhaben Nr. 6503/II; Institut für Stahlbau und Holzbau, TU Hamburg-Harburg 1989.
5. K. H. Kloos, W. Schneider, Hochtemperaturverzinkung von 12.9-Schrauben. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 21 (1990) 295-304.
6. H. E. Townsend Jr., Effects of Zinc Coatings on the Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Low-Alloy Steel. Metallurgical Transactions A, 6A (1990) 10, 967-970.
7. D. Horstmann, Untersuchungen über die Wasserstoffversprödung an hochfesten feuerverzinkten Schrauben. Vortrags- und Diskussionsveranstaltung des GAV, Stuttgart 1983. Berichtsband S. 83-110. Hrsg. Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V., Düsseldorf 1983.
8. K. H. Kloos, R. Landgrebe, H. Speckhardt, Untersuchungen zur wasserstoffinduzierten Ribbildung bei hochfesten Schrauben aus Vergütungsstählen. VDI-Z 127 (1985) 92-102.
9. F. Kunz, H. Thiemann, Beitrag zum verzögerten Bruch an hochfesten Schrauben. Draht 41 (1990) 10, 967-970.

Anschrift: Dipl.-Ing. St. Beyer, Dipl.-Ing. V. Dünkel, Institut für Werkstoffkunde der TH Darmstadt, und Dr.-Ing. R. Landgrebe, Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, Grafenstraße 2, 64283 Darmstadt.

[T 671]

Dehnungsinduzierte Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase bei der Hochtemperaturverzinkung von HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 mit großen Abmessungen

Teil 2*: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Schadensmechanismus und Konsequenzen für die Praxis

St. Beyer¹⁾, V. Dünkel²⁾, U. Hasselmann³⁾,
R. Landgrebe⁴⁾ und H. Speckhardt^{5)**}

1 Einleitung

Untersuchungen von Sprödbrüchen an hochfesten HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 ergaben, daß bei einer Hochtemperaturverzinkung solcher Schrauben oberhalb der Abmessung M27 an den kritischen Kerbstellen im Kopf/Schaft-Übergang und/oder im Gewindeauslauf in sehr schmalen Randbereichen eine dehnungsinduzierte Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase auftreten kann. Da derart vorgeschädigte Schrauben eine stark erhöhte Anfälligkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion besitzen, stellt die durch die Hochtemperaturverzinkung hervorgerufene interkristalline Anrißbildung die eigentliche Ursache der später im Betrieb entstandenen wasserstoffinduzierten Sprödbrüche dar. Hierüber wurde ausführlich im 1. Teil dieses Beitrags berichtet.

Das Auftreten dieses bislang nicht beachteten Schadensmechanismus bei der Feuerverzinkung macht eine neue Bewertung von bisher angewendeten Maßnahmen zur Vermeidung von Sprödbrüchen bei HV-Schrauben erforderlich, da bei solchen Maßnahmen in der Vergangenheit im wesentlichen eine Vermeidung wasserstoffinduzierter

Sprödbrüche als Folge einer fertigungsbedingten Wasserstoffaufnahme im Vordergrund stand.

Zur weiteren Schadensaufklärung wurden in Versuchen an HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 sowie an bauteilähnlichen Proben zunächst grundsätzliche Erkenntnisse zur Reproduzierbarkeit des bei der Feuerverzinkung auftretenden Schadensmechanismus gewonnen. Die Anwendung der Thermoelement-Meßtechnik gestattete hierbei eine Bestimmung von örtlichen Temperatur-Zeit-Verläufen in Proben unterschiedlicher Abmessungen während eines vollständigen Feuerverzinkungsprozesses. Auf der Grundlage dieser Meßreihen konnte der Ablauf des Schadensmechanismus nachvollzogen werden.

Durch die Anwendung eines numerischen Rechenmodells war für zylindrische Proben unter Einbeziehung der experimentellen Versuchsergebnisse und bei Variation relevanter Einflußparameter eine Ermittlung vollständiger Temperatur-Zeit-Verläufe und Temperaturgradienten sowie eine Bestimmung von Wärmedehnungen und Wärmespannungen an jeder Stelle eines Probenquerschnitts möglich. Die Versuche wurden ergänzt durch die Ermittlung mechanischer Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein wichtiges Ergebnis der gesamten Untersuchungen war schließlich ein in die Praxis umsetzbarer neuer Katalog mit Fertigungsempfehlungen zur Vermeidung von Sprödbrüchen bei HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9, der hier vorgestellt wird.

* Fortsetzung von Heft 4, 1994, S. 158–166.

** Auszugsweise Vorveröffentlichung der Darmstädter Dissertation (D17) von Uwe Hasselmann. Der Beitrag ist unserem leider allzu früh verstorbenen Kollegen Dr.-Ing. P. Burow gewidmet, der die Verfasser bei der Durchführung der thermodynamischen Berechnungen maßgeblich unterstützte.

- 1) Dipl.-Ing. Stefan Beyer, wissenschaftlicher Mitarbeiter des Deutschen Schraubenverbandes e.V. am Institut für Werkstoffkunde der TH Darmstadt.
- 2) Dipl.-Ing. Volker Dünkel, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der TH Darmstadt.
- 3) Dipl.-Ing. Uwe Hasselmann, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der TH Darmstadt.
- 4) Dr.-Ing. Rainer Landgrebe, Leiter der Abteilung Metalle an der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt der TH Darmstadt.
- 5) Prof. Dr.-Ing. Helmut Speckhardt, Leiter der Abteilung Oberflächentechnik am Institut für Werkstoffkunde der TH Darmstadt.

2 Kenntnisstand

2.1 Literaturübersicht

Der Mechanismus der flüssigmetallinduzierten interkristallinen Spannungsrißkorrosion von Bauteilen ist ein bereits seit einigen Jahrzehnten bekanntes Phänomen und war bis heute Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1–23]. Über Schadensfälle wurde insbesondere aus dem Bereich der Schmelztauchverzinkung berichtet. So traten interkristalline Anrisse beim Anfahren von Verzinkungs-

kesseln dort auf, wo während des Anfahrprozesses Zugspannungen herrschten [2, 3]. An anderen Stellen [1, 4–10] wurde das Auftreten interkristalliner Risse oder Brüche an Verzinkungsgut untersucht. In diesen Untersuchungen stehen die Einflüsse von chemischer Zusammensetzung des verwendeten Stahls, Zinkbadtemperatur, Verformung oder Vorverformung sowie die Beträge von Last- und/oder Eigenspannungen im Vordergrund.

Unter folgenden Voraussetzungen kann es bei Bauteilen zu einer interkristallinen Spannungsrißkorrosion in Flüssigmetallen kommen [10]:

- Die Schmelze oder deren Wirkbestandteil muß in dem festen Metall oder das letztere in der Schmelze löslich sein. Hierbei muß die Temperatur nicht notwendigerweise über dem Schmelzpunkt des angreifenden Mediums liegen.
- Das feste Metall muß unmittelbar mit der wenigstens teilweise flüssigen Legierung in Berührung kommen, d. h. es muß eine Benetzung durch die Schmelze stattfinden.
- Das mit der Schmelze benetzte Metall muß unter Zugspannung stehen. Bei Druckbeanspruchung treten keine Korngrenzenschädigungen auf.

Zugspannungen beim Feuerverzinken können nach [5, 8] entweder aufgrund einer vorangegangenen Fertigungsfolge des Verzinkungsguts in Form von Zug-Eigenspannungen bereits vor dem Verzinkungsprozeß vorhanden sein und/oder als Zug-Wärmespannungen infolge Dehnungsbehinderung erst im Verlaufe des Verzinkungsprozesses entstehen.

Während sich örtliche Zug-Eigenspannungen meist bei Abkühlungsvorgängen nach einer Warmverarbeitung (z. B. Walzen, Schmieden, Schweißen), bei einer Wärmebehandlung (z. B. Härten, Vergüten) oder bei einer Kaltumformung (z. B. Pressen, Ziehen) ausbilden, können örtlich hohe Zug-Wärmespannungen entstehen, wenn es beim (langsamen) Eintauchen von großen (z. B. geschweißten) Konstruktionen oder von Bauteilen mit großen Wanddickenunterschieden infolge des schroffen Temperaturanstiegs von Raumtemperatur oder Vorwärmtemperatur auf Zinkbadtemperatur zu ausgeprägten Dehnungsbehinderungen kommt.

Offenbar gibt es eine Beziehung zwischen der Höhe der Zugspannungen und der Beanspruchungsdauer bis zum Anriß oder bis zum Bruch [1, 2, 5, 8]. Als Grenzspannungen für das Auftreten von Spannungsrißkorrosion in Flüssigzink werden je nach Werkstoff und Versuchsbedingungen Werte zwischen 100 und 320 N/mm² genannt. Gemäß [3] sind bei hinreichend hohen Zugspannungen praktisch alle un- und niedriglegierten Stähle in Zinkschmelzen anfällig gegenüber Spannungsrißkorrosion.

Die Anfälligkeit von Kohlenstoffstählen gegenüber flüssigmetallinduzierter Spannungsrißkorrosion steigt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt [9] und zunehmender Zugfestigkeit des Grundwerkstoffs [14] an. Sie nimmt dagegen mit höherer Warmfestigkeit des Werkstoffs ab [1]. Nach Angaben in [8] verstärkt Nickel in Kohlenstoffstählen die Neigung zur Spannungsrißkorrosion, während sie durch höhere Chromgehalte erniedrigt wird. Gemäß [12] wird dem Reinheitsgrad der Zinkschmelze bei der Schmelztauchverzinkung ein Einfluß auf die Spannungsrißkorrosionsauslösung beigemessen. Hier bewirken insbesondere Zusätze von Antimon und Arsen [3] sowie Zinn und Kadmium [22] eine deutliche Erhöhung der Spannungsrißkorrosionsgefährdung.

