

AUS FORSCHUNG UND TECHNIK

F. Feser, A. Friedrich, F. Scheide
Märkische Fachhochschule Iserlohn

Einfluss des Langzeiteinsatzes von Inhibitoren in Salzsäure-Beizen auf die wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion

Bericht Nr. 144
des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V.
GAV-Nr. FB 9

Die Untersuchungen wurden vom Bundesminister für Wirtschaft (BMWi) und von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) gefördert, AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11577/N1

Einfluss des Langzeiteinsatzes von Inhibitoren in Salzsäure-Beizen auf die wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion
R. Feser, A. Friedrich, F. Scheide

Märkische Fachhochschule Iserlohn

Labor für Korrosionsschutztechnik

Frauenstuhlweg 31, 58644 Iserlohn

www.mfh-iserlohn.de

Zusammenfassung

Der Einfluß von handelsüblichen Inhibitoren auf die Wasserstoffaufnahme von Stählen (St52, StE460, StE690, 42CrMo4) in 15 % Salzsäure wurde studiert. Die Beize wird kontinuierlich durch das Eintauchen verzunderter Stahlbleche abgearbeitet. Der Einfluß der Abarbeitung auf die wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion wird durch Zugversuche in der Beize geprüft. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Abarbeitung der Beize, die Bruchdehnung und Brucheinschnürung geringer wird und sich den Werten in der nichtinhibierten Säure annähert. Begleitend wird die Wasserstoffpermeation untersucht. Die Permeationsstromdichten steigen mit zunehmender Abarbeitung.

1 Einleitung

Vor dem Verzinken werden Stahlteile durch Beizen in verdünnter Salzsäure von Rost und Zunder befreit. Der dabei entstehende Wasserstoff kann teilweise vom Stahl aufgenommen werden [1] und zu einer Schädigung durch wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion führen. Der Abtrag des Grundwerkstoffes durch das Beizen wird durch die Zugabe von Inhibitoren gehemmt. Der Einfluss der Inhibitoren auf die Wasserstoffaufnahme des Stahls wurde verschiedentlich untersucht [2], der Einfluss des Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs in Abhängigkeit des Abarbeitungsgrades der Beize aber noch nicht.

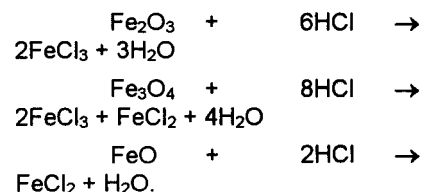
Die Wasserstoffaufnahme des Stahls kann durch Inhibitoren beeinflusst werden. Ein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen der Wasserstoffaufnahme und der Hemmung der Eisenauflösung besteht aber nicht. Für die Praxis interessiert wie sich die Wirksamkeit der Inhibitoren im Verlaufe der mehrmonatigen Nutzung in der Beize verändern. Weiterhin besteht Bedarf ein einfaches, praxistaugliches Verfahren zu entwickeln um die Beize dahingehend zu prüfen ob für die Stähle eine Gefahr durch Wasserstoffversprödung vorliegt.

Im Rahmen eines durch die AIF (AIF-Vorhaben Nr.: 11577 N/1) geförderten Vorhabens soll eine praxisnahe Abarbeitung von mit unterschiedlichen handelsüblichen Produkten inhibierten Beizen im Labor stattfinden. Die Änderungen der Eigenschaften der Beize werden durch die Ermittlung der mechanischen Kennwerte ver-

schiedener Stähle sowie durch Permeationsmessungen festgestellt.

1.1 Wasserstoffentwicklung

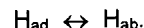
Beim Beizen reagiert die Salzsäure mit den Eisenoxiden (Rost und Zunder) gemäß folgender Gleichungen [3]:



Die Eisenoxide werden chemisch gelöst und die Oberfläche wird gereinigt. Neben diesem gewünschten Prozess erfolgt beim Beizen von Stahlteilen mit Salzsäure ein Angriff der Salzsäure auf den Grundwerkstoff nach folgender Gleichung:



Dabei entsteht als Zwischenschritt atomarer, auf der Oberfläche adsorbierter Wasserstoff H_{ad} , der teilweise vom Stahl aufgenommen werden kann und dann im Werkstoffinneren als absorbiertes Wasserstoff H_{ab} vorliegt.



Der absorbierte Wasserstoff tritt in Wechselwirkung mit den Gitteratomen und kann zu unterschiedlichen Werkstoffschädigungen führen. Über die Wirkung des aufgenommenen Wasserstoffes im Gefüge gibt es verschiedene Modelle. Es ist dabei davon auszugehen, dass Wasserstoff zum einen die Bindungskräfte zwischen den Metallatomen an der Risspitze schwächt und/oder die Beweglichkeit von Versetzung behindert, wodurch das Verformungsvermögen insbesondere vor der Risspitze behindert wird. Die Duktilität wird herabgesetzt, die plastische Formänderungsfähigkeit wird eingeschränkt, so dass der Werkstoff beim Anlegen einer äußeren Zugspannung spröde reißt. Die wasserstoffinduzierte

Spannungsrisskorrosion wird deshalb auch als Wasserstoffversprödung bezeichnet.

Der während des Beizens aufgenommene Wasserstoff wird beim Feuerverzinken im Stahl eingeschlossen und kann dann bei mechanischer Belastung zu verzögerten Brüchen führen.

1.2 Inhibitoren

Beim Beizen soll der Säureangriff auf den Grundwerkstoff und die Aufnahme von Wasserstoff durch die Zugabe von Inhibitoren zur Salzsäure vermindert werden. Es besteht allerdings kein direkter Zusammenhang zwischen der Inhibition der Metallauflösung und der Wasserstoffaufnahme. Der Inhibitionsbegriff wird meist auf die Hemmung der abtragenden Korrosion bezogen, wobei es aber möglich ist, dass ein Stoff die abtragende Korrosion inhibiert, aber die Absorption von Wasserstoff aus der Korrosionsreaktion unbeeinflusst lässt oder gar stimuliert. Inhibitoren beeinflussen die Kinetik der Metallauflösung und der Wasserstoffaufnahme also unterschiedlich. Eine experimentelle Überprüfung von 10 handelsüblichen Substanzen, die für die Inhibition von Säuren und Sauer gas Anwendung finden, ergab keine Korrelation zwischen der Hemmwirkung für Säurekorrosion und der für H-Absorption [4]. Die Verringerung der Eisenauflösung ist daher als Kriterium zur Abschätzung der Inhibition der Diffusion des atomaren Wasserstoffes ungeeignet. Der Hemmwert eines Inhibitors wird wie folgt definiert [3].

$$\text{Hemmwert} = 100 \frac{m_r - m_{\text{inh}}}{m_r} \%$$

mit m_r : Massenverlust an Eisen in reiner Säurelösung und
mit m_{inh} : Massenverlust an Eisen in inhibierter Säurelösung

Typische Inhibitoren für Salzsäure sind Hexamethylentetramin und Butindiol. Die in Gegenwart vom dreiwertigen Eisen beobachteten niedrigen Permeationsraten sind weniger auf die Wirkung von Inhibitoren als auf die Verschiebung des Redoxpotentials durch Fe(III)-Salze zu positiveren Werten zurückzuführen. Wichtig ist auch die Erkenntnis, dass die beobachteten Eigenschaftsprofile von Inhibitoreinzelsubstanzen auf das Verhalten untersuchter kommerzieller Inhibitoren übertragbar ist [5].

