

D. van Loyen und W.-D. Schulz, Dresden

Untersuchungen zum Langzeitverhalten inhibierter Beizsäuren für unlegierten Stahl im Prozeß der Feuerverzinkung und Galvanisierung

Bericht Nr. 131
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V.

Die Untersuchungen wurden vom Bundesminister für Wirtschaft gefördert und unter der Forschungsnummer 9401B der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. ausgeführt.

Sonderdruck aus Heft Nr. 5, Band 87 (1996) der Fachzeitschrift
„GALVANOTECHNIK“

EUGEN G. LEUZE VERLAG, D-88348 SAULGAU

Galvanotechnik
Leiterplatten- und Umwelttechnik

Untersuchungen zum Langzeitverhalten inhibierter Beizsäuren für unlegierten Stahl im Prozeß der Feuerverzinkung und Galvanisierung

Von D. van Loyen und W.-D. Schulz, Dresden

In Beizsäuren neigen Stähle in unterschiedlichem Maße zur Wasserstoffaufnahme durch Diffusion des bei der kathodischen Teilreaktion der Säurekorrosion gebildeten atomaren Wasserstoffes in den Werkstoff. Dieser Vorgang kann zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bis hin zu Bauteilschäden infolge wasserstoffinduzierter Korrosion führen [1]. Das spielt vorzugsweise beim Feuerverzinken und Galvanisieren eine Rolle. Zur Senkung der Abtragsrate und der Wasserstoffaufnahme durch den Stahl werden den Beizsäuren Inhibitoren zugesetzt.

In der Praxis wird als Maß für die Wirksamkeit der Beizinhibitoren vielfach der Schutzwert herangezogen, der auf der Messung der Abtragsrate mit Inhibitor ($V_{K(m)}$) und ohne Inhibitor ($V_{K(o)}$) beruht.

$$\% \text{ Schutzwert} = \frac{V_{K(o)} - V_{K(m)}}{V_{K(o)}} \times 100$$

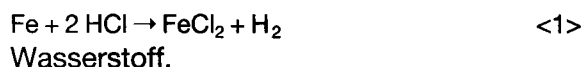
Die Beeinflussung der Wasserstoffaufnahme durch den Inhibitor wird damit aber nicht beschrieben. Dazu eignen sich Wasserstoffpermeationsmessungen, die jedoch hinsichtlich Durchführung und Auswertung relativ aufwendig sind, so daß sie von den Betreibern von Beizbädern kaum selbst durchgeführt werden können.

Neben einem Inhibitorschwund durch Adsorption an den zu beizenden Metalloberflächen und durch Austrag mit den gebeizten Bauteilen bei gleichzeitiger Zunahme des Eisen- und Abnahme des Säuregehaltes vermindern Zerfallsprozesse von Inhibitoren beim Langzeiteinsatz in Beizsäuren von mehreren Wochen bis zu einigen Monaten die ursprüngliche Inhibitorkonzentration [2]. Dabei ist nicht auszuschließen, daß die Zerfallsprodukte als Promotoren der Wasserstoffaufnahme wirken können. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich, daß dem Langzeitverhalten der Inhibitoren eine besondere Bedeutung zukommt. Ergebnisse gezielter Untersuchungen liegen dazu bisher nicht vor.

Aufgabe des vorliegenden Projektes war es, den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffpermeation von ausgewählten unlegierten Stählen, die für die Feuerverzinkungsindustrie von Interesse sind, in inhibierten eisenhaltigen salzsauren Beizlösungen zu ermitteln. An Hand der Werte für die maximale Wasserstoffpermeation und der Abtragsrate der jeweiligen Werkstoffe sollte weiterhin geprüft werden, ob die Inhibitoren Promotoren oder Antipromotoren der Wasserstoffaufnahme sind bzw. ob eine Änderung dieser Eigenschaften mit der Zeit eintritt.

1 Grundlagen

Das Entrosten und Entzundern von Stahl durch Beizen mit Säure ist eine wichtige Voraussetzung für zahlreiche technologische Prozesse, insbesondere das Feuerverzinken und Galvanisieren. Beim Beizen entsteht an der Metalloberfläche nach der Bruttogleichung



Dieser Vorgang läßt sich in die anodische Teilreaktion



mit der Geschwindigkeit J_A und die kathodische Teilreaktion



mit der Geschwindigkeit J_K aufteilen.

Der nach Gl. <3> gebildete atomare Wasserstoff reagiert weiter unter Absorption mit der Geschwindigkeit J



bzw. Rekombination an der Metalloberfläche mit der Geschwindigkeit J_{H_2} .



Verantwortlich für die wasserstoffinduzierte Korrosion ist der atomar absorbierte Wasserstoff. Dieser liegt wie folgt im Stahl vor [3-6]:

- atomar gelöst im Metallgitter und
- rekombiniert angesammelt an Wasserstoffsinken („traps“) wie Phasengrenzflächen, Korngrenzen, Leerstellen, Versetzungen, Hohlräumen.

Folgende Werkstoffschäden sind von besonderem Interesse [7]:

- Blasenbildung an der Oberfläche von weichen Stählen
- wasserstoffinduzierte Rißbildung (HIC = hydrogen induced cracking) parallel zur Werkstoffoberfläche bei höherfesten Stählen
- wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion (H-SpRK) bei äußeren Zugspannungen, die zu Sprödbruch (verformungsarmer Bruch) führen kann. Die meist transkristalline Rißbildung erfolgt senkrecht zur Hauptspannungsrichtung. Extrem hochfeste Stähle ($R_m > 1200 \text{ N/mm}^2$) zeigen interkristalline Risse.
- Stufenrisse als Mischform von HIC und H-SpRK.

Ursache für diese Schäden ist der molekulare Wasserstoff, der durch Rekombination des atomar gelösten Wasserstoffs an den Wasserstoffsinken entsteht, wobei sehr hohe Innendrucke ($> 1000 \text{ bar}$) auftreten, die zu Materialtrennungen führen. Der insbesondere bei höher- und hochfesten Stählen auftretende Sprödbruch erfolgt bei Zugspannungen, die weit unterhalb der Zugfestigkeit liegen.

Der an der Metalloberfläche rekombinierte Wasserstoff führt dagegen zu keiner Werkstoffschädigung, da er nicht in den Werkstoff eindringt. Er diffundiert vielmehr in die Beizlösung.

Es gilt ferner

$$\text{Massenbilanz: } J_K = J + J_{H_2} \quad <6>$$

$$\text{Ladungsbilanz: } J_A = J_K \quad <7>$$

J_A ist der Abtragsrate w proportional.

