
Einfluss von zinkbasierten Deckschichtsystemen auf das korrosionsbedingte Wasserstoff- gefährdungspotenzial



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Vom Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

M.Sc. Christian Krauß
aus Heppenheim

| | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| Berichterstatter: | Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner |
| Mitberichterstatter: | Prof. Dr.-Ing. Helmut Schürmann |
| Tag der Einreichung: | 05.05.2014 |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 16.07.2014 |

Darmstadt 2014
D17



Schriftenreihe des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe
(MPA + IfW): "Werkstofftechnologie"

Christian Krauß

**Einfluss von zinkbasierten Deckschichtsystemen
auf das korrosionsbedingte
Wasserstoffgefährdungspotenzial**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 2014

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2014

Copyright Shaker Verlag 2014

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3222-2

ISSN 2363-779X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt (Zentrum für Konstruktionswerkstoffe, MPA/IfW).

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner, Leiter des Zentrums für Konstruktionswerkstoffe (MPA/IfW) der TU Darmstadt, danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Arbeit, für die Übernahme des Referats und den nützlichen Diskussionen. Ebenso richte ich meinen Dank an die ehemalige Leiterin der Institution, Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Berger, die meine Arbeit in den Anfängen begleitete und so überhaupt möglich machte.

Für die Übernahme der Mitberichterstattung danke ich Herrn Prof Dr.-Ing. Helmut Schürmann.

Herrn Dr.-Ing. Georg Andersohn, Leiter des Kompetenzbereichs Oberflächentechnik, sowie Herrn Dr.-Ing. Torsten Troßmann, früherer Leiter des Kompetenzbereichs Oberflächen-technik, und Herrn Dr.-Ing. Klaus Eppel, ehemaliger Kompetenzfeldverantwortlicher Korrosion, gilt mein besonderer Dank. Sie konnten mich zu meinen studentischen Zeiten bereits früh für das Thema Korrosion begeistern, worauf ich mich zur Forschung auf diesem Gebiet entschied. Als wissenschaftlicher Mitarbeiter begleiteten sie mich zunächst als Kollegen und später als Vorgesetzte und tragen somit einen großen Anteil am Gelingen meiner Forschungsarbeiten. Neben der fachlichen Unterstützung, den Diskussionen und der steten Bereitschaft zur Unterstützung möchte ich mich besonders für den persönlichen Umgang bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei den Studenten bedanken, die durch die Bearbeitung ihrer wissenschaftlichen Arbeiten, einen Beitrag geleistet haben (Olesya Golenishcheva, Michael Angelmahr, Christopher Laibach). Ein besonderer Dank geht dabei an Christopher Laibach, der mich zusätzlich als studentische Hilfskraft bei der Durchführung der Versuche und im Arbeitsalltag tatkräftig unterstützt hat.

Den Kollegen und Mitarbeitern des Kompetenzbereichs Oberflächentechnik sowie des gesamten Hauses möchte ich ebenfalls für ihre Unterstützung im Rahmen der Arbeit sowie für das angenehme Arbeitsumfeld danken.

Ein wesentlicher Teil der in dieser Arbeit dargestellten Forschungsergebnisse wurde im Rahmen eines öffentlich geförderten Forschungsvorhabens erarbeitet. Das IGF-Vorhaben (16196 N/1) der Forschungsvereinigung Stahlverformung (FSV) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, aufgrund

eines Beschlusses des Deutschen Bundestages, gefördert. Der FSV, dem BMWi und der AiF sei für die Möglichkeit zur Durchführung des Vorhabens und für die finanzielle Förderung gedankt. Das Vorhaben wurde von einem Arbeitskreis der FSV begleitet, bei dem ich mich für die aktive Mitarbeit und die Unterstützung im Rahmen des Vorhabens bedanke.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing Stefan Beyer, Leiter des FSV-Arbeitskreises, für die vielen Gespräche, nützlichen Informationen und für seinen Beitrag an Ergebnissen.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern Verena und Helmuth, die immer für mich da waren und mir diesen Lebensweg erst ermöglicht haben.