Inhibitoren werden in der Regel spezifisch adsorbiert und bilden dünne Deckschichten auf der Stahloberfläche aus. Hierbei wird die Auflösung von Eisenoxidschichten durch die Salzsäure nicht nennenswert beeinträchtigt, die Reaktion der Säure mit dem metallischen Grundwerkstoff wird jedoch stark reduziert. Die Adsorption ist konzentrationsabhängig und bei Unterschreiten einer kritischen Konzentration sinkt die Schutzwirkung.

2 Experimentelles

2.1 Abarbeitung des Bades

Die verwendeten Beizbecken haben die Abmessungen 70 x 15 x 30 cm³ (Länge x Breite x Tiefe). Das Badvolumen beträgt 30 Liter. Die verwendete Salzsäure ist 15 %ig. Die Beize befindet sich auf Raumtemperatur.

Die Alterung bzw. Abarbeitung der Beizbäder soll möglichst praxisnah erfolgen. Aus diesem Grund wurde eine Tauchvorrichtung hergestellt, mit deren Hilfe die Proben zeitgesteuert in die Beize getaucht und auch wieder entnommen werden konnten. Die Beizen wird an 9 h pro Tag benutzt (6 Intervalle à 90 min). Der Blechdurchsatz beträgt 1,44 m² pro Tag.

In der Praxis werden zum Beizen von Stahl ca. 20 l konzentrierter Salzsäure (30 - 32 % HCl) pro Tonne (Stahloberfläche ca. 100 m²/t) eingesetzt. Zum Abarbeiten des Beizbades (30 Liter) unter Praxisbedingungen sind demnach ca. 75 m² Blech zu beizen. Zur Simulation praxisnaher Bedingungen werden Zunderschichten durch Aufheizen der Proben auf 600 °C für 2 Stunden erzeugt.

Das Beizbad wird regelmässig analysiert, die Säurekonzentration und der Fe²⁺- sowie der Fe³⁺-Gehalt bestimmt. Es ist bekannt, dass bei Stählen mit zunehmender Fe³⁺-Konzentration die Metallauf Lösungsgeschwindigkeit zunimmt und die Wasserstoffaufnahme sinkt [8].

Als Inhibitoren werden eingesetzt:

- Ferhibit HAT, Konzentration 1,25 g/L (Fa. Chemetall/Wocklum) (Fa.)
- Silvinol 40, Konzentration 1,25 g/L (Dr. Ferner Chemie) (Dr.)
- Hydroob I 92, Konzentration 1,25 g/L (Norsk Hydro Chemtech) (Norsk Hydro)

2.1.1 Permeationsmessungen

Der absorbierte Wasserstoff kann im Stahl diffundieren. Mit Hilfe von Permeationsmessungen kann über eine Messung des Permeationsstroms die Menge und die Aktivität an der Metalloberfläche des Wasserstoffs bestimmt werden. Der schematische Aufbau einer Permeationszelle nach Devanathan sowie der beispielhafte Verlauf einer Permeationskurve mit dem Einfluß von Inhibitoren und Promotoren ist in der Abb. 1 gezeigt.

Im Anodenraum befindet sich 0,1 N NaOH die mit Stickstoff gespült wird. Um den durch die Stahlmembran diffundierenden Wasserstoff quantitativ zu oxidieren, wird ein anodisches Potential mit $E_a = +250 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ vorgegeben. Nach der Einstellung einen konstanten Blindstroms wird dann auf der Kathodenseite die 15 %-ige Salzsäure eingefüllt, die während der Messung mit Luft gespült wird [8,9].

Die Abb. 2 zeigt die aufgenommenen Permeationsstromdichte des Stahls StE 460 in Abhängigkeit von der Zeit.

Im stationären Fall gilt das 1. Fick'sche Gesetz, demnach der Strom proportional zur Aktivität des Wasserstoffs an der Metalloberfläche ist

$$i = -z \cdot F \cdot D \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x}$$

(eindimensionaler Fall)

mit i : Stromdichte, z : Ladungszahl, F : Faradaykonst., D : Diffusionskoeffizient von H^+ im Stahl, a : Aktivität H^+ , x : Dicke Blech

Der aufgenommene Wasserstoff besitzt eine relativ große Beweglichkeit im Gitter des Stahles, die durch den Diffusionskoeffizient charakterisiert wird. Dessen Größe hängt von der Stahlsorte, dem Gefügestand und von den eingesetzten Legierungselementen ab und ist mit Hilfe von Permeationsmessungen bestimmbar.

Nach Riecke [7] ist das Auftreten von wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion eines Stahls im wesentlichen mit der Wasserstoffaktivität an der Oberfläche verknüpft, so dass die mechanischen Untersuchungen sowie die Permeationsmessungen zusammen ein geschlossenes Bild über die Gefährdung durch Wasserstoff in der Beize ermöglichen sollten.

Die für die Permeationsversuche verwendeten Stähle sind zwar nominell aus den gleichen Werkstoffen hergestellt, wie die für die Zugproben verwendeten, mussten aber aus einer anderen Charge gefertigt werden.

St 52-3
42CrMo4
STE 460
QSTE 690

Die Permeationsbleche haben die Abmessungen 40 x 40 x 1 mm³. Die Oberfläche wird mit Schleifpapier bis Körnung 500 geschliffen. Eine Seite wird palladiert

2.1.1 Zugversuche

Folgende Stähle wurden untersucht:

- St 52-k
- 42CrMo4-k
- QSTE 460
- TSTE 690

Für die mechanischen Untersuchungen wurden Rundzugproben mit einer Prüflänge von 25 mm und einen Prüfdurchmesser von 3,5 mm gefertigt. Die Oberfläche wird mit Schleifpapier auf der Drehbank bis Körnung 2500 vorbehandelt. Danach werden die Proben mit Aceton entfettet und nach DIN 50 922 elektroliert.