Die bei einer flüssigmetallinduzierten Spannungsrißkorrosion an Brüchen stets beobachtete interkristalline Anrißbildung [1, 3, 8, 11, 12] wird mit einer Eindiffusion des Flüssigmetalls entlang der Korngrenzen und einer damit einhergehenden Herabsetzung der Kohäsionskräfte zwischen den Metallatomen erklärt [14, 16].

In mehreren Arbeiten [12, 14, 18] wird auf die Ähnlichkeit der Schadensbilder von flüssigmetallinduzierter und wasserstoffinduzierter Spannungsrißkorrosion hingewiesen.

Bisher wurde in keiner Arbeit ein Hinweis auf ein Auftreten des Mechanismus der flüssigmetallinduzierten Spannungsrißkorrosion – insbesondere bei der Feuerverzinkung – bei Schrauben oder ähnlich gestalteten zylindrischen gekerbten Bauteilen gefunden.

2.2 Eigene Untersuchungen

Die eigenen Untersuchungen zur flüssigmetallinduzierten Spannungsrißkorrosion an HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 gehen insbesondere auf die im 1. Teil dieses Beitrags beschriebenen Schadensfälle zurück. Die bei diesen Untersuchungen aufgetretene Problematik wird hier nochmals zusammengefaßt:

- Da von den durch Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase hervorgerufenen interkristallinen Randschädigungen unter Betriebsbedingungen – wie die Schadensuntersuchungen gezeigt haben – bevorzugt wasserstoffinduzierte Brüche ausgehen, wurde in der Vergangenheit vermutlich aufgrund des ähnlichen und daher leicht zu verwechselnden Schadensbildes meist auf einen wasserstoffinduzierten verzögerten Sprödbruch oder eine wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion als allein in Frage kommende schadenauslösende Bruchmechanismen geschlossen.
- Die Entstehung der Zugspannungen bei der Feuerverzinkung von zylindrischen gekerbten Bauteilen wie Schrauben größerer Abmessungen als Folge plastischer Druckverformungen ist verschieden von den in der Literatur (s. Abschnitt 2.1) beschriebenen Ursachen, wo Teile entweder örtlich bereits vor dem Feuerverzinken unter Zugspannungen stehen oder die Zugspannungen – z. B. infolge behinderter Wärmedehnungen – lokal unmittelbar als Zug-Wärmespannungen aufgebaut werden. Dieser Mechanismus wurde bislang nicht in Erwägung gezogen.

Zur Aufklärung dieser Problematik wurden Versuche und Berechnungen durchgeführt, auf die im folgenden eingegangen wird.

3 Versuche zur Reproduzierbarkeit des Schadensmechanismus

Zunächst wurden zwei unterschiedliche Versuchsreihen mit HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 durchgeführt, mit denen die Reproduzierbarkeit des Schadensmechanismus nachgewiesen werden sollte. Bei diesen Versuchen standen der Einfluß der Schraubenabmessung sowie der Einfluß des Verzinkungsverfahrens – Normaltemperaturverzinkung (nachfolgend NT-Verzinkung genannt) oder

Hochtemperaturverzinkung (nachfolgend HT-Verzinkung genannt) – im Vordergrund.

3.1 Einfluß von Abmessung und Verzinkungsverfahren

Die erste Versuchsreihe wurde gemäß *Tabelle 1* mit HV-Schrauben der Abmessungen M27, M36, M45 und M60 durchgeführt. Je drei Schrauben jeder Abmessung wurden ohne vorherige Vorwärmung NT- bzw. HT-verzinkt. Bei der HT-Verzinkung waren zusätzlich je vier Schrauben jeder Abmessung vor der Verzinkung auf eine Temperatur von $T_v = 150^\circ\text{C}$ vorgewärmt worden.

Die Abmessungen M45 und M60 wurden in die Versuche einbezogen, da zunächst nicht ausgeschlossen werden konnte, daß die bisher nur bei der HT-Verzinkung beobachtete Spannungsrißkorrosion bei größeren Abmessungen auch während einer NT-Verzinkung auftritt.

Die geringe Probenanzahl bei den Versuchen ließ allerdings keine statistisch gesicherte Aussage zu.

Unmittelbar nach der Feuerverzinkung erfolgte an allen Schrauben eine zerstörungsfreie Magnetpulver-Rißprüfung. Anschließend wurden die Schrauben in einem Prüfkraftversuch nach DIN ISO 898-1 belastet und nach der Entlastung nochmals rißgeprüft. Das Ergebnis der Rißprüfungen geht aus *Tabelle 1* hervor und kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Anrisse werden nur bei HT-verzinkten Schrauben registriert.
- Eine Vorwärmung hat offensichtlich keinen nennenswerten Einfluß auf den Schadenseintritt.
- Anrißorte sind die kritischen Kerbstellen im Kopf/Schaft-Übergang und im Gewindeauslauf.
- Bei der Abmessung M27 treten weder bei einer HT-Verzinkung noch bei einer NT-Verzinkung Anrisse auf.

3.2 Vorbehandlung

Um auszuschließen, daß es sich bei den interkristallinen Anrissen um eine Überlagerung einer wasserstoffinduzierten Schädigung oder gar um eine ausschließlich wasserstoffinduzierte Anrißbildung handeln könnte, wurde ein größeres Fertigungslos von HV-Schrauben M36 der Festigkeitsklasse 10.9 lediglich mechanisch gereinigt und unmittelbar im Anschluß daran HT-verzinkt. Auch hier wurden in einer anschließend durchgeführten Magnetpulver-Rißprüfung bei einem hohen Prozentsatz des Schraubenloses Anrisse an den kritischen Kerbstellen gefunden.

Mit beiden Versuchsreihen war somit eine Reproduzierbarkeit des Schadensmechanismus eindeutig nachgewiesen, wobei die Schadensmerkmale völlig mit denjenigen übereinstimmen, die bei den Schadensuntersuchungen im 1. Teil dieses Beitrags beschrieben wurden.

4 Örtliche Temperatur-Zeit-Verläufe beim Feuerverzinkungsprozeß

Zur Klärung der beim Feuerverzinken von Schrauben örtlich ablaufenden Vorgänge, die beim Zusammentreffen von kritischen Faktoren zur Auslösung einer dehnungsinduzierten Spannungsrißkorrosion führen können, waren zunächst folgende Aspekte von prinzipieller Bedeutung:

- Bisher sind keine Angaben darüber bekannt, ob bei der Feuerverzinkung von HV-Schrauben mit üblichen Tauchdauern von rd. 60–120 sec bei allen Abmessungen eine vollständige Durchwärmung auf Zinkbadtemperatur erfolgt.
- Die Wärmeübergangszahl α_{fl} zwischen Flüssigzink und Grundmetall (Verzinkungsgut) bestimmt maßgeblich den Temperatur-Zeit-Verlauf am Rand und im Werkstoffinnern während der Tauchdauer. Diese Wärmeübergangszahl liegt jedoch nicht vor.
- Die beim zügigen Eintauchen des Verzinkungsguts in die heiße Zinkschmelze örtlich entstehenden Wärmedehnungen und Wärmespannungen hängen neben der schon erwähnten Wärmeübergangszahl α_{fl} maßgeblich vom Oberfläche/Volumen-Verhältnis, der Probengröße, der Temperaturdifferenz zwischen Zinkbadtemperatur und Verzinkungsgut sowie von der Zinkbadtemperatur selbst ab. Zu keinem der genannten Einflüsse sind quantitative Angaben bekannt.

Auf der Grundlage der prinzipiellen Überlegungen und Erfordernisse und der charakteristischen Schadensmerkmale wurde das nachfolgend beschriebene Versuchsprogramm durchgeführt.

4.1 Experimentelle Untersuchungen

4.1.1 Probenmaterial

Zur Ermittlung von örtlichen Temperatur-Zeit-Verläufen während einer Feuerverzinkung wurden aus Stababschnitten einer Charge des Werkstoffs 42 CrMo 4 zunächst zylindrische Rohlinge abgelängt und für Schrauben der Abmessung M36 Rohlinge mit angestauchtem Kopf hergestellt. Diese wurden zusammen in einer üblichen Wärme-

Tabelle 1. Ergebnisse von Magnetpulver-Rißprüfungen an HT- und NT-verzinkten HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 (X von Y geprüften Teilen mit Anriß)

| Feuerverzinkungsvariante | Abmessung M27 | M36 | M45 | M60 |
|--|------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| | | HT-Verzinkung ohne Vorwärmung | ohne Befund | 2 von 3 im Kopf/Schaft-Übergang |
| HT-Verzinkung mit Vorwärmung ($T_v = 150^\circ\text{C}$) | ohne Befund | 2 von 4 im Kopf/Schaft-Übergang | 2 von 4 im Gewindeauslauf | ohne Befund |
| NT-Verzinkung ohne Vorwärmung | ohne Befund | ohne Befund | ohne Befund | ohne Befund |

behandlung auf eine Zugfestigkeit im oberen Drittel der Festigkeitsklasse 10.9 gemäß DIN ISO 898-1 vergütet. Nach einer Überprüfung der Durchvergütung mittels Härtemessungen an einem Querschliff wurden anschließend aus diesen Rohlingen gemäß Abb. 1 bauteilähnliche Proben mit drei Probenformen und jeweils drei Abmessungen hergestellt. Mit den ungekerbten Proben (Probenform u) wurde der Schraubenschaft, mit den gekerbten Proben (Probenform k) der Gewindeauslauf als Einzelkerbe und mit den abgesetzten Proben (Probenform a) der Schraubenkopf mit Kopf/Schaft-Übergang nachgebildet. Bei der Dimensionierung der drei Probenformen mit den Durchmessern 16, 24 und 36 mm wurden entsprechende Schraubenabmessungen M16, M24 und M36 mit den Maßen für Schaft (Durchmesser d), Gewinde (Kerndurchmesser d_3 , Radius am Gewindegrund R) und Kopf (Schlüsselweite s, Kopfhöhe k, Kopf/Schaft-Übergangsradius r) zugrundegelegt.