Weiterhin wird im allgemeinen ein Promotorfaktor x eingeführt, der wie folgt definiert ist:

$$x = \frac{J}{J_K} = \frac{J}{J_A} \quad <8>$$

Wenn durch Zugabe von Inhibitoren der Promotorfaktor ansteigt, werden diese Stoffe als Promotoren bezeichnet, wenn er absinkt spricht man von Antipromotoren [8-10]. Promotoren können verschieden wirken, z. B. können sie die kathodische Teilreaktion nach Gl. <3> stimulieren oder die Rekombination nach Gl. <5> hemmen.

Aufschluß über die Wirksamkeit eines Inhibitors in bezug auf die wasserstoffinduzierte Korrosion gibt das Verhältnis

$$V = \frac{J}{J'} \quad <9>$$

(Meßgrößen für Beizsäuren mit Inhibitor sind gestrichen bezeichnet).

Bei $V > 1$ nimmt die Wasserstoffabsorption infolge der Inhibitorzugabe ab, die wasserstoffinduzierte Korrosion wird inhibiert. Ursache hierfür kann ein starker Inhibitor der abtragenden Korrosion und/oder seine Antipromotorwirkung sein. Die Wirksamkeit eines Inhibitors der abtragenden Korrosion läßt sich beschreiben durch das Verhältnis:

$$V_w = \frac{w}{w'} = \frac{J_A}{J_{A'}} = \frac{J_K}{J_{K'}} \quad <10>$$

Bei $V_w > 1$ handelt es sich um einen wirksamen Inhibitor.

Ob der Inhibitor Antipromotoreigenschaften besitzt, d. h. $x > x'$ ist, muß anhand von Gl. <11>

$$V_w > 1 \quad \frac{V}{V_w} = \frac{x}{x'} \quad <11>$$

geprüft werden. Gl. <11> ergibt sich durch Einsetzen von Gl. <8> in Gl. <9> und Berücksichtigung von Gl. <10>.

Die von einem guten Inhibitor geforderten Eigenschaften [11]

- Gewährleistung einer hohen Inhibitionswirkung bei sämtlichen Betriebsbedingungen
- Temperaturbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Alterung, keinen oxidativen oder reduktiven Abbau sowie keine Neigung zu Zerfall, Verharzung oder Elektrolyse
- gleichbleibende Beizgeschwindigkeit
- kein Störeinfluß beim Aufarbeiten der Beizlösung
- gute Löslichkeit

- Verhinderung der wasserstoffinduzierten Korrosion
- Verringerung des Säureverbrauches, d. h. Verbesserung der Effektivität des Beizprozesses

können somit hinsichtlich der Vermeidung der wasserstoffinduzierten Korrosion wie folgt präzisiert werden:

Für einen Beizinhibitor muß grundsätzlich $V > 1$ sein, dies ist nach Gl. <11> auch bei Promotoren möglich, wenn V_w genügend groß ist. Beizinhibitoren sollten jedoch nach Möglichkeit auch Antipromotoren sein mit $V/V_w > 1$ und $V_w > 1$, damit es bei einer eventuellen örtlichen Unwirksamkeit des Inhibitors zu keiner schädigenden Wasserstoffaufnahme kommt [10]. Aus der Inhibition der abtragenden Korrosion läßt sich eine generelle Verminderung der Wasserstoffabsorption theoretisch aber nicht ableiten.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption kann als Permeationsstrom nach einer von Devanathan und Stachurski in den 60er Jahren entwickelten und vielfach modifizierten Methode gemessen werden [4, 7, 12-14] (Abb. 1).

Dabei wird bei freier Korrosion der Testseite des zu untersuchenden dünnen Stahlbleches in der sauren Beizlösung Wasserstoff erzeugt. Der nach der Volmer-Reaktion gebildete atomare Wasserstoff wird teilweise absorbiert und permeiert im entsprechenden Konzentrationsgefälle durch das Testblech. Durch anodische Oxidation des Wasserstoffs zu Wasserstoffionen an der Austrittsseite des Testbleches wird die austretende Wasserstoffmenge als Permeationsstrom gemessen.

Zur Katalyse der Ionisation wird die Wasserstoffaustrittsseite palladiniert eingesetzt [15]. Der zeitliche Verlauf einer Wasserstoffpermeationsmessung ist in Abbildung 2 dargestellt [7].

Der Wasserstoff-Permeationsstrom nimmt mit der Belastungsdauer des Stahlblechs in der Beizlösung bis zu einem Maximalwert zu, um dann unter dem Einfluß der Beizbastbildung*) auf der korrodierenden Metalloberfläche auf einen stationären Wert $i_{p\infty}$ zu sinken [16].

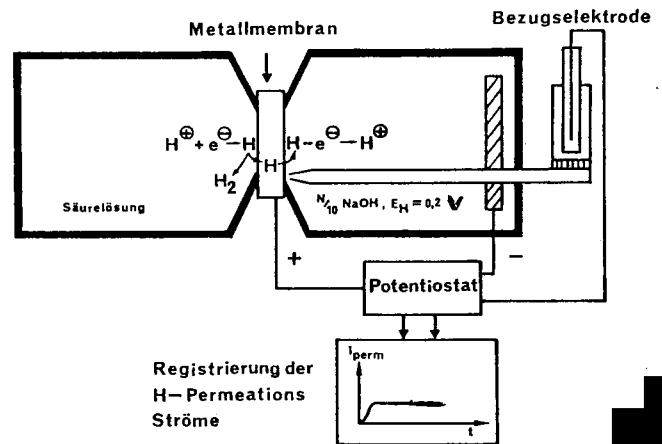


Abb. 1: Versuchsschema zur Wasserstoff-Permeationsmessung an Metallmembranen

Mit Hilfe der Gl. <12>

$$i_{p\infty} = \frac{F \times D_{\text{eff}}}{d} \times C_0^{H\infty} \quad <12>$$

kann bei Kenntnis des effektiven Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs für den jeweiligen Werkstoff die Konzentration des in der Phasengrenze im Metall gelösten atomaren Wasserstoffs $C_0^{H\infty}$ berechnet werden. F bedeutet die Faradayzahl und d die Dicke des Stahlblechs. Der effektive Diffusionskoeffizient muß an den entsprechenden Werkstoffproben experimentell ermittelt werden, die Entnahme der Werte aus der Literatur ist nicht zu empfehlen, da sie stark streuen. Die Streuung des effektiven Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffes für Eisen überstreicht bei Raumtemperatur beispielsweise drei Zehnerpotenzen (Abb. 3) [6]. Dies ist eine Folge der Wechselwirkungen, die zwischen dem atomar gelösten Wasserstoff und den im Eisen vorhandenen Gitterfehlstellen auftreten, welche als Wasserstoffsenken bei der Aufnahme oder Wasserstoffquellen bei der Abgabe von Wasserstoff wirken. Der von derartigen „traps“ beeinflusste effektive Diffusionskoeffizient ist stets kleiner als der ideale Diffusionskoeffizient eines ungestörten Eisengitters.