Zur Charakterisierung des Einflusses des Wasserstoffs werden dem Beizbad nach verschiedenen Zeiten Proben entnommen. Die Zugversuche werden in einer Glaszelle

durchgeführt, in der sich die Säure befindet. Nach dem Versuch wird die Säure wieder dem Beizbad zugeführt. Der Einfluss des Wasserstoffs macht sich in den mechanischen Kennwerten Bruchdehnung und -einschnürung, die aus dem Zugversuch ermittelt werden, bemerkbar.

Das Auftreten der Wasserstoffversprödung ist abhängig von der Dehnrate. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Dehnraten von 10⁻⁶s⁻¹ die Wasserstoffversprödung sich reproduzierbar in der Brucheinschnürung bemerkbar macht [10]. Mit kleineren Dehnraten macht sich der Einfluss des Wasserstoffs stärker bemerkbar. Vorversuche haben gezeigt, dass Dehnraten im Bereich 10⁻⁵s⁻¹ bis 10⁻⁶s⁻¹ geeignet sind wasserstoffinduzierten Korrosionserscheinungen sichtbar zu machen, kleiner Dehnraten sind aus zeitlichen Gründen nicht realisierbar.

Die Dehnrate beträgt 6,88*10⁻⁶ s⁻¹ entsprechend einer Zuggeschwindigkeit von 0,01032 mm/min.

2.1.3 Spannringversuche

Mit einem einfachen Verfahren sollte geprüft werden ob die Beize eine Versprödung der Stähle hervorruft. Dazu werden zum einen Wellensicherungsringe nach DIN 471 mit einem Innendurchmesser von 6 mm aus dem Werkstoff C 75 auf einen Glaszylinder aufgezogen. Die Zeit bis zum Bruch wird registriert.

Versuche in inhibierter und nicht inhibierter Säure zeigten, dass innerhalb von 2,5 min alle 10 aufgespannten Sicherungsringe gebrochen waren. Ein deutlicher Einfluss des Inhibitors konnte nicht festgestellt werden.

Als weitere Versuchsvariante wurden die Spannringe nach vorheriger Auslagerung in der Säure auf einen Dorn aufgeschoben. Mit Hilfe einer Hülse wird der Sicherungsring auf den Dorn aufgeschoben bis er bricht. Die Aufweitung des Sicherungsringe kann abgelesen werden und ist damit ein relatives Maß für die Bruchdehnung bezogen auf den Durchmesser des Rings im Ausgangszustandes.

3 Ergebnisse

3.1 Ergebnisse der Beizbadanalyse

Die Analyse der Beizbäder ergab einen nahezu linear ansteigenden Eisen(II)-Gehalt bis auf ca. 180 g/L bei nicht inhibierter sowie mit Hydroob inhibierter Säure. Bei der mit Ferhibit inhibierten Säure liegt der Eisengehalt bis zum momentanen Abarbeitungsgrad vergleichsweise etwas höher.

Die HCl-Konzentration fällt bei nicht inhibierter Säure und bei mit Hydroob inhibierter Säure von ca. 16 % auf 6 % ab.

In Abb. 3 sind die gemessenen Badparameter dargestellt.

3.2 Ergebnisse der Zugversuche

Bei den Zugversuchen wurden Proben mit einer Dehnrates $6,88 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$ konstant gedehnt. Bei jeder Probe wurden die Brucheinschnürung sowie die Bruchdehnung bestimmt.

Zugversuche mit nicht inhibierter Säure

Bei den Versuchen mit nicht inhibierter Säure konnte bei den gemessenen Parametern keine eindeutige Veränderung der Werkstoffkennwerte in Abhängigkeit vom Abarbeitungsgrad der Säure festgestellt werden. Der Werkstoff St 52 zeigte über den gesamten Versuchszeitraum eine Brucheinschnürung von durchschnittlich 14 % und die Bruchdehnung der Proben betrug ca. 5 bis 6 %. Wesentlich unkonstanter war das Verhalten von Werkstoff QStE 460. Er zeigte Einschnürungen von 1 bis 16 % und Verlängerungen zwischen 8 und 13 %. Möglicherweise ist dies auf die Probenfertigung aus Flachmaterial zurückzuführen.

Zugversuche mit inhibierter Säure

Die Abhängigkeit der Bruchdehnungen sowie der – einschnürungen vom Abarbeitungsgrad in mit Hydroob inhibierter Säure wurde überprüft. In der Abb. 4 ist exemplarisch die Brucheinschnürung in Abhängigkeit von der durchgesetzten Blechmenge dargestellt. In der frisch inhibierten Säure lag die Brucheinschnürung des Werkstoffs St 52 bei 26 %, an Luft betrug sie 28 %, d. h. der Einfluss des Wasserstoffs machte sich nicht stark bemerkbar. Mit zunehmendem Abarbeitungsgrad des Bades nahmen die Werte bis auf 16,5 % stetig ab. Sie entsprachen somit am Ende fast den Werten in nicht inhibierter Säure. Ein ähnlicher Verlauf war auch bei der Bruchdehnung feststellbar, die von 8 % auf 6 % abfiel.

Für die mit Ferhibit VP 10150 inhibierte Säure zeigt sich ein ähnliches Bild. Anfänglich zeigen sich keine Änderungen der Duktilität, bevor dann eine allmählich Abnahme festzustellen war (siehe Abb. 4).

Trotz einer größeren Streuung der Werte des Werkstoffs QStE 460, zeigen sich eindeutige Tendenzen mit zunehmender Abarbeitung des Beizbades. Die Brucheinschnürung an Luft wurde mit 29,5 % bestimmt. In frischer inhibierter Säure beträgt die Brucheinschnürung um 20 %. Innerhalb des Abarbeitungszeitraums fällt diese auf unter 15 %. In nicht inhibierter Säure liegen diese Werte während des gesamten Abarbeitungszeitraums nahezu konstant bei ca. 8 %. Die Bruchdehnung des Werkstoffs QStE 460 liegt bei 16,5 % an Luft, bei 13 bis 12 % in inhibierter Säure und bei ca. 10 % in nicht inhibierter Säure.

Die ermittelten Werte für Ferhibit lassen bis jetzt keine eindeutige Tendenz erkennen. Abb. 5 zeigt die Brucheinschnürung von QStE 460 in verschiedenen Medien in Abhängigkeit vom Abarbeitungsgrad des Beizbades. Die Werte in Ferhibit sind hier der Übersichtlichkeit wegen in Abb. 6 dargestellt.