Mit den drei ausgewählten Durchmessern wurde in den Versuchen der Übergang von hinsichtlich einer Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase unkritischen Abmessungen (M16) zu kritischen Abmessungen (M36) nachvollzogen.

Die zur Aufnahme in einer Probenhalterung vorgesehenen Enden der Proben wurden nach Abb. 1 jeweils identisch gefertigt. Ferner zeigt Abb. 1 beispielhaft Bohrungen,

| Form | a | | | k | | u |
|---------------|----|----|-----|-------|------|----|
| Geometrie | | | | | | |
| Parameter | s | k | r | d_3 | R | d |
| Maße in mm | 27 | 10 | 1,2 | 13,55 | 0,25 | 16 |
| | 41 | 15 | 1,5 | 20,32 | 0,40 | 24 |
| | 60 | 23 | 2,0 | 31,09 | 0,60 | 36 |

Abb. 1. Bauteilähnliche Proben zur Ermittlung von Temperatur-Zeit-Verläufen bei der Feuerverzinkung. Probenformen und Probenabmessungen

die zur Aufnahme von Thermoelementen an jeweils drei unterschiedlichen Orten des betreffenden Querschnitts eingebracht wurden.

4.1.2 Versuchsdurchführung

Die Feuerverzinkung der Proben erfolgte nach einer üblichen Vorbehandlung (Beizen in Salzsäure, Spülen, Fluxen, Trocknen) in einer Laborschmelze mittels der in Abb. 2 schematisch dargestellten Anlage. In zwei kompletten Versuchsreihen (NT-Verzinkung bei rd. 470°C und HT-Verzinkung bei rd. 560°C) wurden je Probenform und Probenabmessung je zwei Versuche durchgeführt. Für ausgewählte Parameter wurde zusätzlich der Einfluß der Vorwärmtemperatur T_v (T_{v1} = Raumtempertur; T_{v2} = 150°C) untersucht.

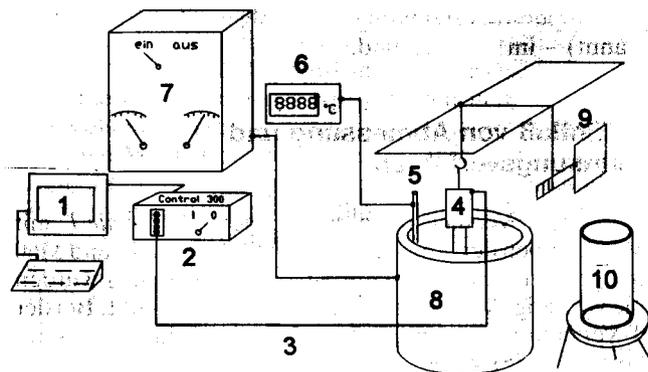


Abb. 2. Aufbau der verwendeten Versuchsanlage zur Feuerverzinkung bauteilähnlicher Proben und zur Ermittlung von Temperatur-Zeit-Verläufen

- 1 PC zur Verarbeitung und Ausgabe der Meßergebnisse
- 2 Meßwerterfassungsanlage und Meßverstärker
- 3 Ausgleichsleitungen der Thermolemente
- 4 Probenhalterung mit Probe und Thermoelementen
- 5 Kontrollthermoelement
- 6 Zinkbad-Temperaturanzeige
- 7 Temperaturregeleinrichtung
- 8 Zinkbehälter mit elektrischer Heizung
- 9 Getriebe mit elektrischem Antrieb
- 10 Wasserbad mit elektrischer Heizung

Der zeitliche Ablauf eines Verzinkungszyklus wurde wie folgt festgelegt (s. auch Abb. 2):

- zügiges Eintauchen der Proben mittels einer speziellen Probenhalterung (4) in das Zinkbad (8)
- Verweildauer im Zinkbad 120 sec
- Herausziehen aus dem Zinkbad
- Verweildauer an ruhender Luft 60 sec
- Abschrecken in einem Wasserbad (10) mit einer Temperatur von rd. 40°C
- Verweildauer im Wasserbad 60 sec.

Die Temperatur des über eine Regeleinrichtung (7) beheizten Zinkbades wurde kontinuierlich über ein gesondertes Thermolement (5) überwacht. Die von den jeweils drei in den Proben applizierten Thermolementen registrierten Thermospannungen wurden über Ausgleichsleitungen (3) an eine Meßwerterfassungsanlage (2) weitergeleitet, direkt von einem PC-Programm weiterverarbeitet und für jeden Versuch unmittelbar als Temperatur-Zeit-Diagramm ausgegeben.

4.1.3 Versuchsergebnisse

Abb. 3 zeigt beispielhaft die an zwei nicht vorgewärmten HT-verzinkten ungekerbten Proben der Durchmesser 16 mm (Abb. 3 a) und 36 mm (Abb. 3 b) ermittelten Temperatur-Zeit-Verläufe. Hierbei entspricht der Temperaturverlauf 1 jeweils der Aufzeichnung des in Randnähe und der Temperaturverlauf 3 jeweils der Aufzeichnung des in Probenmitte applizierten Thermolements. Aus dem Bild können folgende Sachverhalte abgeleitet werden:

- Beim Probendurchmesser $d = 16$ mm wird bereits nach rd. 20 sec, beim Probendurchmesser $d = 36$ mm nach rd. 50 sec ein Temperaturausgleich zwischen Rand und Kern erreicht. Somit findet bei den üblichen Abmessungen für HV-Schrauben (M12 bis M36) und üblichen Tauchdauern (rd. 60 bis 120 sec) eine völlige Durchwärmung bis auf Zinkbadtemperatur statt.

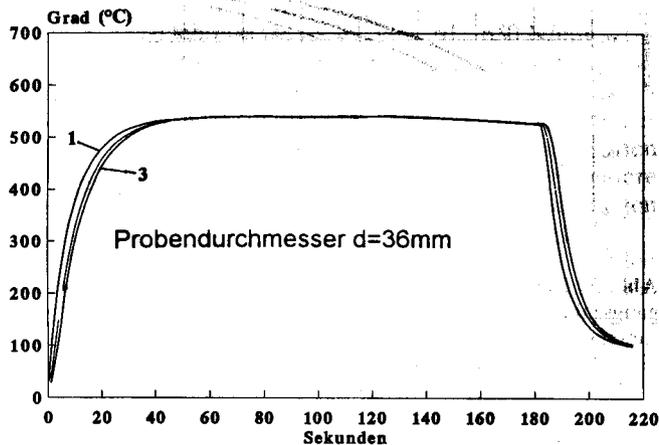
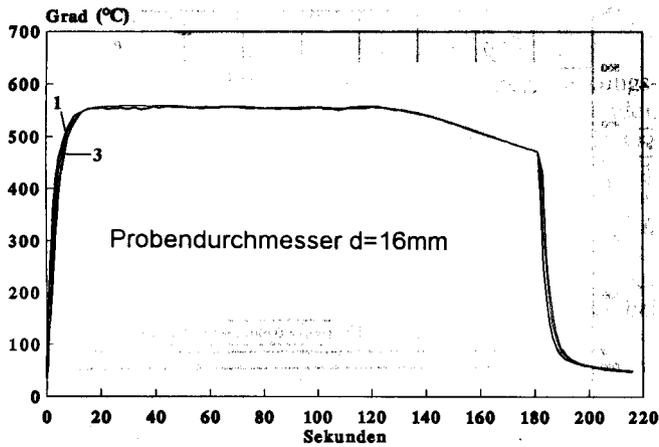


Abb. 3. Temperatur-Zeit-Verläufe im Querschnitt ungekerbter Proben bei einem vollständigen Zyklus einer HT-Verzinkung ohne Vorwärmung; a) Probendurchmesser $d = 16 \text{ mm}$, b) Probendurchmesser $d = 36 \text{ mm}$
 1: Temperatur-Zeit-Verlauf in Randnähe
 3: Temperatur-Zeit-Verlauf in Probenmitte

- Während der Verweildauer an ruhender Luft kühlt die kleine Probe relativ schnell, die große Probe dagegen nur allmählich ab. Dies wirkt sich bei der nachfolgenden Wasserabschreckung auf die Abschreckintensität aus.
- Ein Vergleich der Aufheizgeschwindigkeit beim Eintauchen in das Zinkbad und der Abkühlgeschwindigkeiten beim Abschrecken in Wasser (Steigung der jeweiligen Temperatur-Zeit-Kurven) ergibt annähernd gleiche Werte. Dies bedeutet, daß für beide Vorgänge offenbar auch annähernd gleiche Wärmeübergangszahlen vorliegen.

Für die weiteren Untersuchungen wurden zunächst alle an ungekerbten Proben ermittelten Temperatur-Zeit-Verläufe ausgewertet. Parallel hierzu wurde ein Rechenmodell entwickelt, mit dem solche Verläufe für zylindrische Proben unter variablen Randbedingungen berechnet werden konnten. Ziel dieser Vorgehensweise war eine Anpassung des Rechenmodells an die jeweils vorhandenen experimentellen sowie probenspezifischen Randbedingungen und somit die Schaffung eines universellen Rechenprogramms, mit dem später Temperatur-Zeit-Verläufe an beliebigen Stellen des Probenquerschnitts bestimmt werden konnten.