Meßmethoden für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten sind in [6] beschrieben.

Nach [17] kann der Oberflächenzustand des Metalles auf die Wasserstoffabsorption beschleunigend oder hemmend wirken. Kugelgestrahlte Proben, welche die rauheste Oberfläche aufweisen, besitzen die geringste Neigung zur Wasserstoffaufnahme. Sie erhöht sich mit zunehmender Einebnung der Oberfläche. Die größte Wasserstoffmenge nehmen die festgewalzten Stähle auf.

*) Deckschicht aus säureunlöslichen Stahlbestandteilen

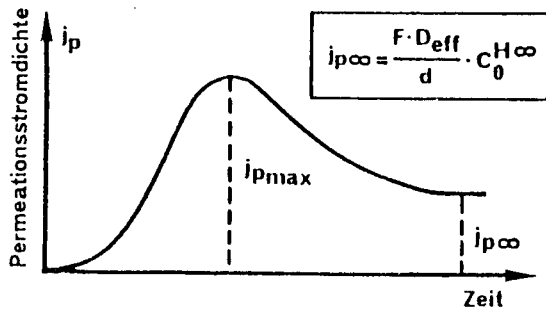


Abb. 2: Wasserstoff-Permeationsstromdichte-Zeit-Kurve für Stahl beim Beizen mit Säure unter Beizbastbildung

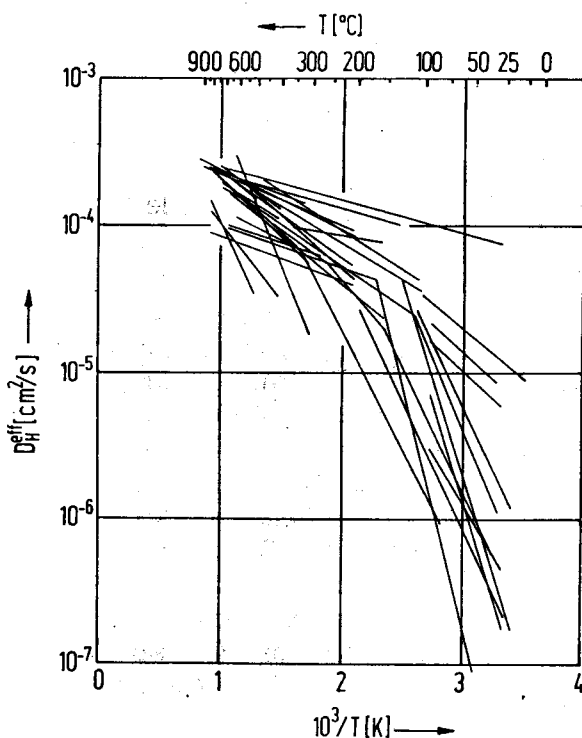


Abb. 3: Diffusionskoeffizient des Wasserstoffes in Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur [6]

2 Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden Inhibitoren, Beizsäuren und Werkstoffe folgender Art verwendet.

Inhibitoren

Einsatz von drei häufig in Feuerverzinkereien eingesetzten handelsüblichen Inhibitorprodukten:

- Inhibitor I und II mit Hexamethylentetramin als Inhibitor
- Inhibitor III mit Butindiol als Inhibitor, Konzentration nach Herstellerangaben

Beizsäuren

- Beizlösung A: 15%ige Salzsäure + 10 g/l Eisen
- Beizlösung B1: 15%ige Salzsäure + 10 g/l Eisen + 2 ml/l Inhibitor I
- Beizlösung C1: 15%ige Salzsäure + 10 g/l Eisen + 1,4 ml/l Inhibitor II
- Beizlösung D1: 15%ige Salzsäure + 10 g/l Eisen + 20 g/l Inhibitor III

Durch Eintauchen von kaltgewalztem Tiefziehblech St 1203 (entfettet und ohne Inhibitorzusatz gebeizt) in inhibierte Salzsäure für verschiedene Zeiträume wurden unterschiedlich abgearbeitete Beizlösungen hergestellt:

- Beizlösung B2: 31 Tage abgearbeitete mit Inhibitor I -inhibierte HCl
- Beizlösung B3: 67 Tage abgearbeitete mit Inhibitor I -inhibierte HCl
- Beizlösung B4: 101 Tage abgearbeitete mit Inhibitor I -inhibierte HCl
- Beizlösung C2: 31 Tage abgearbeitete mit Inhibitor II -inhibierte HCl
- Beizlösung C3: 67 Tage abgearbeitete mit Inhibitor II -inhibierte HCl
- Beizlösung C4: 101 Tage abgearbeitete mit Inhibitor II -inhibierte HCl
- Beizlösung D2: 31 Tage abgearbeitete mit Inhibitor III -inhibierte HCl
- Beizlösung D3: 67 Tage abgearbeitete mit Inhibitor III -inhibierte HCl
- Beizlösung D4: 101 Tage abgearbeitete mit Inhibitor III -inhibierte HCl

Die eingesetzten Inhibitoren wurden auf diese Weise ständig beansprucht. Ihr Verhalten bei an den Beizprozeß gebundenen möglichen Zerfalls- und Abbauvorgängen wird erfaßt. Das Langzeitverhalten von Beizinhibitoren bezüglich ihrer Eigenschaften zur Beeinflussung der Wasserstoff-Permeation wird somit deutlich.