Weiterhin wird der Werkstoff StE 690 mit verringerter Probenanzahl geprüft, d. h. die Abarbeitungszeit der Säure zwischen den einzelnen Zugversuchen wurde ver-

längert. Auch hier ist eine große Streuung zu beobachten. Die Änderungen der Werkstoffparameter in Abhängigkeit vom Abarbeitungsgrad der Säure sind in der Abb. 7 dargestellt. Die Brucheinschnürung beträgt an Luft 40 %, in der frischen mit Hydroob inhibierten Säure 33 % und fällt auf einen Wert von 26 % am Ende des Abarbeitungszeitraumes ab. In nicht inhibierter Säure liegt der Wert bei 14 %.

Die Bruchdehnung beträgt an Luft 12 %, in frischer mit Hydroob inhibierter Säure ebenfalls 12 % und beträgt dann 10 % am Ende der Standzeit des Beizbades ab.

In der mit Ferhibit inhibierter Säure zeigt sich eine ähnliche Tendenz wie in der mit Hydroob inhibierten Säure.

3.3 Ergebnisse der Permeationsversuche

3.3.1 Ergebnisse in nicht inhibierter Säure

Hier läßt sich feststellen, daß mit zunehmender Abarbeitung der Säure, die Permeationsstromdichte abnimmt. Bei allen Stählen findet sich hier eine Differenz zwischen der maximalen Stromdichte und der Endstromdichte. Erst nach einigen Stunden nimmt der Strom, nach durchlaufen eines Maximums, einen nahezu konstanten Wert an (siehe Abb 8).

3.3.2 Ergebnisse in mit Hydroob inhibierter Säure

Im Vergleich zu nicht inhibierter Säure sind die Permeationsstromdichten in mit Hydroob inhibierter Säure zu Anfang des Abarbeitungszeitraumes um Faktor 17 bis 25 (je nach Werkstoff) geringer. In Abhängigkeit von der im Beizbad durchgesetzten Blechmenge steigt die Permeationsstromdichten mit zunehmender Abarbeitung an. Vergleicht man die Permeationsstromdichten am Ende des Abarbeitungszeitraums miteinander, so sind die großen Unterschiede zwischen inhibierter Säure und nicht inhibierter Säure quasi nicht mehr vorhanden (siehe Abb. 8).

Desweiteren fällt auf, dass die einzelnen Permeationsmessungen meist keine ausgeprägten Maxima im Stromdichtenverlauf besitzen und somit maximale und Endstromdichte den gleichen Wert haben.

3.3.3 Ergebnisse in mit Ferhibit inhibierter Säure

Die Permeationsstromdichten zu Anfang des Abarbeitungszeitraums sind im Vergleich zu nicht inhibierter Säure je nach Werkstoff um Faktor 4 bis 10 geringer. Auch hier ist wie bei den Ergebnissen in mit Ferhibit inhibierter Säure eine Zunahme der Permeationstromdichten mit zunehmender Abarbeitung festzustellen. Die Abarbeitung dieses Beizbades ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen. Es zeichnet sich jedoch einen Annäherung der Werte der Permeationsstromdichten zwischen mit Ferhibit inhibierter Säure und nicht inhibierter Säure zum Ende des Abarbeitungszeitraums ab. Abb. 8 zeigt exemplarisch die ermittelten Permeationsstromdichten durch den Stahl

StE 460 in verschiedenen Medien in Abhängigkeit vom Abarbeitungsgrad des Beizbades.

3.4 Ergebnisse der Spannringsversuche

Spannrings wurden für unterschiedliche Zeiten in frischer Säure ausgelagert und anschließend auf einen Dorn aufgezogen. Die Bruchdehnung ist in der Tabelle 1 dargestellt. Kurze Auslagerungszeiten von 2 Minuten Dauer lieferten reproduzierbare Unterschiede zwischen inhiibierter und nicht inhiibierter Säure.

3.5 Ergebnisse der Massenabtragsversuche

Für die Bestimmung der Inhibitorwirkung wurden blanke Stahlbleche der geprüften Werkstoffe in nicht inhiibierter sowie in inhiibierter Säure ausgelagert. Über einen Zeitraum von 6 Wochen wurde der Massenverlust bestimmt. Die ermittelten Zahlenwerte zeigen für alle Werkstoffe, dass der Inhibitor Ferhibit (Inhibitorwirksamkeit: 96,7 % bis 98,5 %) im Vergleich zum Inhibitor Hydroob (Inhibitorwirksamkeit: 94,6 % bis 96,9 %) den blanken Stahl besser inhiibiert. Der Inhibitor Silvinol 40 wird noch geprüft.

In absoluten Zahlen lassen sich die Unterschiede zwischen Ferhibit und Hydroob jedoch deutlicher erkennen. Tabelle 2 zeigt die absoluten Massenverluste ausgelagerter Bleche nach 1106 Stunden.

4 Diskussion

4.1 Diskussion der Permeationsversuche

In der nicht inhiibierten Säure zeigt sich, dass sowohl die maximale als auch die sich einstellende stationäre Permeationsstromdichten mit der Zeit absinken. Dies lässt sich mit dem Abarbeitungsgrad des Beizbades, das zu einer Abnahme der Säurekonzentration führt erklären. Das Auftreten von Maxima kann durch die Ausbildung einer Beizbastschicht erklärt werden [8]. Es bildet sich ein poröser Belag, der die Rekombination des während der kathodischen Teilreaktion gebildeten atomaren Wasserstoffs zu molekularem begünstigt, was mit einer Abnahme der Aktivität des atomaren Wasserstoffs an der Metalloberfläche verbunden ist.

Zum anderen lösen sich zu Anfang edlere Metalle in der Säure und scheiden sich dann wieder auf der Oberfläche ab, was die Wasserstoffabsorption stark hemmen kann. Dies könnte bei den hier verwendeten Werkstoffen bei 42CrMo4 der Fall sein, der einen Chromanteil von ca. 1 % aufweist.

In den inhiibierten Säuren zeigt sich, dass mit zunehmender Abarbeitung der Beize ein Anstieg der Permeationsströme zu verzeichnen ist. Zwischen den beiden bisher untersuchten Inhibitoren zeigen sich Unterschiede. Da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind soll dies aber nicht diskutiert werden.