Am meisten danke ich meiner Frau Kathrin. Ohne Ihre Unterstützung, vor allem nach der Geburt unserer Kinder Julian und Hannah, wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abkürzungsverzeichnis | III |
| 1 Einleitung, Problemstellung und Ziele der Arbeit | 1 |
| 1.1 Einleitung..... | 1 |
| 1.2 Problemstellung | 2 |
| 1.3 Zielsetzung..... | 4 |
| 2 Stand der Wissenschaft | 5 |
| 2.1 Zinkbasierte Deckschichtsysteme | 5 |
| 2.1.1 Elektrolytisch applizierte Schichtsysteme | 5 |
| 2.1.1.1 Galvanisch Zink..... | 5 |
| 2.1.1.2 Galvanisch Zink-Nickel..... | 7 |
| 2.1.2 Nicht elektrolytisch applizierte Schichtsysteme..... | 8 |
| 2.1.2.1 Zinklamellen Deckschichtsysteme | 8 |
| 2.1.2.2 Thermisch applizierte Deckschichtsysteme..... | 9 |
| 2.2 Korrosionsinduzierte Wasserstoffversprödung | 11 |
| 2.2.1 Wasserstoffbildung infolge Korrosion..... | 13 |
| 2.2.2 Wasserstoffeintritt aus einem flüssigen Elektrolyten | 17 |
| 2.2.2.1 Vorgelagerte Diffusion | 17 |
| 2.2.2.2 Durchtrittsreaktion..... | 18 |
| 2.2.2.3 Wasserstoffabsorption | 18 |
| 2.2.3 Transportverhalten von Wasserstoff..... | 22 |
| 2.2.4 Schädigende Wirkung des Wasserstoffs im Werkstoffgefüge..... | 23 |
| 2.2.5 Wasserstoffeffusion | 24 |
| 2.3 Methoden zur Bewertung des Wasserstoffgefährdungspotenzials | 24 |
| 2.3.1 Untersuchungsmethode mit konstanter Dehnrate | 25 |
| 2.3.2 Untersuchungsmethode mit diskontinuierlicher Laststeigerung | 26 |
| 2.3.3 Untersuchungsmethode mit konstanter Last | 27 |
| 2.4 Zusammenfassung Stand der Technik..... | 28 |
| 3 Forschungsziele der Arbeit | 31 |
| 4 Charakterisierung des untersuchten Probenmaterials | 35 |
| 4.1 Grundwerkstoffzustand..... | 36 |
| 4.2 Zinkbasierte Deckschichtsysteme | 40 |
| 5 Modifizierte Untersuchungsmethoden | 49 |
| 5.1 Elektrochemische Untersuchungsmethoden..... | 52 |
| 5.1.1 Messungen des freien Korrosionspotenzials | 52 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.1.2 | Potentiostatische Untersuchungen..... | 53 |
| 5.1.3 | Potentiodynamische Untersuchungen | 55 |
| 5.1.4 | Elektrochemische Permeationsversuche | 56 |
| 5.2 | Mechanische Untersuchungsmethoden | 59 |
| 5.2.1 | Konstante Lastversuche | 59 |
| 5.2.2 | Diskontinuierliche Laststeigerungsversuche | 61 |
| 6 | Ergebnisse und Bewertung der Korrosionsuntersuchungen..... | 67 |
| 6.1 | Elektrochemische Untersuchungsmethoden | 67 |
| 6.1.1 | Messung des freien Korrosionspotenzials | 67 |
| 6.1.2 | Potentiostatische Untersuchungen..... | 69 |
| 6.1.3 | Potentiodynamische Untersuchungen | 70 |
| 6.1.4 | Elektrochemische Permeationsversuche | 72 |
| 6.1.4.1 | Wasserstoffpermeabilität der ungeschädigten Überzugssysteme | 72 |
| 6.1.4.2 | Wasserstoffpermeabilität eines geschädigten Überzugssystems..... | 73 |
| 6.1.4.3 | Charakterisierung von Umgebungszuständen | 75 |
| 6.2 | Mechanische Untersuchungsmethoden | 77 |
| 6.2.1 | Untersuchungen unter konstanter Last..... | 77 |
| 6.2.2 | Untersuchungen unter diskontinuierlicher Laststeigerung | 80 |
| 7 | Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse..... | 95 |
| 7.1 | Einfluss des Überzugssystems auf das korrosionsbedingte Wasserstoffangebot und die Auswirkungen auf das resultierende Kontaktelement..... | 95 |
| 7.2 | Einfluss des Überzugssystems auf die Wasserstoffpermeabilität des Gesamtsystems..... | 96 |
| 7.3 | Auswirkungen unterschiedlicher zinkbasierter Deckschichtsysteme auf das korrosionsbedingte Wasserstoffgefährdungspotenzial | 98 |
| 7.3.1 | Prüfung unter konstanter Last | 98 |
| 7.3.2 | Diskontinuierliche Laststeigerungsversuche | 99 |
| 8 | Zusammenfassung | 105 |
| 9 | Ausblick..... | 109 |
| | Bildverzeichnis | 111 |
| | Tabellenverzeichnis | 117 |
| | Literaturverzeichnis | 119 |
| | Anhang A Ergänzende Ergebnisdarstellung | 126 |