Die Abarbeitungszeiten wurden so gewählt, daß der für Beizvorgänge in Verzinkereien übliche Konzentrationsbereich der Salzsäure von 15% bis 5% bei Eisengehalten von 10 bis 150 g/l im wesentlichen berücksichtigt wird.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle (%) nach Herstellerangaben

Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Mo	Ni	Cr	V	Ti	B	N	Sn	Nb	As
St 37-2	0,13	0,22	0,52	0,020	0,024		0,03		0,02	0,01							
Kesselbaustahl	0,049	0,005	0,302	0,005	0,014	0,025	0,009	0,006	0,028	0,016	0,001	0,001	0,0001				
Blechkopf St E 690	0,17	0,34	1,07	0,007	0,002	0,055	0,28	0,53	1,36	1,22	0,05			0,011			
Blechfuß	0,16	0,34	1,06	0,006	0,003	0,058	0,27	0,52	1,33	1,21	0,05			0,011			
41 Cr4	0,43	0,30	0,78	0,014	0,009	0,032	0,21	0,03	0,11	1,12	0,00	0,001	0,0002		0,014	0,002	0,013
ARMCO-Eisen	0,0002	0,24	0,24	0,012	0,020		0,03		0,03	0,03							

Werkstoffe

- ARMCO-Eisen
- St 37-2
- Kesselbaustahl
- St E 690
- 41 Cr4

Die chemische Zusammensetzung der Stähle zeigt *Tabelle 1*.

2.1 Messung der Wasserstoffpermeation

Die Stahlproben für St 37-2, Kesselbaustahl und St E 690 wurden dicken Blechproben der Abmessungen 50 x 50 x 20 - 50 mm mittels Drahterodiermaschine parallel zur Walzrichtung entnommen. Die Entnahme der Stahlproben aus 41 Cr4 erfolgte aus einem Vollstab mit 38 mm Durchmesser senkrecht zur Stangenachse. Die auf 1 mm Dicke geschnittenen Proben wurden einseitig geschliffen und gestrahlt. Die geschliffene Seite wurde für die Wasserstoff-Permeationsmessung palladiert.

Die Messung der Wasserstoffpermeation wurde mit einer modifizierten Devanathan-Doppelzelle durchgeführt. *Abbildung 4* zeigt den Meßplatz. Die palladierte Stahlprobe wurde dabei als Trennwand in die Devanathan-Doppelzelle eingebaut. Die Meßzelle, die durch die palladierte Seite der Probe begrenzt ist, wird mit 0,1 n NaOH gefüllt, welche durch Stickstoffspülung sauerstoffarm gehalten wurde. Die Stahlprobe wird potentiostatisch anodisch polarisiert bei $U_H = +200$ mV. Als Gegenelektrode diente ein eingebautes Platinblech, als Bezugselektrode die gesättigte Kalomelektrode. Der Wasserstoffoxi-

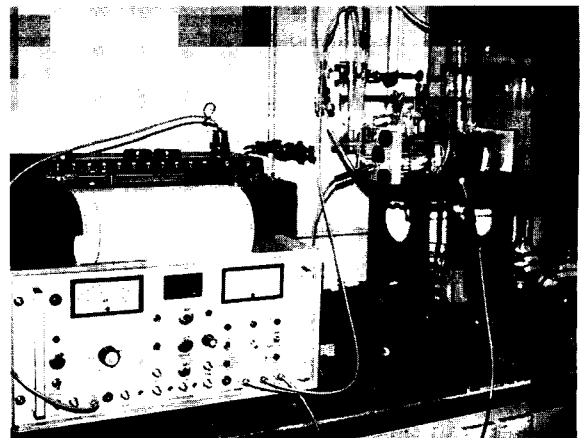


Abb. 4: Meßplatz für Wasserstoff-Permeationsmessungen

dationsstrom wird als Funktion der Zeit mit einem Schreiber registriert. Wenn sich ein konstanter Grundstrom $< 0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eingestellt hat, wird in die Testzelle die zu untersuchende Beizlösung gegeben. Der Anstieg des Stromes durch die Wasserstoffpermeation wird über fünf Stunden aufgezeichnet. In diesem Zeitraum liegen die maximalen Wasserstoffpermeationsraten für die Stahlproben in den Beizlösungen.

Die freie Oberfläche für die Permeationsmessungen betrug bei ARMCO-Eisen, St 37-2, Kesselbaustahl und St E 690 je $9,6 \text{ cm}^2$ und bei 41Cr4 $4,9 \text{ cm}^2$. Als Meßwerte wurden die Stromdichten i_{max} und i'_{max} in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ herangezogen und daraus das Verhältnis der Permeationsstromdichten $V = i/i'$ (vergl. Gl. <9>) ermittelt.

2.2 Messung der Abtragsrate bei freier Korrosion

Hierzu wurden je zwei drahterodierte, beidseitig gestrahlte Stahlproben mit den Abmessungen $50 \times 25 \times 1 \text{ mm}$ in die einzelnen Beizlösungen für 30 bzw. 120 min. eingetaucht. Die Flüssigkeitsmenge betrug jeweils 600 ml. Als Meßwerte dienten die Abtragsraten w und w' für 30 und 120 min., aus denen das Verhältnis der Abtragsraten $V_w = w/w'$ (Gl. <10>) ermittelt wird.

Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Säure- und Eisengehalte der Beizsäuren unterlagen einer analytischen Überwachung.

Tabelle 2: Durchschnittliche Säure- und Eisengehalte der abgearbeiteten Beizlösungen in Abhängigkeit von der Eintauchzeit der kaltgewalzten Tiefziehbleche

Beiz- lösung	Eintauchzeit (d)			
	0	31	67	101
HCl + Inhib. I	15 % HCl 10 g/l Fe	14 % HCl 28 g/l Fe	11 % HCl 50 g/l Fe	8 % HCl 65 g/l Fe
HCl + Inhib. II	15 % HCl 10 g/l Fe	10 % HCl 54 g/l Fe	6 % HCl 89 g/l Fe	4 % HCl 92 g/l Fe
HCl + Inhib. III	15 % HCl 10 g/l Fe	11 % HCl 51 g/l Fe	8 % HCl 74 g/l Fe	5 % HCl 85 g/l Fe

3 Ergebnisse

3.1 Säure- und Eisengehalte der Beizsäuren

Durch Abarbeitung der mit Inhibitor I, II bzw. III inhibierten eisenhaltigen Salzsäure mit Stahlblechen aus St 1203 über Zeiträume von eins, zwei und drei Monaten wurden Beizlösungen mit den in *Tabelle 2* genannten Salzsäure- und Eisenkonzentrationen erhalten. Das sich einstellende Verhältnis Fe^{2+} zu Fe^{3+} der Beizlösungen schwankte zwischen 10 : 0,3 bis 10 : 1,5.

3.2 Wasserstoff-Permeationsmessungen und Messung der Abtragsrate

Die *Abbildungen 5 bis 9* zeigen die maximalen Wasserstoff-Permeationsströme für ARMCO-Eisen, St 37-2, Kesselbaustahl, St E 690 und 41Cr4 in den einzelnen Beizlösungen von unterschiedlicher Abarbeitungszeit.