Deutlich zeigt sich aber mit zunehmender Abarbeitung eine Annäherung der Permeationsströme zwischen nicht inhiibierter Säure und inhiibierter Säure. Dies kann durch den sinkenden Gehalt der Inhibitoren während der Abarbeitung erklärt werden. Da eine praxisnahe Abarbeitung durchgeführt wird, wird der Inhibitor mit dem Beizgut ausgeschleppt sowie möglicherweise abgebaut. Damit ist auch der Unterschied zu vorangegangenen Untersuchungen erklärbar [2] in denen geringe Änderungen bzw. eine Abnahme der Permeationsströme mit der Zeit festgestellt wurden.

4.2 Diskussion der Zugversuche

Der wesentliche Punkt der Untersuchungen war der Einfluss der Abarbeitung auf die mechanischen Eigenschaften der Stähle. Dies ist für die Praxis von Bedeutung zeigt sich doch nach welchen Zeiten ein Inhibitor nachdosiert werden muss bzw. wann mit einer Gefährdung durch wasserstoffinduzierte Schäden zu rechnen ist.

Die Auswertung der verschiedenen im Zugversuch ermittelbaren Werte ergab, dass vor allem die Brucheinschnürung den Einfluss des Wasserstoffs gut widerspiegelt.

In nicht inhiibierter Säure findet man im Vergleich zu den Messwerten an Luft einen erheblichen Abfall der Brucheinschnürung und der Bruchdehnung. Die beiden bisher geprüften Inhibitoren bewirken einen Anstieg der mechanischen Kennwert in der Beize. Mit zunehmendem Abarbeitungsgrad sinken diese aber wieder und erreichen schließlich fast die Werte in der nichtinhiibierten Säure. Unterschiede ergeben sich insbesondere in Abhängigkeit von der geprüften Stahlsorte. Während die Werkstoffe St 52 sowie StE 690 durch die eingesetzten Inhibitoren in der relativ frischen Säure beinahe die Ausgangswerte an Luft erreichen gilt dies für den Werkstoff StE 460 nicht, hier ist lediglich ein geringer Anstieg der mechanischen Kennwerte zu beobachten.

Daraus ist abzuleiten, dass eine kontinuierliche Ergänzung des Inhibitors notwendig ist um die Wasserstoffaufnahme der Werkstoffe niedrig zu halten.

Das einfache Verfahren mit Hilfe von Spannrings den Zustand der Beize zu charakterisieren liefert im Laborversuch vielversprechende Ergebnisse, muss aber noch weiter auf seine Praxistauglichkeit geprüft werden.

Bei den Zugversuchen ist eindeutig eine Differenzierung zwischen den einzelnen Werkstoffen festzustellen. Die an Luft ermittelten Werkstoffkennwerte zeigen allerdings für alle Werkstoffe deutliche Abweichungen zu den in nicht inhiibierter Säure ermittelten. Betrachtet man die Werte die in inhiibierter Säure ermittelt wurden, so zeigt sich, dass die Inhibition der Wasserstoffversprödung je nach Werkstoff unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

Am stärksten wird die Wasserstoffaufnahme bei St 52 inhiibiert, da die Werte in frischer inhiibierter Säure fast denen an Luft entsprechen. Hier ist auch die größte Abnahme im Laufe des Abarbeitungsprozesses des Beizbades zu erkennen, da die Werkstoffkennwerte am Ende des Abarbeitungszeitraums fast denen in nicht in-

hibierter Säure entsprachen. Verglichen mit den Permeationsmessungen ist bei St 52 ebenfalls eine Annäherung der Permeationsstromdichten am Ende des Abarbeitungszeitraums zu erkennen.

5 Danksagung

Der AIF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen) und dem GAV (Gemeinschaftsausschuß Verzinken) wird für die Förderung des Vorhabens gedankt.

6 Literaturverzeichnis

- 1] Kaesche, H.; Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag (1990).
- [2] van Loyaen, D., Schulz, W.-D.; Galvanotechnik 87, Nr.5, Leuze-Verlag, Saulgau (1996).

- [3] Keller, A., Keller, R.; Draht Heft 2, Prost&Meiner-Verlag Coburg (1956).
- [4] Schlerkmann, H., Schwenk, W.; Werkstoffe und Korrosion 35, 449-454, Verlag Chemie GmbH (1984).
- 5] Schmitt, G. in Wasserstoff und Korrosion, Hrsg.: Kuron, 255-299, D., Verlag Irene Kuron (1986).
- 6] Schmitt, G.; GAV-Schrift VII ,155-185, Hrsg.: Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V. Düsseldorf (1991)
- [7] Riecke, E., Johnen, B., Grabke, H.J.; Werkstoffe und Korrosion 36, 435-441, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1985).
- Jöns, H.; Diplomarbeit, Märkische Fachhochschule Iserlohn (1994).
- [9] Riecke, E.; Werkstoffe und Korrosion 32, 66-72, Verlag Chemie GmbH (1981).
- [10] Kirschner, W., Dahl, W., Schwenk, W.; Werkstoffe und Korrosion 43, 339-346, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1992).

