

Entwicklung einer Prüfmethodik zur
Charakterisierung höchstfester Karosseriestähle
hinsichtlich des Risikos zur Wasserstoff
induzierten Rissbildung

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der
Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Matthias Loidl
aus Linz

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. Eberhard Roos
Mitberichter: Univ.-Prof. Dr. mont. Helmut Clemens
Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.14

Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre der
Universität Stuttgart

2014

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	13
2. Problemstellung und Ziel der Arbeit	15
3. Stand von Wissenschaft und Technik.....	16
3.1. Fertigungsprozesse im Fahrzeugrohbau	16
3.2. Stähle in der Karosserie	21
3.3. Möglichkeiten des Wasserstoffeintrages.....	27
3.3.1. Wasserstoffeintrag über die Gasphase.....	28
3.3.2. Wasserstoffeintrag über die Flüssigphase	28
3.3.3. Wasserstoffeintrag über die automobilen Fertigungsprozesse.....	30
3.3.4. Wasserstoffeintrag durch Korrosion	32
3.4. Wechselwirkung von Wasserstoff in Metallen	34
3.4.1. Diffusion.....	34
3.4.2. Mechanismen der Wasserstoff induzierten Schädigung	37
3.4.3. Prüfmethode zum Nachweis der Wasserstoff induzierten Schädigung.....	40
4. Material- und Versuchsbeschreibung.....	42
4.1. Untersuchte Werkstoffe.....	42
4.2. Methoden zur Charakterisierung der Mikrostruktur	43
4.3. Wasserstoffbeladung und -analytik.....	44
4.3.1. Kathodische Beladung mit Wasserstoff	44
4.3.2. Permeationsversuche nach Devanathan-Stachurski.....	45
4.3.3. TDA – Thermische Desorptions Analyse	47
4.3.4. Glimmentladungsspektrometrie - GDOES	48
4.3.5. Diffusionsberechnungen.....	49
4.4. Beurteilung der Wasserstoffaufnahme über den Karosserieherstellprozess.....	51
4.4.1. Widerstandspunktschweißen.....	51
4.4.2. Vorbehandlung und kathodische Tauchlackierung.....	51
4.5. Mechanische Prüfverfahren.....	55
4.5.1. Quasi-statischer Zugversuch unter Druckwasserstoff.....	55
4.5.2. Statischer Zugversuch nach kathodischer Beladung.....	57
4.6. Prüfmethodeentwicklung.....	59
4.6.1. Napf-in-Napf Prüfung.....	60
4.6.2. Napfprüfung	61
4.6.3. Statische Scherzugprüfung	62

4.6.4.	Keilprüfung.....	63
5.	Ergebnisse und Diskussion	65
5.1.	Mikrostruktur und Schichtanalytik	65
5.2.	Wasserstoffadsorption- und Diffusionsverhalten.....	71
5.2.1.	Adsorptionsverhalten	71
5.2.2.	Permeationsuntersuchungen.....	73
5.2.3.	Wasserstoffaufnahme über den Karosserieherstellungsprozess.....	79
5.3.	Mechanische Werkstoffprüfung.....	84
5.3.1.	Quasi-statischer Zugversuch unter Druckwasserstoff.....	84
5.3.2.	Statischer Zugversuch nach kathodischer Beladung.....	93
5.4.	Prüfmethodenentwicklung.....	105
5.4.1.	Napf-in-Napf Prüfung.....	105
5.4.2.	Napf Prüfung	110
5.4.3.	Statische Scherzugprüfung	118
5.4.4.	Keilprüfung.....	124
6.	Zusammenfassung und Ausblick	130
7.	Literaturverzeichnis	135

Abkürzungsverzeichnis:

BMW	Bayrische Motoren Werke AG
DF	engl. Delayed Fracture – Verzögerte Rissbildung
DP	engl. dual-phase
CP	engl. complex-phase
EHE	engl. External Hydrogen Embrittlement
EBSD	engl. Electron Back Scattered Diffraction
GDOES	engl. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry
HAR	engl. Hydrogen Absorption Reaction
HE	engl. Hydrogen Embrittlement
HER	engl. Hydrogen Evolution Reaction
HSLA	engl. High Strength Low Alloy
IF	engl. Interstitial Free
IHE	engl. Internal Hydrogen Embrittlement
INKA-Test	IN golstädter K orrosions- und A lterungs-Test
kfz	kubisch-fächen-zentriert
krz	kubisch-raum-zentriert
KTL	kathodische Tauchlackierung
LiMi	Lichtmikroskop
MP	engl. martensic-phase
MPA	Material Prüfanstalt
MPI	Max-Planck Institut
OPS	oxidische Poliersuspension
ppm	engl. parts per million
REM	Raster Elektronen Mikroskop
RRA	engl. Relative Reduction of Area
TDA	Thermische Desorptions Analyse