Die aus diesen Werten berechneten Verhältnisse V (Gl. <9>) mit dem Permeationsstrom i_{max} in der Beizlösung A als Bezugsgröße sind zusammen mit den Verhältnissen V_w (Gl. <10>) aus den entsprechenden Abtragsraten in den *Tabellen 3 bis 7* zusammengefaßt. Aussagen über Promotor- bzw. Antipromotoreigenschaften der Inhibitoren gestatten die Quotienten aus V und V_w (Gl. <11>). Die Abtragsraten aller Werkstoffe enthält *Tabelle 8*.

4 Diskussion

Bei ARMCO-Eisen, St 37-2, Kesselbaustahl und 41 Cr4 ist die Zugabe von Inhibitor I, II bzw. III zu 15-%iger Salzsäure mit 10 g/l Fe erwartungsgemäß mit einer Senkung der Wasserstoffpermeation verbunden (*Abb. 5, 6, 7, 9*; Beizlösungen A, B1, C1, D1). Anders liegt der Fall bei St E 690. Die von vornherein bereits sehr niedrige Wasserstoffpermeation in der inhibitorfreien Salzsäure wird durch die Inhibitoren nicht oder nur in geringem Maß vermindert (*Abb. 8, Beizlösungen A, B1, C1, D1*).

Die Werte für die maximale Wasserstoffpermeation sind abhängig vom Werkstoff, Inhibitor und Abarbeitungszeit der Beizlösungen. Steigende Abarbeitungszeit bedeutet abnehmende Säurekonzentration und zunehmender Eisengehalt bei möglichen Veränderungen am Inhibitor in den Beizlösungen (*Tab. 2*).

Tabelle 3: Zusammenstellung der Meßergebnisse i_{\max} , V , V_W und V/V_W für ARMCO-Eisen

Beiz- lösung	i_{\max} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$V = \frac{i}{i'}$	$V_W = \frac{w}{w'}$	$\frac{V}{V_W} = \frac{x}{x'}$
A	14,7			
B ₁	1,5	9,8	9,6	1,0
B ₂	3,7	4,0	5,5	0,7
B ₃	1,7	8,6	10,2	0,8
B ₄	2,5	5,9	10,9	0,5
C ₁	4,7	3,1	3,6	0,9
C ₂	4,3	3,4	4,8	0,7
C ₃	3,4	4,3	11,4	0,4
C ₄	3,2	4,6	16,1	0,3
D ₁	4,0	3,7	7,6	0,5
D ₂	1,6	9,2	7,6	1,2
D ₃	1,7	8,6	7,9	1,1
D ₄	1,8	8,2	13,5	0,6

Tabelle 4: Zusammenstellung der Meßergebnisse i_{\max} , V und V_W für St 37-2

Beiz- lösung	i_{\max} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$V = \frac{i}{i'}$	$V_W = \frac{w}{w'}$	$\frac{V}{V_W} = \frac{x}{x'}$
A	8,4			
B ₁	1,0	8,4	3,0	2,8
B ₂	1,6	5,3	1,9	2,8
B ₃	0,6	14,0	3,5	4,0
B ₄	0,4	21,0	3,5	6,0
C ₁	1,1	7,6	1,3	5,8
C ₂	1,2	7,0	1,7	4,1
C ₃	1,0	8,4	2,4	3,5
C ₄	0,2	42,0	3,3	12,7
D ₁	1,6	5,3	2,0	2,7
D ₂	0,4	21,0	2,5	8,4
D ₃	0,3	28,0	2,5	11,2
D ₄	0,5	16,8	4,6	3,7

Tabelle 5: Zusammenstellung der Meßergebnisse i_{\max} , V , V_W und V/V_W für Kesselbaustahl

Beiz- lösung	i_{\max} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$V = \frac{i}{i'}$	$V_W = \frac{w}{w'}$	$\frac{V}{V_W} = \frac{x}{x'}$
A	7,3			
B ₁	0,9	8,1	4,7	1,7
B ₂	1,1	6,6	3,1	2,1
B ₃	1,0	7,3	5,1	1,4
B ₄	1,1	6,6	5,8	1,1
C ₁	1,0	7,3	1,7	4,3
C ₂	1,2	6,1	2,5	2,4
C ₃	0,9	8,1	3,8	2,1
C ₄	0,6	12,2	6,1	2,0
D ₁	1,7	4,3	3,0	1,4
D ₂	0,4	18,3	3,9	4,7
D ₃	0,5	14,6	4,0	3,7
D ₄	0,5	14,6	7,2	2,0

Tabelle 6: Zusammenstellung der Meßergebnisse i_{\max} , V und V_W für St E 690

Beiz- lösung	i_{\max} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$V = \frac{i}{i'}$	$V_W = \frac{w}{w'}$	$\frac{V}{V_W} = \frac{x}{x'}$
A	0,6			
B ₁	0,6	1,0	0,9	
B ₂	0,5	1,2	0,6	
B ₃	0,6	1,0	1,0	
B ₄	0,2	3,0	1,1	
C ₁	0,3	2,0	0,4	
C ₂	0,2	3,0	0,5	
C ₃	0,2	3,0	1,0	
C ₄	0,6	1,0	1,5	
D ₁	0,3	2,0	0,6	
D ₂	0,2	3,0	0,6	
D ₃	0,1	6,0	0,7	
D ₄	0,2	3,0	1,3	

Tabelle 7: Zusammenstellung der Meßergebnisse i_{\max} , V , V_w und V/V_w für 41 Cr4

Beiz- lösung	i_{\max} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$V = \frac{i}{i'}$	$V_w = \frac{w}{w'}$	$\frac{V}{V_w} = \frac{x}{x'}$
A	3,2			
B ₁	1,2	2,7	3,4	0,8
B ₂	1,4	2,3	2,3	1,0
B ₃	0,8	4,0	3,7	1,1
B ₄	1,5	2,1	3,7	0,6
C ₁	2,0	1,6	1,6	1,0
C ₂	0,6	5,3	2,0	2,7
C ₃	2,1	1,5	3,5	0,4
C ₄	1,9	1,7	3,8	0,4
D ₁	0,7	4,6	2,7	1,7
D ₂	0,4	8,0	3,1	2,6
D ₃	0,2	16,0	3,1	5,2
D ₄	0,3	10,7	4,2	2,5

Tabelle 8: Abtragsraten von unlegierten und niedriglegierten Stählen bei freier Korrosion in Beizlösungen