Abkürzungsverzeichnis

| Größe | Einheit | Beschreibung |
|-------------------|------------------------|---|
| % | | Prozent |
| ° | | Grad |
| δ_1 | [N/mm ²] | Größte Normalspannung |
| δ_v | [N/mm ²] | Vergleichsspannung |
| μm | | Mikrometer |
| Γ | | Kerbzugverhältnis |
| Π | | Mehrachsigkeitsgrad |
| a_H | | Wasserstoffaktivität |
| A_{Kerb} | | Querschnittsfläche im Kerbgrund |
| ASTM | | American Society for Testing and Materials |
| B | | Bor |
| C | | Kohlenstoff |
| °C | | Grad Celsius, Temperatur |
| c_H | [mol/cm ²] | Wasserstoffkonzentration unterhalb der Werkstoffoberfläche |
| c_H^0 | [mol/cm ³] | Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff im Werkstoff |
| c_{ox} | | Konzentration des Oxidationsmittels |
| Cr | | Chrom |
| c_{red} | | Konzentration des Reduktionsmittels |
| Cu | | Kupfer |
| D | [mm] | Probendicke |
| D_H | [cm ² /s] | Diffusionskoeffizient |
| DIN | | Deutsches Institut für Normung |
| E | [mV] | Elektrodenpotenzial |
| e^- | | Elektron |
| E^0 | [mV] | Standardelektrodenpotenzial gegenüber Wasserstoff |
| E_B | [J/Mol H] | Bindungsenergie |
| EN | | Euronorm |
| F | [C/mol] | Farady-Konstante $F = 96485,3365 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ |

| | | |
|--------------------------------|-----------------------|---|
| Fe | | Eisen |
| ΔG_R | | Freie Reaktionsenthalpie |
| gZn | | Galvanisch Zink |
| gZnNi | | Galvanisch Zink-Nickel |
| h | | Stunde |
| H | | Atomarer Wasserstoff |
| H ₂ | | Molekularer Wasserstoff |
| ΔH | [kcal/mol] | Aktivierungsenthalpie |
| H ₂ O | | Wasser |
| H ₂ S | | Schwefelwasserstoff |
| H ₂ SO ₄ | | Schwefelsäure |
| HV | | Vickershärte |
| i_p | [mA/cm ²] | Permeationsstromdichte |
| ISO | | Internationaler Standard der International Organisation of Standardisation |
| k_{abs} | | Geschwindigkeitskonstante für die Wasserstoff- absorption |
| k_{des} | | Geschwindigkeitskonstante für die Wasserstoff- desorption |
| K_t | | Kerbformzahl |
| L | [C/mm ²] | Ladungsdichte |
| ln | | Natürlicher Logarithmus |
| ml | | Milliliter |
| Me | | Metall |
| Mn | | Mangan |
| MPa | [MPa] | Megapascal |
| n | | Anzahl der Elektronen |
| NaCl | | Natriumchlorid |
| Ni | | Nickel |
| O | | Sauerstoff |
| OH ⁻ | | Hydroxidion |
| P | | Phosphor |

| | | |
|-------------------|----------------------|--|
| pH | | pH-Wert, negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität |
| ppm | [ppm] | Parts per million |
| R | [J/(Mol K)] | Universelle Gaskonstante 8,314 J/(K mol) |
| REM | | Rasterelektronenmikroskop |
| R _m | [N/mm ²] | Zugfestigkeit |
| R _{mk} | [N/mm ²] | Kerbzugfestigkeit |
| R _{p0,2} | [N/mm ²] | 0,2% Dehngrenze |
| S | | Schwefel |
| Si | | Silizium |
| thermZn | | Thermisch Zink; feuerverzinkt |
| z | | Anzahl der lokalen Ladungsträger |
| Zn | | Zink |
| ZnL | | Zinklamelle |