4.2 Berechnungen

4.2.1 Auswahl eines geeigneten Rechenverfahrens

Zur Ermittlung des inneren Temperaturfeldes der Proben wurde ein numerisches Rechenverfahren benutzt. Bei einem solchen Verfahren wird die Fouriersche Wärmeleitungsgleichung zu einer Differenzgleichung diskretisiert, indem die Differentialquotienten $\partial\theta/\partial t$ und $\partial\theta/\partial r$ durch die Differenzenquotienten $\Delta\theta/\Delta t$ bzw. $\Delta\theta/\Delta r$ ersetzt werden [24]. Damit kann aus einer beliebigen Temperaturverteilung eines Körpers zu einem Zeitpunkt $t = k\Delta t$ die neue Temperaturverteilung zum Zeitpunkt $t' = (k + 1)\Delta t$ ermittelt werden. Die temperaturabhängigen Stoffwerte [25–27] (Wärmeleitfähigkeit λ , spezifische Wärmekapazität c_p , mittlerer linearer Wärmeausdehnungskoeffizient α und Elastizitätsmodul E), die nach [25] für den in den Versuchen verwendeten Stahl der Sorte 42 CrMo 4 in Abhängigkeit von der Temperatur bis 600°C berechnet wurden und in *Abb. 4* dargestellt sind, werden dann für jeden Zeitschritt und an jedem Ort als Funktion der aktuellen Temperatur ermittelt und für den nächsten Zeitschritt eingesetzt. Somit erhält man nach einem Rechengang eine „Temperaturmatrix“, die die Temperatur auf der Zylinderfläche mit dem Radius $j\Delta r$ zu jedem Zeitpunkt $k\Delta t$ enthält.

Für die Lösung der vorliegenden Problematik wurde unter verschiedenen prinzipiell anwendbaren numerischen Rechenverfahren [24, 28] das CRANK-NICHOLSON-Verfahren [29] als implizites zentrales Differenzenverfahren ausgewählt, weil es für die hier erforderlichen Zeit- und Ortschaftweiten eine hinreichend gute Stabilität und Genauigkeit aufweist.

4.2.2 Berechnungsergebnisse

Zunächst wurden mit Hilfe der an den ungekerbten Proben in den Verzinkungsversuchen ermittelten Temperatur-Zeit-Verläufe Wärmeübergangskoeffizienten α_{ij} zwischen flüssigem Zink und Stahl bestimmt und diese mit dem Rechenprogramm optimiert. Danach ergab sich für die NT-Verzinkung eine Wärmeübergangszahl von $\alpha_{ij} \approx 4500 \text{ W/m}^2\text{K}$ und für die HT-Verzinkung eine Wärmeübergangszahl von $\alpha_{ij} \approx 7250 \text{ W/m}^2\text{K}$. Der niedrigere Wert für die NT-Verzinkung wird damit begründet, daß beim Eintauchen der Teile in das Zinkbad aufgrund der relativ kleinen Differenz zwischen Zinkbadtemperatur (rd. 470°C) und der Schmelztemperatur von Zink (rd. 420°C) und dem großen zu erwärmenden Probenvolumen bei allen Versuchen ein kurzzeitiges Unterschreiten der Schmelztemperatur an den Probenoberflächen registriert wurde. Dies äußert sich – bedingt durch die freigesetzte Erstarrungs- und die wieder aufzubringende Schmelzenergie – als „Knick“ im Temperatur-Zeit-Verlauf (Pfeil in *Abb. 5*). Ein solches Verhalten wurde bei der HT-Verzinkung nicht beobachtet (*Abb. 6*).

Die in den *Abb. 5* und *6* gegenübergestellten experimentell ermittelten und mit der jeweils optimierten Wärmeübergangszahl rechnerisch ermittelten Temperatur-Zeit-Verläufe verdeutlichen, daß mit dem Rechenverfahren eine sehr gute Reproduzierbarkeit der experimentell ermittelten Ergebnisse möglich ist.

Auf dieser Grundlage lassen sich für ungekerbte Proben an beliebigen Stellen eines Querschnitts – insbesondere

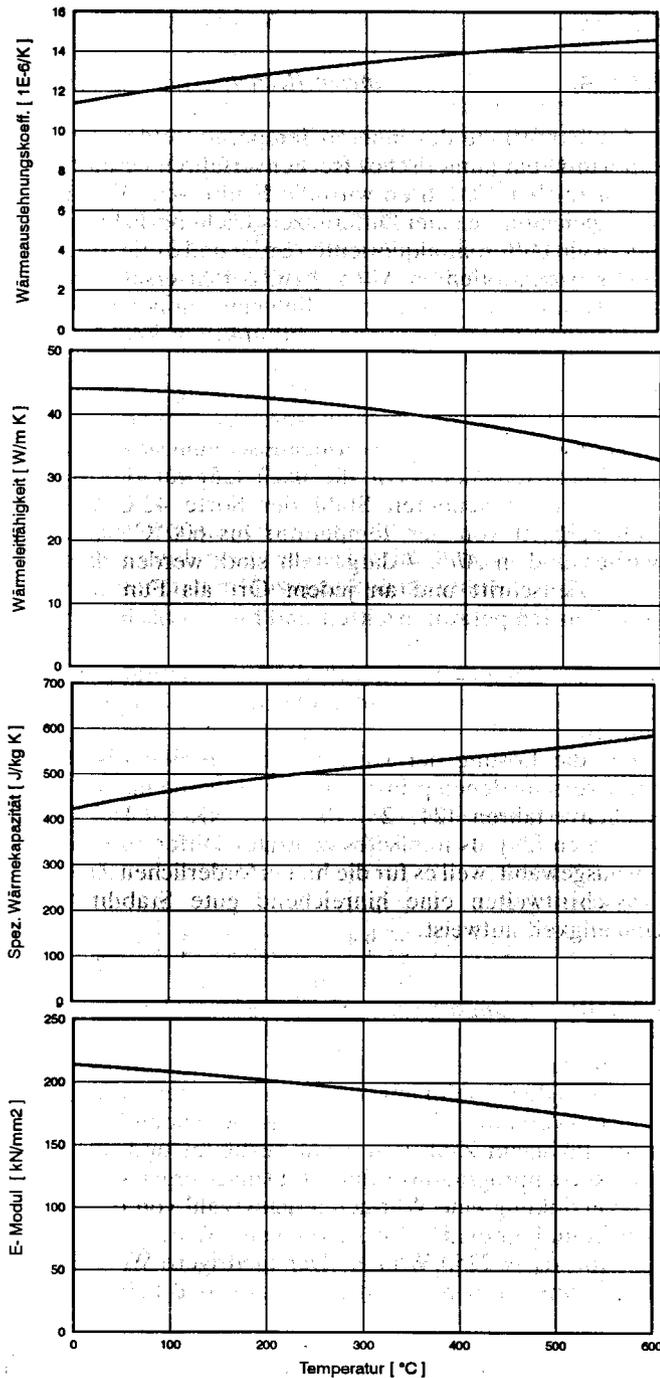


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit wichtiger Stoffwerte im Bereich von Raumtemperatur bis 600 °C für den niedriglegierten Stahl 42 CrMo 4 (errechnet mit Angaben aus [24]); a) Wärmeausdehnungskoeffizient α , b) Wärmeleitfähigkeit λ , c) spezifische Wärmekapazität c_p , d) Elastizitätsmodul E

auch am Rand – und für alle in der Praxis möglichen Einflußparameter wie Abmessung, Vorwärmtemperatur, Zinkbadtemperatur, veränderte Wärmeübergangskoeffizienten usw. entsprechende Temperatur-Zeit-Verläufe errechnen, darstellen und miteinander vergleichen.

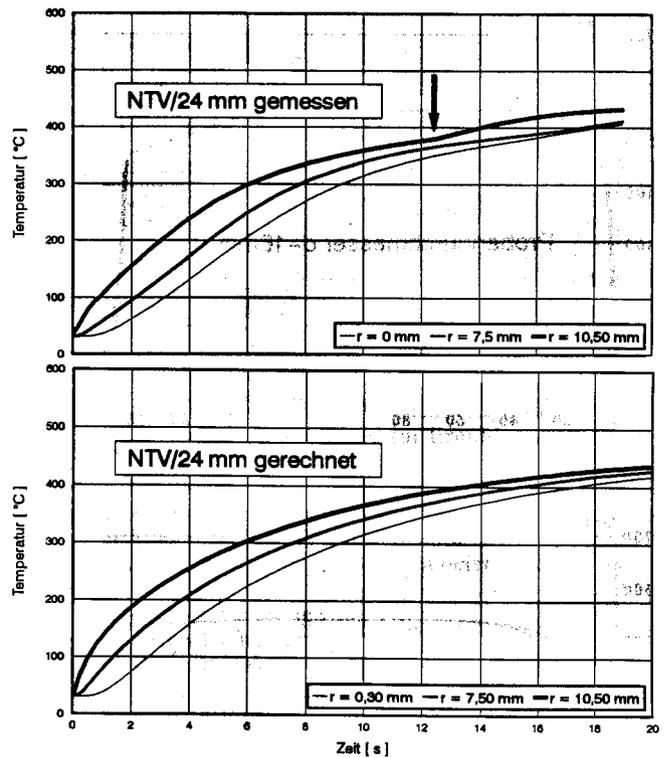


Abb. 5. Experimentell ermittelter und mit einer Wärmeübergangszahl $\alpha_0 = 4500 \text{ W/m}^2\text{K}$ berechneter Temperatur-Zeit-Verlauf für eine ungekerbte Probe mit einem Durchmesser $d = 24$ mm bei einer NT-Verzinkung mit rd. 470 °C ohne Vorwärmung