Beiz- lösung	Abtragsrate w_{int} in $\text{g}/\text{m}^2 \times \text{h}$				
	ARMCO -Eisen	St 37-2	Ks*	StE 690	41 Cr4
A	28,6	12,7	22,0	4,3	15,1
B ₁	3,0	4,3	4,7	4,9	4,4
B ₂	5,2	6,8	7,2	7,4	6,5
B ₃	2,8	3,7	4,3	4,3	4,1
B ₄	2,6	3,7	3,8	4,0	4,1
C ₁	7,9	10,2	12,6	11,8	9,2
C ₂	6,0	7,4	8,8	8,8	7,4
C ₃	2,5	5,3	5,8	4,1	4,3
C ₄	1,8	3,9	3,6	2,9	4,0
D ₁	3,8	6,2	7,3	7,3	5,7
D ₂	3,8	5,0	5,7	6,7	4,9
D ₃	3,6	5,2	5,6	6,1	4,9
D ₄	2,1	2,8	3,1	3,2	3,6

* Kesselbaustahl

Eine Korrelation zwischen Wasserstoffpermeation und Abtragsrate besteht nicht. Ein Grenzwert für eine kritische Wasserstoff-Permeationsstromdichte hinsichtlich der wasserstoffinduzierten Rißbildung und Spannungsrißkorrosion kann aus den Untersuchungen allerdings nicht abgeleitet werden. Nach neueren Untersuchungen scheinen Verspannungsprüfungen an hochfesten Stählen nach dem Beizen in Säure zur direkten Bestimmung der Wirksamkeit von Beizinhibitoren geeignet zu sein [18]. Durch Kopplung dieses Verfahrens mit Wasserstoff-Permeationsmessungen sollten Aussagen zu einem Grenzwert der Wasserstoffpermeation in Abhängigkeit von der Beizdauer für wasserstoffinduzierten verzögerten Spröbruch möglich sein.

Im einzelnen zeigte sich folgendes:

ARMCO-Eisen

ARMCO-Eisen lieferte von allen untersuchten Stählen die höchste Permeationsstromdichte in der nichtinhibierten Beizlösung A von $14,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Materialproben aus ARMCO-Eisen im Gegensatz zu den übrigen Stählen nicht kugelgestrahlt sondern gewalzt waren, was zu erhöhter Wasserstoffaufnahme führen kann. Bei den inhibierten Beizlösungen zeigten die Werte der Wasserstoffpermeation für die mit Inhibitor I inhibierten Beizlösungen B ein Maximum nach einer Abarbeitungszeit von 31 Tagen. Bei den mit Inhibitor II bzw. III inhibierten Beizlösungen C bzw. D sanken die Wasserstoff-Permeationsstromdichten mit der Abarbeitungszeit auf einen annähernd konstanten Wert. Die Wasserstoffaufnahme wurde am besten durch die Inhibitoren I und II vermindert. Die maximalen Wasserstoff-Permeationsstromdichten liegen hier zwischen 1 und $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Abb. 5).

Überraschend ist die unterschiedliche maximale Wasserstoffpermeation in den Beizlösungen B und C, da beide als Wirksubstanz Hexamethylentetramin enthalten. Dieses Verhalten kann auf die unterschiedlichen Einsatzkonzentrationen der Inhibitorgemische nach Herstellerangaben zurückzuführen sein.

Ursachen für die Abnahme der Wasserstoffabsorption ($V > 1$, Gl. <9>) ist die Wirksamkeit der Inhibitorgemische als Inhibitoren der abtragenden Korrosion ($V_w > 1$, Gl. <10>). Da in

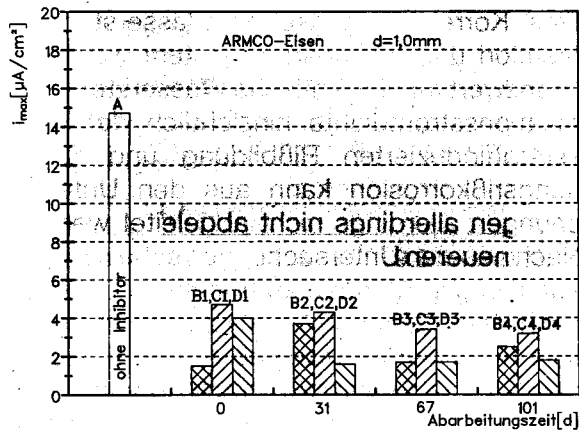


Abb. 5: Einfluß der Abarbeitungszeit der Beizlösungen auf die maximale Wasserstoffpermeation von ARMCO-Eisen

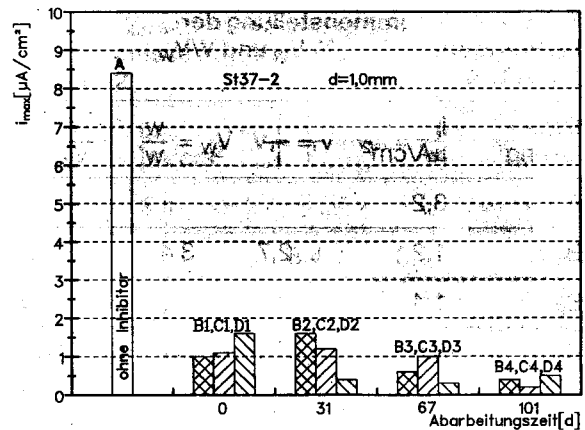


Abb. 6: Einfluß der Abarbeitungszeit der Beizlösungen auf die maximale Wasserstoffpermeation von St 37-2

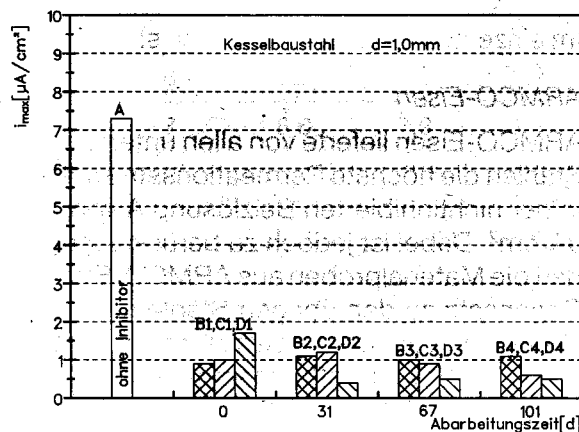


Abb. 7: Einfluß der Abarbeitungszeit der Beizlösungen auf die maximale Wasserstoffpermeation von Kesselbaustahl