7 Abbildungen und Tabellen

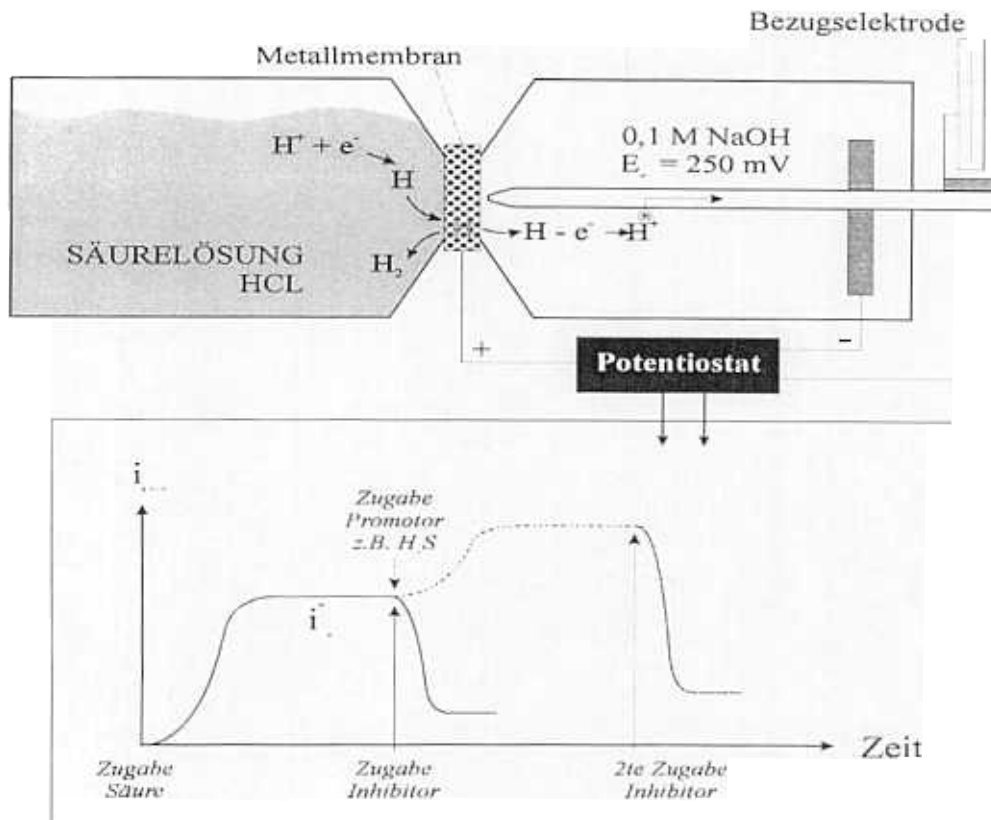


Abb.1: Messanordnung zur Untersuchung der Wasserstoffpermeation durch Metallmembranen mit Beispiels-H-Permeationsstromdichte-Zeitkurve in zusatzfreier, promotorhaltige bzw. inhibitorhaltiger Säure.

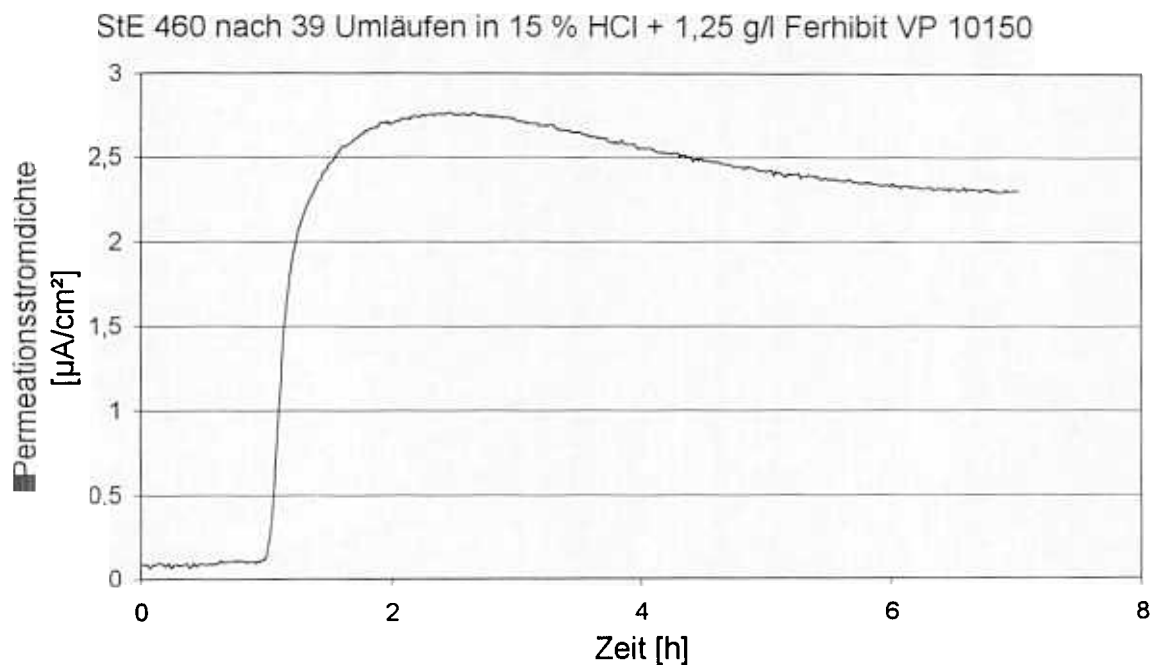


Abb 2. Permeationsstrom von StE 460 in abgearbeiteter Beize nach einem Durchsatz von 56 m² Blech in 15 % HCl + 1,25 g/l Ferhibit VP 10150.

Fe(II)- und HCl-Konzentration bei Inhibition mit Hydroob 92

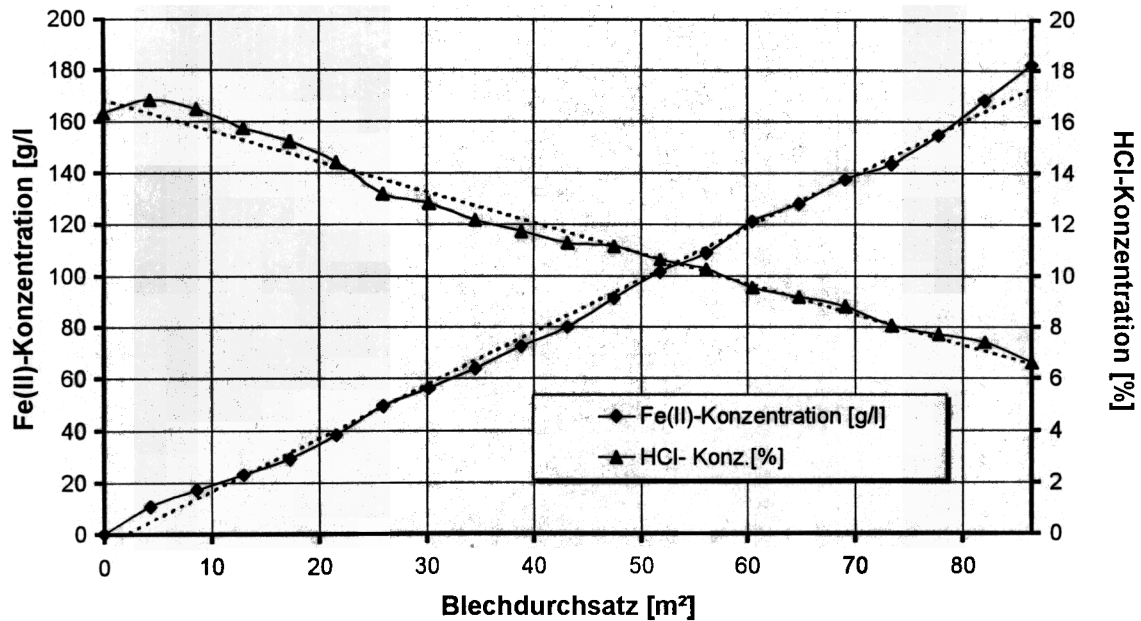


Abb. 3: Fe(II)-Gehalt und HCl-Konzentration in Abhängigkeit vom Abarbeitungsgrad des Beizbades.