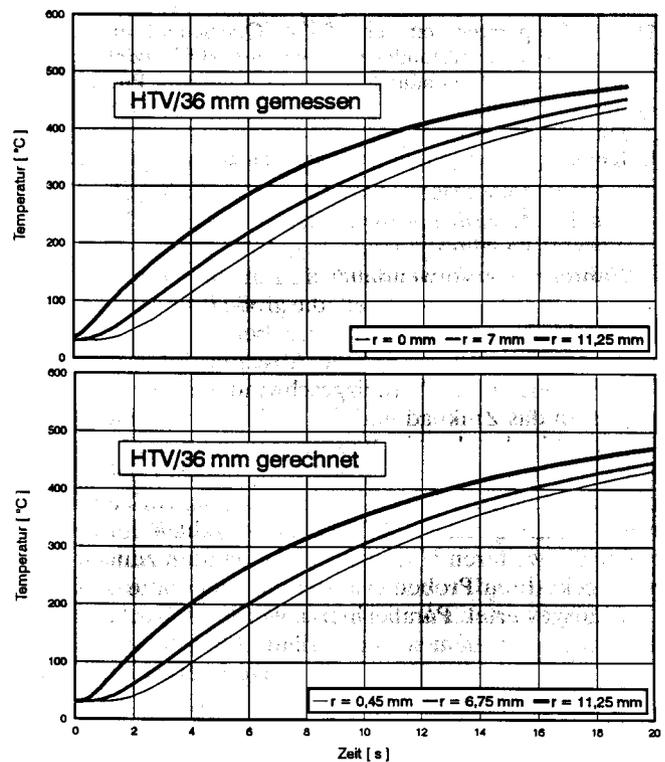


Abb. 6. Experimentell ermittelter und mit einer Wärmeübergangszahl $\alpha_0 = 7250 \text{ W/m}^2\text{K}$ berechneter Temperatur-Zeit-Verlauf für eine ungekerbte Probe mit einem Durchmesser $d = 36$ mm bei einer HT-Verzinkung mit rd. 560 °C ohne Vorwärmung

5 Warmzugversuche

Zur Beurteilung der im Verlauf eines Feuerverzinkungsprozesses in einem Probenquerschnitt örtlich ablaufenden Verformungsvorgänge wurden die mechanischen Eigenschaften des verwendeten Werkstoffs zwischen Raumtemperatur und rd. 600 °C in Warmzugversuchen ermittelt und die Verläufe von 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$, Zugfestigkeit R_m und Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Abb. 7 zeigt hierzu Ausschnitte aus vier Spannungs-Dehnungs-Schaubildern von Zugversuchen bei Raumtemperatur, 300 °C, 450 °C (entsprechend einer Zinkbadtemperatur für eine NT-Verzinkung) und 550 °C (entsprechend einer Zinkbadtemperatur für eine HT-Verzinkung). Aus Abb. 7 gehen folgende Ergebnisse hervor:

- Der E-Modul (Steigung der Kurven im elastischen Bereich) nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab.
- Die 0,2%-Dehngrenze geht von rd. 630 N/mm² bei 450 °C (NT-Verzinkung) auf Werte von rd. 450 N/mm² bei 550 °C (HT-Verzinkung) zurück.
- Mit zunehmender Temperatur erfolgt ein Abknicken der Kurven vom elastischen in den elastisch-plastischen Bereich bei immer kleineren Spannungen. Insbesondere bei 550 °C finden erste überelastische Verformungen bereits bei Spannungen von rd. 250 N/mm² statt.

Die Ergebnisse zeigen, daß für die hier anzustellenden Untersuchungen weniger die in der Praxis gebräuchlichen Werte der 0,2%-Dehngrenze, sondern vielmehr die Beanspruchungen maßgebend sind, bei denen erstmals meßbare überelastische Verformungen stattfinden. So ist beispielsweise bei einer HT-Verzinkung im Falle einer örtlich behinderten Wärmedehnung nach Abb. 7 bereits ab 0,25% Gesamtdehnung mit teilplastischen Verformungen zu rechnen.

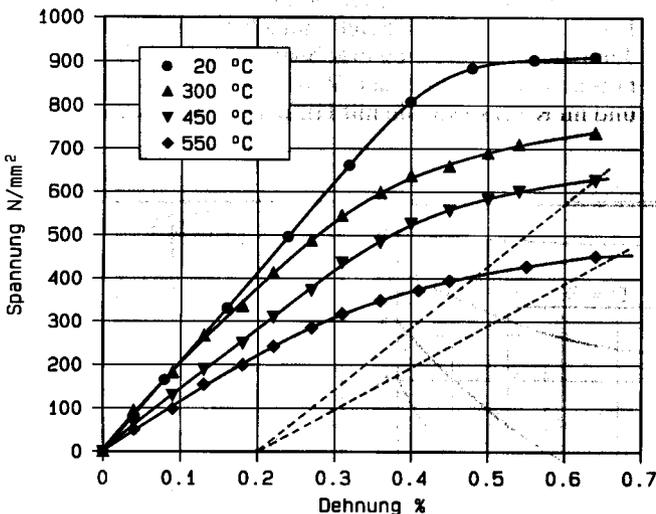


Abb. 7. Ausschnitte aus Spannungs-Dehnungs-Schaubildern von Zugversuchen bei Raumtemperatur (20°C), 300°C, 450°C und 550°C mit jeweils eingezeichneter 0,2%-Dehngrenze

6 Wärmedehnungen und Wärmespannungen

6.1 Rechenverfahren

In das in Abschnitt 4.2.1 beschriebene numerische Rechenmodell für ungekerbte Proben wurde zusätzlich ein Ansatz zur Berechnung von Wärmedehnungen und Wärmespannungen am Rand und an jedem beliebigen Ort innerhalb eines ausgewählten Probenquerschnitts mit ausreichendem Abstand zu den Stirnseiten eingearbeitet. In diesem Rechenansatz wurde jedoch vereinfachend nur die jeweilige Längskomponente berücksichtigt. Die mit dieser Vereinfachung berechneten Längsspannungen sind niedriger als die sich unter Berücksichtigung des real vorliegenden Spannungszustands ergebenden Werte.

6.2 Ergebnisse

Für die HT-Verzinkung und die NT-Verzinkung wurden mit Hilfe des Rechenmodells für alle ausgewählten Versuchsparameter und Einflußgrößen die jeweiligen Verläufe der auftretenden Temperaturdifferenzen zwischen Rand und Kern sowie die daraus resultierenden Längsspannungen am Rand und im Kern in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Darüber hinaus wurden jeweils auch die Verläufe der Temperaturgradienten als Funktion der Ortskoordinate r/R (R = Probenradius) in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt.

In den Abb. 8 und 9 sind diese Verläufe am Beispiel einer HT-Verzinkung ohne Vorwärmung und in den Abb. 10 und 11 am Beispiel einer NT-Verzinkung ohne Vorwärmung jeweils für alle drei Probenabmessungen gegenübergestellt. Aus den Bildern lassen sich zunächst folgende grundsätzliche Sachverhalte ableiten:

- Mit zunehmender Probengröße nimmt die maximale Temperaturdifferenz zwischen Rand und Kern zu, und der Zeitpunkt des Auftretens der maximalen Temperaturdifferenz verschiebt sich zu späteren Zeiten. Dasselbe gilt in analoger Weise für die Wärmespannungen, wobei zu beachten ist, daß das jeweilige Maximum der Wärmedruckspannungen am Rand vor der maximalen Temperaturdifferenz und das Maximum der jeweiligen Wärmeszugspannungen im Kern nach der maximalen Temperaturdifferenz auftritt.

- Die maximalen Wärmespannungen am Rand nach dem Eintauchen in das Zinkbad treten zwischen rd. 0,7 sec (HT-Verzinkung einer Probe mit $d = 16$ mm) und rd. 3 sec (NT-Verzinkung einer Probe mit $d = 36$ mm) und damit relativ früh auf.

Die für die weiteren Betrachtungen bedeutenden Unterschiede zwischen einer HT-Verzinkung und einer NT-Verzinkung werden anhand der Abb. 8 bis 11 am Beispiel von Proben mit dem Durchmesser $d = 36$ mm zusammengefaßt, können jedoch analog auf die übrigen Probenabmessungen übertragen werden:

- Die bei der HT-Verzinkung wesentlich größeren Temperaturdifferenzen zwischen Rand und Kern bewirken auch wesentlich höhere Wärmespannungen. So wurden für eine HT-Verzinkung einer Probe mit $d = 36$ mm Wärmespannungen in einer Größenordnung von bis zu rd. 400 N/mm² und für eine NT-Verzinkung Wärmespannungen in einer Größenordnung von bis zu rd. 250 N/mm² berechnet (Abb. 8 und 10).

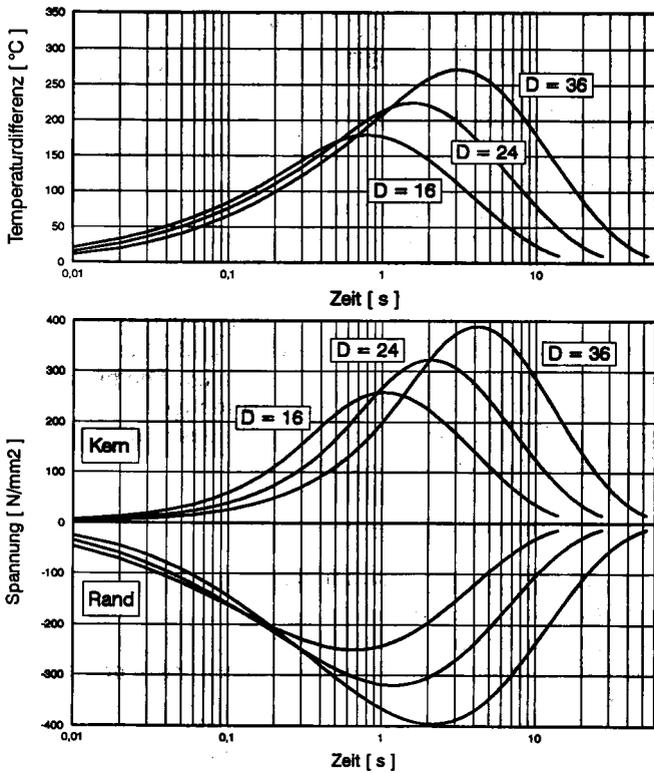


Abb. 8. Temperaturdifferenzen zwischen Rand und Kern bei zylindrischen Proben mit 16, 24 und 36 mm Durchmesser sowie am Rand und im Kern auftretende Längsspannungen bei einer HT-Verzinkung mit rd. 560°C ohne Vorwärmung

– Ein vergleichender Blick auf die Temperaturgradienten (Abb. 9 und 11) zeigt, daß für die HT-Verzinkung bei Erreichen des Wärmespannungsmaximums am Rand nach rd. 2,2 sec dort eine Temperatur von rd. 320°C errechnet wird. Da aufgrund der rasch weiter zunehmenden Temperatur am Rand die Warmstauchgrenze stärker abnimmt als die Wärmedruckspannung, liegt das kritische Zeitintervall, in dem erstmals meßbare überelastische Verformungen auftreten können, nach dem Wärme-

druckspannungsmaximum. Eine analoge Betrachtung für die NT-Verzinkung ergibt wesentlich unkritischere Verhältnisse und läßt den Schluß zu, daß hier nicht mit überelastischen Verformungen zu rechnen ist.