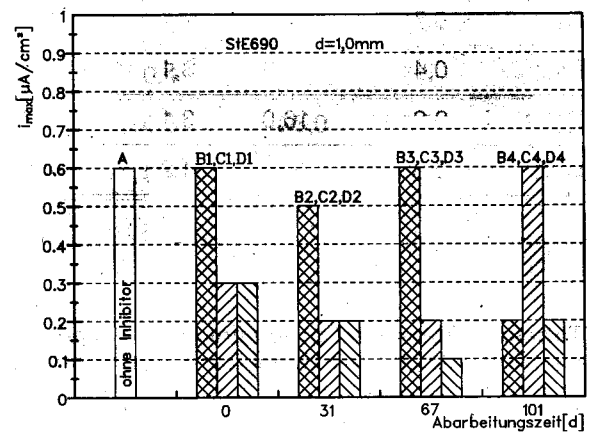


Abb. 8: Einfluß der Abarbeitungszeit der Beizlösungen auf die maximale Wasserstoffpermeation von St E 690

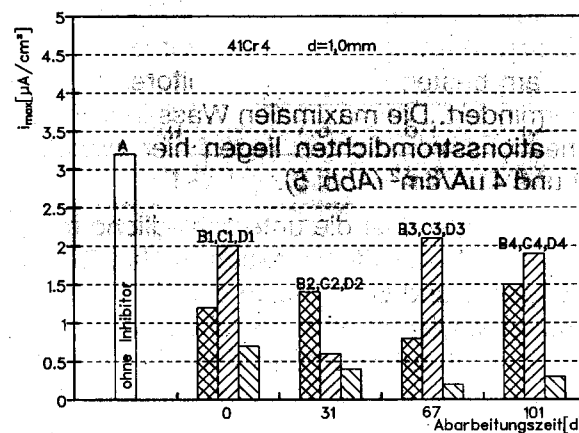


Abb. 9: Einfluß der Abarbeitungszeit der Beizlösungen auf die maximale Wasserstoffpermeation von 41Cr4

den meisten Fällen $V < V_w$ ist, sind die Inhibitoren innerhalb des Abarbeitungszeitraumes praktisch alle Promotoren (Gl. <11>, Tab. 3 und 8).

St 37-2 und Kesselbaustahl

Beide Stähle zeigen ein ähnliches Wasserstoff-Permeationsverhalten. In der nicht inhibierten Beizlösung A liegen die maximalen Permeationsstromdichten bei $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Permeationswerte durchlaufen für die mit Inhibitor I inhibierten Beizlösungen B wiederum nach einer Abarbeitungszeit von 31 Tagen ein Maximum. Für Kesselbaustahl ist der entsprechende Verlauf weniger ausgeprägt. Das Langzeitverhalten der mit Inhibitor II inhibier-

ten Beizlösungen C ähnelt dem der mit Inhibitor I inhibierten Beizlösungen B. Bei Inhibitor III-Zusatz sinkt die Wasserstoffpermeation mit der Abarbeitungszeit auf einen annähernd konstanten Wert (Abb. 6 und 7).

Die Wirksamkeit der Inhibitoren für die abtragende Korrosion ist für St 37-2 und Kesselbaustahl wesentlich geringer als für ARMCO-Eisen (Tab. 8). Die maximalen Wasserstoff-Permeationsstromdichten liegen zwischen 0,2 und 1,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Inwieweit die Inhibitoren tatsächlich Antipromotoreigenschaften besitzen

($V/V_w > 1$ mit $V_w > 1$, Tab. 4 und 5) ist fraglich, da in den Beizlösungen Fe^{3+} - neben Fe^{2+} -Ionen nachgewiesen wurden. Die Wasserstoffabscheidung kann zugunsten der Fe^{3+} -Reduktion vermindert werden. Infolge der Potentialverschiebung zu positiveren Werten durch die Fe^{3+} -Ionen wird die Abtragsrate erhöht [7].

Durch diese Reaktionen können die Verhältnisse V vergrößert und V_w verkleinert werden, so daß letztlich Antipromotoreigenschaften von Inhibitoren bei $V/V_w > 1$ vorgetäuscht werden. Dies müßte allerdings genauer untersucht werden.

St E 690

Die maximale Wasserstoff-Permeationsstromdichte beträgt 0,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ in der nichtinhibierten Beizlösung A und liegt damit im Vergleich mit den anderen untersuchten Werkstoffen extrem niedrig. Durch die Inhibitorzugabe erfolgt demzufolge nur eine geringe oder keine weitere Senkung der Wasserstoffabsorption. Dies ändert sich auch für die verschiedenen Abarbeitungszeiten nicht wesentlich (Abb. 8).

Die Wirkung der Inhibitoren auf die abtragende Korrosion von St E 690 ist unzureichend, überwiegend sind sie unwirksam bzw. es tritt Stimulation ein (Tab. 6 und 8). Deshalb werden auch keine Aussagen zu Promotor- bzw. Antipromotoreigenschaften der inhibierten Beizlösungen nach Gl. <11> getroffen, da dies nur für $V_w > 1$ möglich ist.

41Cr4

In der nichtinhibierten Beizlösung A liegt die maximale Wasserstoff-Permeationsstromdichte mit 3,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ weit unter den entspre-

chenden Werten für ARMCO-Eisen, St 37-2 und Kesselbaustahl, aber über dem Wert für St E 690. Durch Zugabe der Inhibitorgemische wird eine Inhibition der wasserstoffinduzierten Korrosion erreicht. Am wirksamsten erwiesen sich die mit Inhibitor I bzw. III inhibierten Beizlösungen. Die Abarbeitungszeit hat einen relativ geringen Einfluß auf die Wasserstoffabsorption (Abb. 9).

Eine Inhibition der abtragenden Korrosion erfolgt bei allen Abarbeitungszeiten (Tab. 7 und 8) und ist geringer als bei ARMCO-Eisen. Nach den Ergebnissen der Verhältnisse V , V_w und V/V_w sind die Inhibitoren in bezug auf 41Cr4 wie bei St 37-2 und Kesselbaustahl Antipromotoren der Wasserstoffabsorption. Da jedoch die Beizlösungen neben überwiegend Fe^{2+} -Ionen geringe Mengen Fe^{3+} -Ionen enthielten, sind diese Daten kritisch zu sehen.

5 Zusammenfassung

Für den Betreiber von Beizbädern ist es trotz zahlreicher Untersuchungen von Beizinhibitoren weitgehend unklar, wie lange eine Beizlösung verwendet werden kann, ohne mit einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Stahls durch Wasserstoffaufnahme rechnen zu müssen. Zerfallsprozesse von Inhibitoren beim Langzeiteinsatz vermindern u. a. die wirksame Inhibitorkonzentration. Die Inhibitoren können als Promotoren oder Antipromotoren der Wasserstoffabsorption wirken. Mit der Möglichkeit ihrer Beeinflussung durch Zerfallsprodukte der Inhibitoren muß gerechnet werden.