Brucheinschnürung von St 52 in verschiedenen Medien

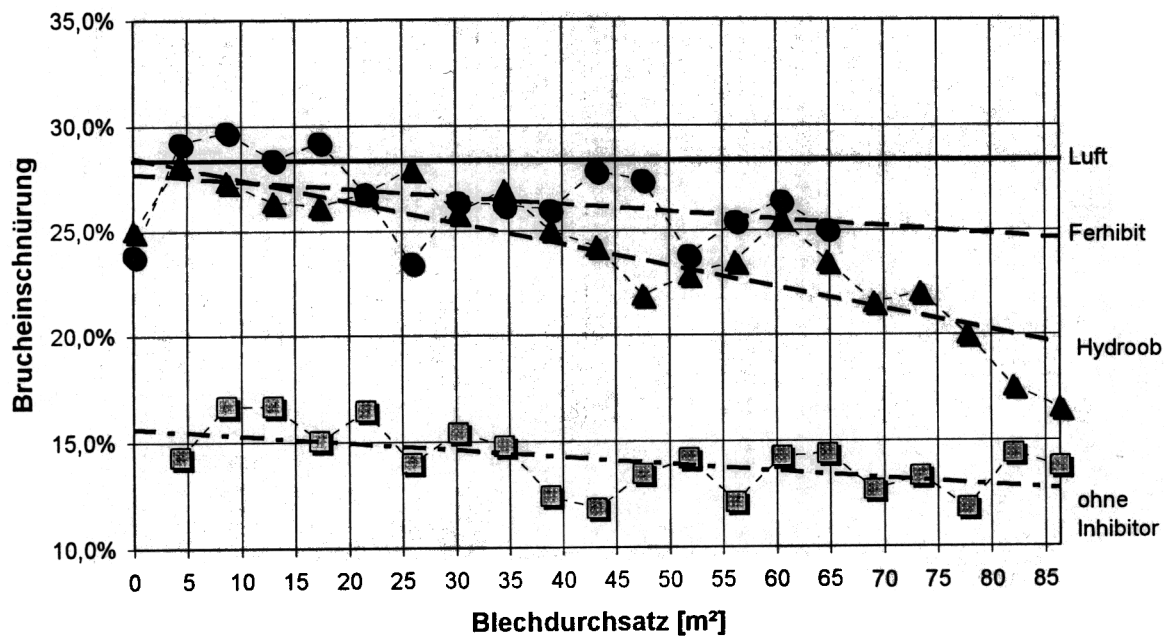


Abb. 4: Brucheinschnürung von St 52 in verschiedenen Medien.

Brucheinschnürung von QStE 460 in verschiedenen Medien

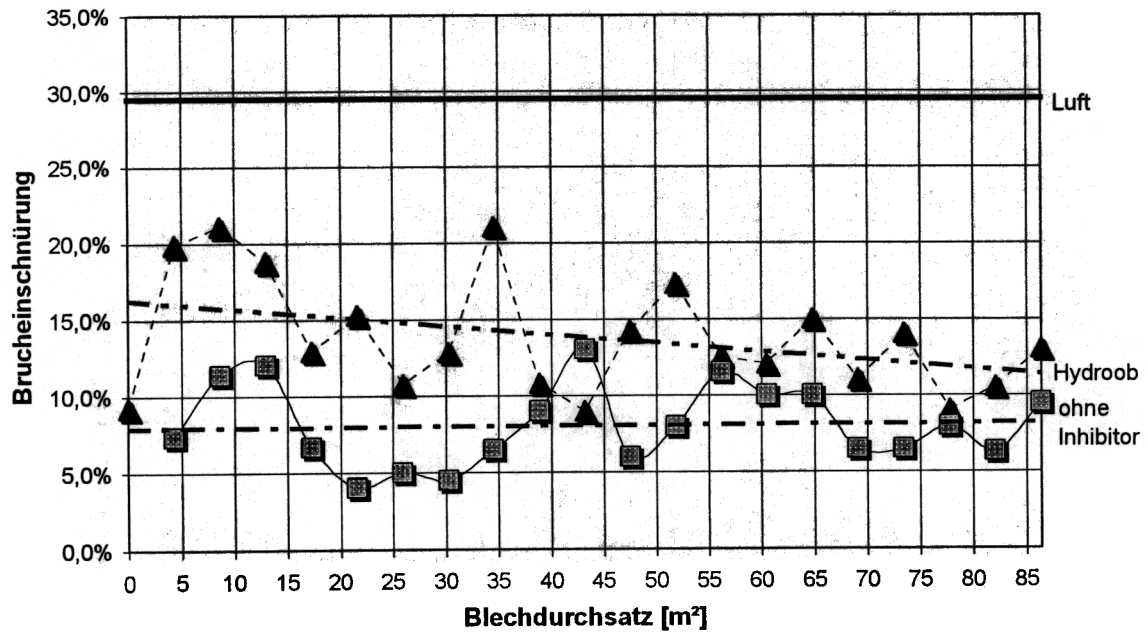


Abb. 5: Brucheinschnürung von StE 460 in mit Hydroob inhibierter sowie nicht inhibierter Salzsäure.