– Die Temperaturgradienten im Randbereich sind bei einer HT-Verzinkung aufgrund der höheren Zinkbadtemperatur und der damit verbundenen größeren Temperaturdifferenz zwischen Zinkbadtemperatur und Bauteiltemperatur wesentlich steiler als bei einer NT-Verzinkung. Wie Rechnungen gezeigt haben, gilt dies selbst dann noch, wenn bei einer HT-Verzinkung eine Vorwärmung auf $T_v = 150^\circ\text{C}$ zur Reduzierung der Temperaturdifferenz berücksichtigt wird. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Höhe der Zinkbadtemperatur einen größeren Einfluß auf den Betrag der Wärmespannungen und die Steilheit des Temperaturgradienten hat als die Temperaturdifferenz zwischen Zinkbadtemperatur und Bauteiltemperatur.

Diese Betrachtungen gelten zunächst nur für ungekerbte Proben. An Kerbstellen wie dem Gewindeauslauf und dem Kopf/Schaft-Übergang bei einer Schraube liegt einerseits eine ungleichmäßige Wärmestromdichte vor; andererseits erfahren Wärmedehnungen an solchen Zwängungsstellen – ähnlich wie bei mechanischer Belastung – kerbwirkungsbedingte Dehnungsüberhöhungen.

In einer abschließenden Betrachtung soll am Beispiel einer Schraube M36 – ausgehend von den Berechnungen an ungekerbten Proben mit einem Durchmesser von $d = 36\text{ mm}$ – das Entstehen von Randzugspannungen an den kritischen Kerbstellen bei einer HT-Verzinkung schematisch veranschaulicht werden. Abb. 12 zeigt hierzu die einzelnen Schritte:

– Im oberen Teilbild wurden die mit Hilfe der experimentellen Untersuchungen errechneten Temperaturverläufe für Rand (T_{Rand}) und Kern (T_{Kern}) und der zugehörige Verlauf der Temperaturdifferenzen zwischen Rand und Kern ($T_{\text{R}} - T_{\text{K}}$) mit einem Maximum bei rd. 3 sec (s. auch Abb. 8) aufgetragen.

– Das untere Teilbild zeigt zunächst die sich aus den Temperaturdifferenzen ergebenden und aus Abb. 8 entnommenen Verläufe der Wärmespannungen am Rand und im Kern sowie die mit Hilfe der Temperaturgradienten-

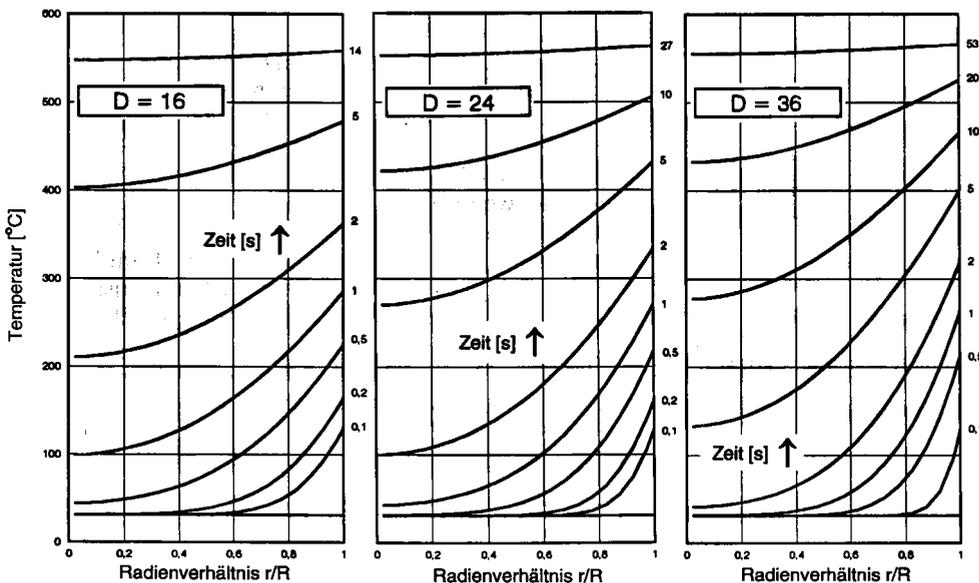


Abb. 9. Temperaturgradienten bei zylindrischen Proben mit 16, 24 und 36 mm Durchmesser bei einer HT-Verzinkung mit rd. 560°C ohne Vorwärmung

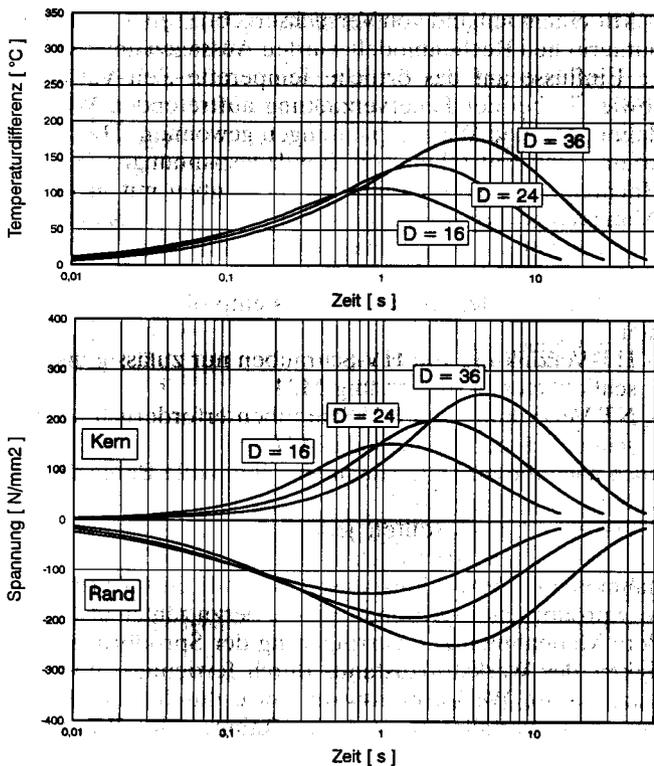


Abb. 10. Temperaturdifferenzen zwischen Rand und Kern bei zylindrischen Proben mit 16, 24 und 36 mm Durchmesser sowie am Rand und im Kern auftretende Längsspannungen bei einer NT-Verzinkung mit rd. 470°C ohne Vorwärmung

ten aus Abb. 9 und der Ergebnisse der Warmzugversuche bestimmten Verläufe der mechanischen Kennwerte $R_{p0,01}$ und $R_{p0,2}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die mechanischen Kennwerte für Druckbeanspruchung wurden hierbei vereinfachend denjenigen für Zugbeanspruchung gleichgesetzt.

Aus den Verläufen geht hervor, daß es am Schaft im Randbereich zu keiner Zeit zu einem Überschreiten der Warmstauchgrenze kommt.

– Im unteren Teilbild wurde nun angenommen, daß beim Eintauchen einer Schraube M36 in ein Zinkbad mit einer Temperatur von 560°C an einer Kerbstelle wie dem Gewindeauslauf (hier mit $\alpha_k = 3$ angenommen) die entstehenden Wärmestauchungen am Rand eine entsprechende Überhöhung erfahren, die bereits zu einem recht frühen Zeitpunkt (hier nach rd. 0,2 sec) zu überelastischen Verformungen führen und nach rd. 0,4–0,5 sec die Warmstauchgrenze $R_{p0,2}$ (dicke Linie) erreichen.

Wird vereinfachend ein ideal elastisch-plastisches Werkstoffverhalten zugrunde gelegt, so kann $R_{p0,2}$ am Rand nicht überschritten werden, und die Wärmespannungen folgen zunächst dem Verlauf von $R_{p0,2}$ in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur. Die überelastischen Wärmedehnungen am Rand nehmen jedoch noch solange weiter zu, bis bei dem (strichliert eingezeichneten) theoretischen Verlauf der rein elastischen Wärmespannungen das Maximum erreicht ist.

Dehnt sich nun ab rd. 2 sec das Volumen im Kern aufgrund steigender Temperatur (s. Verlauf von T_K im oberen Teilbild) zunehmend aus, werden die Wärmedruckspannungen am Rand langsam abgebaut. Da jedoch an den kritischen Kerbstellen ein schmaler Volumenbereich am Rand zuvor um einen beträchtlichen Betrag überelastisch gestaucht wurde, entstehen – wiederum begünstigt durch kerbwirkungsbedingte Spannungsspitzen – bereits ab rd. 20 sec Randzugspannungen, die bis zum völligen Temperaturausgleich weiter anwachsen.