Das Forschungsziel der durchgeführten Untersuchungen bestand in der Ermittlung der maximalen Wasserstoffpermeation in einer modifizierten Devanathan-Doppelzelle und der Abtragsrate von ausgewählten unlegierten Stählen in zunehmend abgearbeiteten inhibierten salzsauren Beizlösungen. Auf diese Weise wurde das Langzeitverhalten inhibierter Beizsäuren über einen Zeitraum von drei Monaten erfaßt. Gleichzeitig sollte anhand der Daten für Wasserstoffpermeation und Abtragsrate geprüft werden, ob die Inhibitoren Promotoren oder Antipromotoren der Wasserstoffaufnahme sind.

Die Arbeiten umfaßten die Messung der Wasserstoffpermeation und Abtragsrate an ARMCO-Eisen, St 37-2, Kesselbaustahl, St E 690

und 41Cr4 in eisenhaltiger Salzsäure ohne und mit Inhibitorgemischen auf Basis Hexamethylentetramin oder Butindiol. Dabei zeigte sich, daß die inhibierende Wirkung der Inhibitor-Handelsprodukte I, II und III in bezug auf die wasserstoffinduzierte Korrosion und die Abtragsrate bei ständiger Abarbeitung einer ursprünglich 15%igen Salzsäure über einen Zeitraum von drei Monaten für die Werkstoffe ARMCO-Eisen, St 37-2, Kesselbaustahl und 41Cr4 im Gegensatz zu St E 690 gegeben ist.

Bei St E 690 tritt - wenn überhaupt - nur eine geringe Verminderung der ohnehin sehr niedrigen Wasserstoffpermeation ein. Als Inhibitoren der abtragenden Korrosion sind die verwendeten Inhibitorgemische gegenüber St E 690 praktisch unwirksam bzw. führen sogar zu einer Stimulation der Korrosion.

Die unterschiedlichen Meßwerte für die maximale Wasserstoffpermeation bei den einzelnen Inhibitoren im Zeitraum der Abarbeitung dürften wesentlich mit Veränderungen in der Beizlösung durch die unter den Versuchsbedingungen nicht auszuschließende Oxydation geringer Mengen an Fe^{2+} - zu Fe^{3+} -Ionen zusammenhängen, wobei das Redoxpotential der Beize zu positiveren Potentialen verschoben wird, bei dem die Fe^{3+} -Reduktion bevorzugt gegenüber der Wasserstoffreduktion abläuft, was gleichbedeutend mit einer mehr oder weniger verminderten Wasserstoffabsorption ist, je nach Konzentration der Fe^{3+} -Ionen. Zur Vermeidung dieses Effektes müßte unter ständiger Stickstoffbelastung gearbeitet werden, was jedoch nicht praxisrelevant wäre.

Die Frage, welche Rolle Zerfallsprodukte der Inhibitoren spielen, kann anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht beantwortet werden.

Die verwendeten Inhibitorgemische bewirken alle über die Senkung der Geschwindigkeit der anodischen Teilreaktionen der Eisenauflösung eine Verminderung der Wasserstoffaufnahme.

In bezug auf ARMCO-Eisen wirken die Inhibitoren in den Beizlösungen praktisch über den

gesamten Abarbeitungszeitraum als Promotoren, was ungünstig ist, da bei örtlicher Unwirksamkeit des Inhibitors die Wasserstoffaufnahme erhöht wird. Inwieweit die Inhibitoren bei St 37-2, Kesselbaustahl und 41Cr4 tatsächlich Antipromotoreigenschaften aufweisen, müßte durch weitere Untersuchungen bei vollständiger Vermeidung der Bildung von Fe^{2+} -Ionen geklärt werden.

Die Versuche bestätigen, daß eine Korrelation zwischen Wasserstoffpermeation und Abtragsrate nicht besteht. Zur besseren Auswertung der Wasserstoffpermeationsmessungen ist die Verwendung gewalzter Proben gegenüber kugelgestrahlten zu bevorzugen, da erstere die größere Neigung zur Wasserstoffaufnahme besitzen.

Gefördert mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft über die AIF und den Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V. im Rahmen des AIF-Themas 9401 B.
Autorenanschrift: Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH, Hermann-Reichelt-Straße, Geb. 418, D-01109 Dresden

Literatur

- [1] Wasserstoff und Korrosion. D. Kuron (Herausgeber), Bonner Studienreihe, Verlag Irene Kuron, Bonn 1986
- [2] G. Schmitt: Br. Corros. J., 1984, Vol. 19, No. 4, S. 165 - 176
- [3] E. Heitz; R. Henkhaus; A. Rahmel: Korrosionskunde im Experiment. 2. Auflage, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH, 1990
- [4] R.S. Chandhary; E. Riecke: Werkstoffe und Korrosion 32, (1981), S. 73-78
- [5] E. Riecke: Arch. Eisenhüttenwesen 49 (1978) Nr. 11, S. 509 - 520
- [6] E. Riecke; K. Bohnenkamp: Z. Metallkunde 75 (1984) H. 1, S. 76-81
- [7] G. Schmitt: H-ind. Spannungsrißkorrosion - Inhibition der Beize und deren Kontrolle; Vortrags- und Diskussionsveranstaltung 1990 des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V., S. 155-185, Düsseldorf 1991
- [8] A. Rahmel; W. Schwenk: Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Weinheim 1977
- [9] H. Schlerkmann; W. Schwenk; Werkstoffe und Korrosion 35, (1984), S. 449-454
- [10] H. Schlerkmann; W. Schwenk: GAV-Bericht Nr. 108, S. 35-42, Düsseldorf 1988
- [11] R. Rituper: Beizen von Metallen, Eugen G. Leuze Verlag, Saugau /Württ. 1993
- [12] E. Riecke: Werkstoffe und Korrosion 32 (1981) S. 66-72
- [13] E. Riecke: Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) S. 106-112
- [14] M. A. V. Devanathan; Z. Stachurski; J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 619
- [15] H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag, 3. Auflage, Berlin 1990, S. 371
- [16] D. Horstmann: GAV-Bericht Nr. 108, S. 3-23, Düsseldorf 1988
- [17] W. Paatsch: Galvanotechnik 85 (1994) Nr. 3, S. 767 - 773
- [18] H.G. Zerbies: Galvanotechnik 86 (1995) Nr. 2, S. 398-403