Brucheinschnürung von QStE 460 in verschiedenen Medien

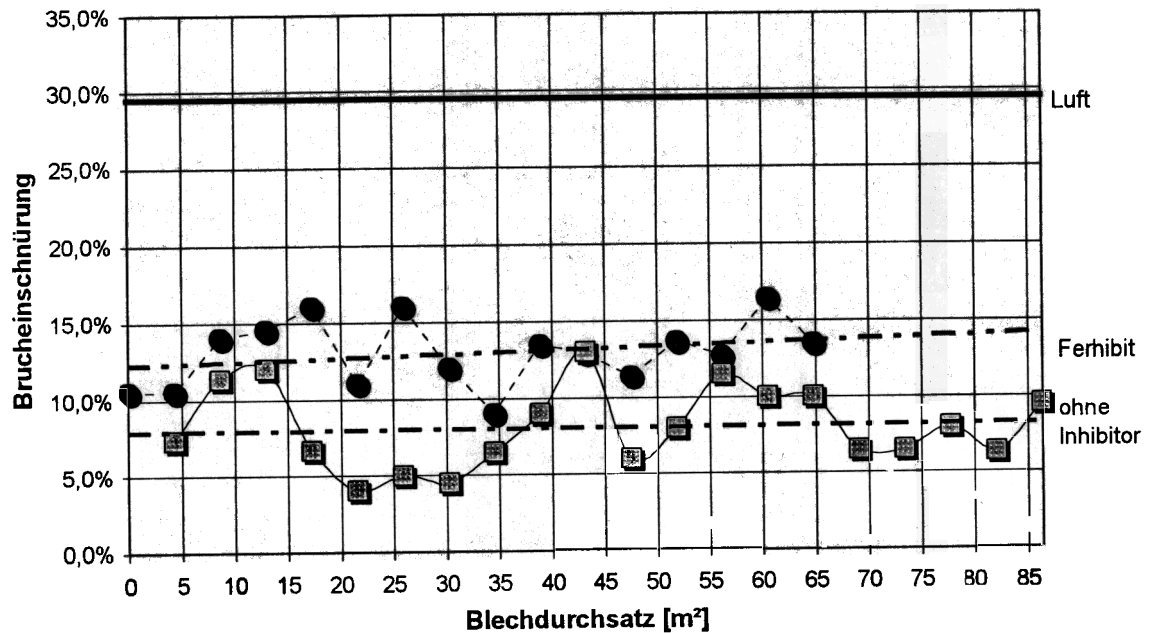


Abb. 6: Brucheinschnürung von StE 460 in mit Ferhibit inhibierter sowie nicht inhibierter Salzsäure.

Brucheinschnürung von QStE 690 in verschiedenen Medien

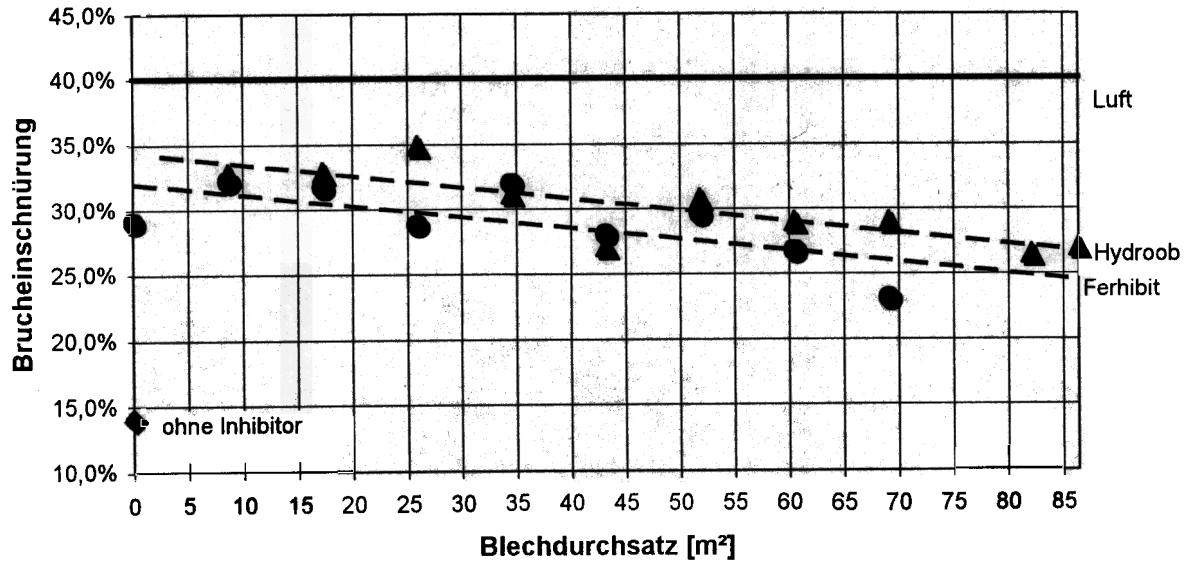


Abb. 7: Brucheinschnürung von QStE 690 in inhibierter sowie nicht inhibierter Salzsäure.

Permeationsstromdichte von StE 460 in verschiedenen Medien

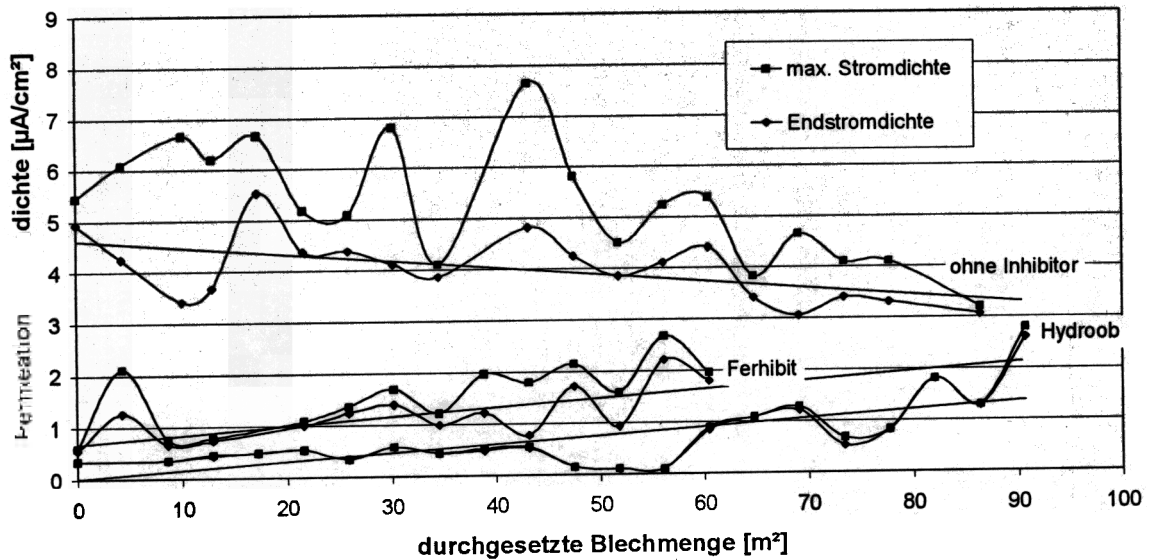


Abb. 8: Permeationsstromdichte durch StE 460 in verschiedenen Medien.

Tabelle 1: Bruchdehnung von Spannrings nach verschiedenen Auslagerungszeiten in inhibierter und nicht inhibierter Salzsäuren.

Auslagerungszeit [min]	inh. mit Ferhibit	nicht inhibiert	unbehandelt
30	7,17 %	6,79 %	25,52 %
5	8,84 %	6,87 %	25,52 %
2	15,26 %	9,95 %	25,52 %

Tabelle 2: Massenverlust von in 15 % HCl ausgelagerte Stahlblechen nach 1106 Stunden.

Werkstoff	Massenverlust bei Inhibition mit Hydroob [g/m ²]	Massenverlust bei Inhibition mit Ferhibit [g/m ²]
St 52-3	1277	380
		270