Es hängt nun entscheidend von der Tauchdauer und der tatsächlichen Höhe der Randzugspannungen ab, ob der Mechanismus der Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase ausgelöst wird oder nicht. In Versuchen an bauteilähnlichen gekerbten Proben mit einem Durchmesser $d = 36$ mm konnte nachgewiesen werden, daß mit zunehmender Tauchdauer im Kerbgrund eine verstärkte interkristalline Anrißbildung im Zinkbad auftritt.

Die Gefährdung gegenüber einer Auslösung dieses Schadensmechanismus nimmt weiter zu, wenn es am Rand – wie in Abb. 12 angenommen – bei Annäherung an den Temperaturausgleich infolge der inzwischen im gesamten Proben-

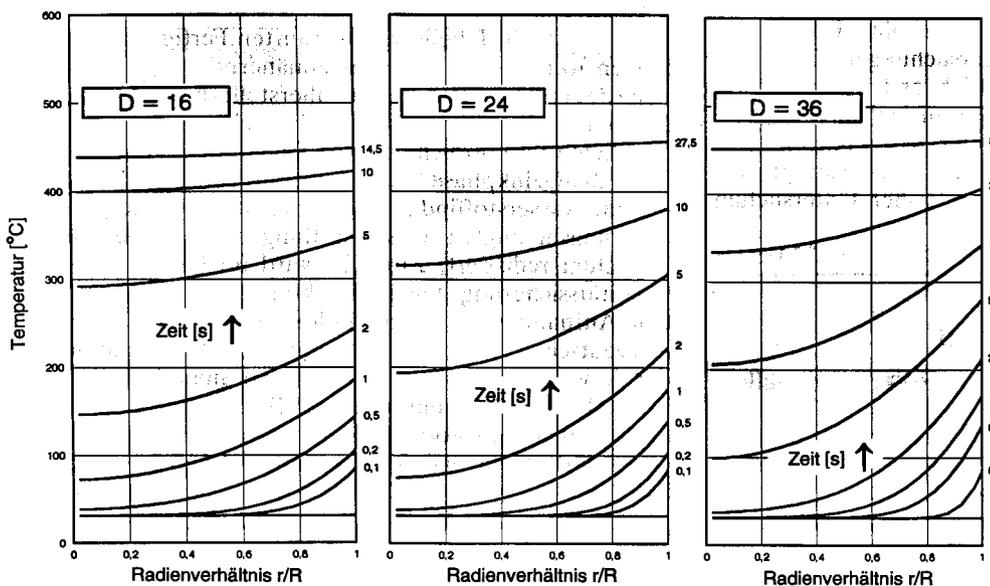


Abb. 11. Temperaturgradienten bei zylindrischen Proben mit 16, 24 und 36 mm Durchmesser bei einer NT-Verzinkung mit rd. 470°C ohne Vorwärmung

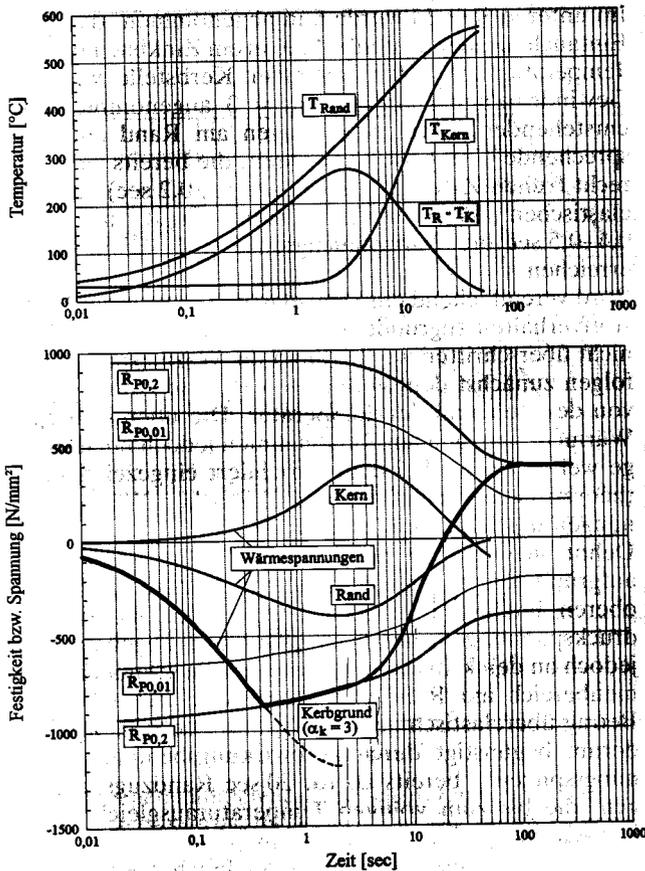


Abb. 12. Entstehung von Randzugspannungen an kritischen Kerbstellen am Beispiel von Schrauben der Abmessung M36 bei einer HT-Verzinkung mit rd. 560 °C ohne Vorwärmung (teilweise schematisch)

volumen stark reduzierten Warmfließgrenzen zu zusätzlichen überelastischen Zugverformungen kommt.

Nach dem Herausnehmen einer Schraube M36 aus dem Zinkbad nach einer HT-Verzinkung werden die Randzugspannungen durch Abkühlung – zunächst durch das in der Praxis durchgeführte Zentrifugieren zum Abschleudern von noch anhaftendem Flüssigzink und später durch Abschrecken in Wasser – weiter erhöht. Damit wird erklärbar, daß bei Schadensuntersuchungen auch Teile gefunden wurden, die offensichtlich erst außerhalb des Zinkbades oder sogar erst infolge zusätzlicher Lastzugspannungen entlang vorgeschädigter Korngrenzen interkristallin angerissen waren (s. die Ergebnisse rasterelektronenmikroskopischer und metallografischer Untersuchungen im 1. Teil dieses Beitrags).

7 Zusammenfassung und Konsequenzen für die Praxis

Durch Versuche an HV-Schrauben und an bauteilähnlichen Proben konnte der in Schadensuntersuchungen an HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 aufgeklärte Schadensmechanismus der dehnungsinduzierten Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase reproduziert werden.

Mit einem anhand von Versuchsergebnissen angepaßten numerischen Rechenmodell wurden Aussagen über wichtige Einflüsse auf das örtliche Temperatur-Zeit-Verhalten sowie die bei der Feuerverzinkung auftretenden Wärmedehnungen und Wärmespannungen gewonnen. Hierdurch konnte das Entstehen von Randzugspannungen bei der Hochtemperaturverzinkung von Schrauben mit größeren Abmessungen, die die Ursache der Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase darstellen, erklärt werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die zur Vermeidung solcher Schäden im 1. Teil dieses Beitrags empfohlenen Maßnahmen

- HT-Verzinkung von HV-Schrauben nur zulässig bis einschließlich zur Abmessung M24
 - NT-Verzinkung von HV-Schrauben erforderlich ab einschließlich der Abmessung M27
- auch nach diesen Untersuchungen ihre volle Berechtigung haben.

Darüber hinaus sollten jedoch für HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 auch weiterhin ausreichende Maßnahmen zur Vermeidung wasserstoffinduzierter verzögerter Sprödbrüche ergriffen werden. Hierzu zählen insbesondere Maßnahmen zur Verringerung der Sprödbrüchanfälligkeit des Werkstoffzustands durch fertigungs- und einatzgerechte Werkstoffauswahl sowie durch qualitätsverbessernde Verfahrensabläufe im Rahmen der Wärmebehandlung. Unter Einbeziehung der hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse können allerdings die bis heute noch in einer Reihe von Vorschriften festgeschriebenen, teilweise recht strengen und in der Praxis nicht immer einhaltbaren Auflagen hinsichtlich der Vorbehandlung vor einer Feuerverzinkung (z. B. Beizdauern unterhalb 5 min) entschärft werden.

Gemeinsam mit HV-Schraubenherstellern, den mit diesen zusammenarbeitenden Feuerverzinkungsbetrieben sowie verschiedenen Forschungsstellen wurde für HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 eine umfassende Liste mit Fertigungsempfehlungen erarbeitet, die in *Tabelle 2* aufgeführt ist und Maßnahmen zur

- Verringerung der Sprödbrüchanfälligkeit des Werkstoffzustandes,
- Verringerung der Wasserstoffversprödungsgefahr und zur
- Vermeidung einer Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase

enthält. Alle in *Tabelle 2* aufgeführten Fertigungsempfehlungen werden seit nunmehr annähernd drei Jahren von den deutschen HV-Schraubenherstellern und den von diesen beauftragten Verzinkungsbetrieben befolgt. Seither sind keine Sprödbrüche infolge Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase mehr bekannt geworden, und die Gefahr wasserstoffinduzierter Sprödbrüche infolge eines fertigungsbedingten Wasserstoffangebots wurde auf ein Minimum reduziert. Zur Zeit wird im Hinblick auf die Qualitätssicherung feuerverzinkter HV-Schrauben über eine Aufnahme dieser Empfehlungen als technische Regel im Deutschen Ausschuss für Stahlbau (DAST) beraten. Mit der Anwendung der hier erarbeiteten qualitätssichernden Maßnahmen wurde ein wichtiger Beitrag zur Beseitigung der in der Stahlbaubranche aufgetretenen Verunsicherungen geleistet, so daß feuerverzinkte HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 in Zukunft wieder mit einem hohen Maß an Sicherheit für alle Anwendungsbereiche des konstruktiven Stahlbaus eingesetzt werden können.

Tabelle 2. Werkstofftechnische und fertigungstechnische Maßnahmen zur Vermeidung von Sprödbrüchen bei HV-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9

| | Bereich | Verringerung der Sprödbrüchanfälligkeit des Werkstoffzustands | | |
|--|---|--|---|---|
| | | Maßnahmen zur Verringerung der Wasserstoffversprödungsgefahr | | |
| | | Vermeidung der Spannungsrißkorrosion in der Flüssigzinkphase | | |
| Werkstofftechnische Maßnahmen | Werkstoffauswahl | <i>Begrenzung der Begleitelemente Schwefel und Phosphor:</i> – $\Sigma S, P < 0,030\%$ – Einzelwerte S, P $\leq 0,020\%$ – Nachweis durch Schmelzenanalyse | • | • |
| | | <i>Prüfung der Zeiligkeit:</i> – HV-Schraubenhersteller legen Richtlinien fest – Einzuhaltende Kennwerte werden in den Lieferbedingungen für die Stahllieferanten festgelegt | • | • |
| Fertigungstechnische Maßnahmen | Mechanische Fertigung | <i>Sachgemäße Fertigung</i> gemäß DIN 6914 oder DIN 7999 (insbesondere verrundeter Gewindeauslauf) unter Beachtung von DIN EN 26 157 Teil 3 | • | • |
| | Wärmebehandlung | <i>Reinigung vor der Wärmebehandlung:</i> – Vermeidung einer Randaufkohlung – Vermeidung einer δ -Ferritbildung | • | • |
| | | <i>Reinigung nach dem Härten:</i> – Vermeidung fest anhaftender Rückstände aus der Härteemulsion – Erzeugung möglichst sauberer Oberflächen nach dem Vergütungsprozeß im Hinblick auf eine später notwendige Oberflächenaktivierung | • | |
| | Vorbereitung zur Feuerverzinkung | <i>Reinigung vor dem Feuerverzinken zur Minimierung der Beizdauer</i> bei der Oberflächenaktivierung nach Absprache zwischen HV-Schraubenhersteller und Verzinker, z. B. – Entfetten – mechanische Reinigungsverfahren (z. B. Strahlen) etc. | • | |
| <i>Beizen zur Aktivierung der Oberfläche:</i> – Beizen nur in inhibierter Salzsäure – Inhibitor "Kebosol-Zn" oder ein nachweislich gleichwertiges Produkt – Salzsäurekonzentration 15–8%; "Nachschärfen" unzulässig – Falls Beizdauern > 15min erforderlich (max. 30min): Wärmebehandlung gemäß den Angaben in DIN 50 969 | | • | | |
| Feuerverzinkung | <i>Normaltemperaturverzinkung (NT-Verzinkung):</i> – möglich für HV-Schrauben $\leq M 24$ – verpflichtend für HV-Schrauben $\geq M 27$ <i>Hochtemperaturverzinkung (HT-Verzinkung):</i> – möglich für HV-Schrauben $\leq M 24$ – nicht zulässig für HV-Schrauben $\geq M 27$ | • | • | |

Danksagung

Die Versuchsplanung, die Probenbeschaffung sowie die experimentellen Untersuchungen erfolgten in enger Zusammenarbeit mit der Firma PEINER Umformtechnik GmbH, Peine. Hierfür wird an dieser Stelle gedankt.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. G. Hänsel von der Firma HARZMETALL GmbH, Goslar, für die Bereit-

stellung eines Versuchslabors und die Unterstützung bei der Durchführung von Feuerverzinkungsversuchen an bauteil-ähnlichen Proben.

Der VERZINKEREI RENTROP GmbH, Plettenberg, wird für die Unterstützung bei der Feuerverzinkung von HV-Schrauben gedankt.

Dem Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V. (GAV), Düsseldorf, gilt Dank für die Koordinierung von umfangrei-

chen Fachdiskussionen mit HV-Schraubenherstellern, Feuerverzinkungsbetrieben sowie wissenschaftlichen Stellen wie dem *Forschungsbeirat des GAV*, dem *Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf* und dem *Institut für Werkstoffumformung der TU Clausthal*.

Literatur

1. W. Rädiker, Die Erzeugung von Spannungsrissen in Stahl durch flüssiges Zink. *Stahl und Eisen* 73 (1953) 10, 654–658.
2. W. Friehe, A. Hankel, Stand der Kenntnisse über die Entstehung interkristalliner Risse an Verzinkungskesseln. *Stahl und Eisen* 94 (1974) 7, 299–303.
3. P. Drodten, C. Pütter, Ribbildung an Verzinkungswannen und Bleischmelzkesseln. *Werkstoffe und Korrosion* 29 (1978) 267–273.
4. H. Schotky, K. Schichtel, R. Stolle, Der Rotbruch des Stahles durch Metalle. *Archiv f. d. Eisenhüttenwes.* 4 (1931) 11, 541–547.
5. H. Wiegand, F. Nieth, Über den Einfluß von Vorspannungen (Eigenspannungen) auf das Verhalten von unberuhigtem Thomasstahl beim Tauchverzinken. *Metalloberfläche* 13 (1959) 11, 346–350.
6. R. Haarmann, Einfluß der Feuerverzinkung auf die technologischen Eigenschaften des Stahls und die Schweißmöglichkeit verzinkter Erzeugnisse. VDI-Verlag Düsseldorf. Sonderdruck aus dem Jahrbuch Oberflächentechnik 20 (1964) 220–232, Metall-Verlag GmbH, Berlin.
7. A. Matting, H. Wolf, Die Wirkung des Feuerverzinkens auf den Spannungszustand in Stahlteilen. *Archiv f. d. Eisenhüttenwes.* 33 (1962) 217–221.
8. H. Wiegand, F. Nieth, Untersuchung von Brucherscheinungen an Stahl bei Berührung mit flüssigem Zink. *Mitt. Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung* (1966) 21/22, 314–323.
9. F. Schmitz, Ein Beitrag zur Lötbrüchigkeit von Stahl. Diss. RWTH Aachen 1942.
10. W. Rädiker, Der interkristalline Angriff von Metallschmelzen auf Stahl. *Werkstoffe und Korrosion* 24 (1973) 851–859.
11. G. Herbsleb, W. Schwenk, Untersuchungen zur Lötbrüchigkeit hochlegierter Stähle. *Werkstoffe und Korrosion* 28 (1977) 3, 145–153.
12. W. Friehe, Dehnungsinduzierte Spannungsrisskorrosion in Flüssigmetallen. *Werkstoffe und Korrosion* 29 (1978) 747–753.
13. W. Rostoker, J. M. McCaughay, H. Markus, Embrittlement by Liquid Metals. Reinhold Publ. Corp., New York 1960.
14. H. E. Boyer, Liquid Metal Embrittlement. *Metals Handbook Vol. 10* (1975) 228–229.
15. M. G. Nicholas, C. F. Old, Review Liquid Metal Embrittlement. *Journal of Materials Science* 14 (1979) 1.
16. M. H. Kamdar, Adsorption induced liquid metal embrittlement; in: *Mechanisms of environment sensitive cracking of materials*, p. 180–190. Proceedings of an international conference organized by The Metals Society and held at the university of Surrey, Guildford, on 4–7 April 1977.
17. C. F. Old, Experiments on the brittle fracture mechanism of the liquid metal embrittlement of zinc and aluminium; in: *Mechanisms of environment sensitive cracking of materials*, p. 191–200. Proceedings of an international conference organized by The Metals Society and held at the university of Surrey, Guildford, on 4–7 April 1977.
18. S. P. Lynch, Mechanisms of liquid metal embrittlement and stress corrosion cracking in high-strength aluminium alloys and other materials; in: *Mechanisms of environment sensitive cracking of materials*, p. 201–212. Proceedings of an international conference organized by The Metals Society and held at the university of Surrey, Guildford, on 4–7 April 1977.
19. T. Ikoma, O. Kojima, K. Hatakeyama, S. Kanazawa, T. Hiroki, T. Iezawa, Development of Steel HT60 with low Susceptibility to Liquid Zinc Embrittlement for Power Transmission Tower. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan* 70 (1984) 131.
20. H. Ogawa, A. Ohmori, T. Yoshida, I. Okamoto, Y. Arata, Study on Liquid Metal Embrittlement of Steels (1st report). *Journal of the Japan Welding Society* 52-1 (1983) 56–61.
21. Y. Arata, A. Ohmori, H. Ogawa, T. Yoshida, I. Okamoto, Study on Liquid Metal Embrittlement of Steels (3rd report). *Journal of High Temperature Society* 12-6 (1986) 243–249.
22. H. Ogawa, A. Ohmori, Y. Arata, Effect of Formation of Intermetallic Compound on Liquid Zinc Embrittlement of Steel. 40th IIW Annual Assembly 4–11 July 1987, Sofia, Bulgaria.
23. D. Klemens, S. Kaszàs, Untersuchung der Spannungsrisskorrosion von Baustählen in flüssigem Zink. *Werkstoffe und Korrosion* 43 (1992) 12, 561–564.
24. H. Martin, Instationäre Wärmeleitung in ruhenden Körpern. VDI-Wärmeatlas, 6. Auflage 1991, Ec1-Ec22.
25. F. Richter, Physikalische Eigenschaften von Stählen und ihre Temperaturabhängigkeit. Polynome und graphische Darstellungen. Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Mannesmann AG. *Stahleisen-Sonderberichte Heft 10*, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf 1983.
26. E. H. F. Date, Elastic Properties of Steels. *Journal of the Iron and Steel Institute* 209 (1969) 988–991.
27. G. Vidal, P. Lescop, L. Raymondin, Influence de la température sur les constantes élastiques des métaux et allages. *Revue de métallurgie* 48 (1951) 11, 864–874.
28. H. Schuh, Differenzenverfahren zum Berechnen von Temperatur-Ausgleichsvorgängen bei eindimensionaler Wärmeströmung in einfachen und zusammengesetzten Körpern. VDI-Forschungsheft 459, Ausgabe B, Band 23 (1957), VDI-Verlag Düsseldorf.
29. I. Crank, P. Nicholson, A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 43 (1947) 50.

Ansprechpartner: Prof. Dr.-Ing. H. Speckhardt, Fachgebiet Werkstoffkunde, Technische Hochschule Darmstadt, Grafenstr. 2, 64283 Darmstadt.

[T 715]