TKSE	Thyssen Krupp Steel Europe AG
TRIP	engl. Transformation Induced Plasticity
TWIP	engl. Twinning Induced Plasticity
VBH	Vorbehandlung
VDA	Verband der Automobilindustrie
VDEh	Verein Deutscher Eisenhüttenleute
VE Wasser	vollentsalztes Wasser
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WU	warmumformbar

Nomenklatur:

$\dot{\varepsilon}$	Dehnrage
b	Probenbreite
β	Ziehverhältnis
β_{\max}	Grenzziehverhältnis
C	Konzentration
c_L	Konzentration an der Grenzfläche
D	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
E	E-Modul
f	halbe Dicke des Distanzblechs
ρ	Umformgrad
F	Kraft
\emptyset	normalisierte Wasserstoffkonzentration
I	Trägheitsmoment
J	Teilchenstromdichte
K_t	Kerbformzahl

K_p	Spannungsintensitätsfaktor
M_b	Biegemoment
∇	Nablaoperator
R	Gaskonstante
S	Versprödungsindex
S_H	Wasserstofflöslichkeit
σ_b	Biegespannung
σ_{ES}	Eigenspannung
σ_{nenn}	Nennspannung
t	Blechdicke
T	Temperatur
V_H	partielles molare Volumen
W_b	Flächenträgheitsmoment

Danksagung:

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum zwischen November 2009 und Oktober 2013 im Bereich „Betriebsfestigkeit und Werkstoffe“ und „Technologie Oberfläche“ der BMW AG in München in Zusammenarbeit mit dem Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre der Universität Stuttgart.

Die wissenschaftliche Betreuung erfolgte durch Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Eberhard Roos, dem ich für das entgegengebrachte Interesse, das wissenschaftliche Engagement, der Diskussionsbereitschaft und den vielen Hinweisen bei der Durchsicht des Manuskriptes herzlich danken möchte. Mein Dank gilt auch Herrn Univ.-Prof. Dr. mont. Helmut Clemens für die Übernahme des Koreferats und Dr. mont. Michael Panzenböck von der Montanuniversität Leoben für die wertvollen Diskussionen.

Einen ganz speziellen Dank möchte ich an meine Vorgesetzten und Kollegen bei der BMW AG in München und auch im Werkeverbund richten, die mir durch das entgegengebrachte Vertrauen eine optimale Arbeitsumgebung geboten haben, um die Arbeit schnell und zielgerichtet voranzutreiben. Stellvertretend für alle unterstützenden Kollegen möchte ich an dieser Stelle Sebastian Veith, Dr.-Ing. Olaf Kolk und Dr.-Ing. Bernhard Schinkinger nennen.

Hervorheben möchte ich den Beitrag der studentischen Mitarbeiter, die mir während der Entstehung dieser Arbeit tatkräftig in den Laboratorien, aber auch abseits dazu zur Seite gestanden sind und einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Vielen Dank an Johannes Bezold, Daniel Stuber, Andreas Proksch, Sebastian Müller, Sebastian Stengel, Stephan Weyand, Roland Morak, Pierre-Emanuel Leger und Clemens Bergmann.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den Vertretern der Firmen, die in der VDA-VDEh Arbeitsgruppe „Wasserstoff induzierte Rissbildung“ zu unterschiedlichen Zeiten präsent waren bedanken, ohne deren Diskussionsbereitschaft und Mitarbeit die Arbeit in dieser Form nicht entstanden wäre.

Ganz besonderen Dank gilt es nun noch meiner Frau, meiner Familie und meinen Freunden auszusprechen, die mich stets unterstützt haben und ohne die ich nicht da wäre wo ich heute bin.

Kurzfassung:

Das Phänomen der Wasserstoff induzierten verzögerten Rissbildung stellt einen limitierenden Faktor für den Einsatz von höchstfesten Mehrphasenstählen in der Automobilkarosserie dar. Ziel der Arbeit war es daher, die wesentlichen Zusammenhänge zwischen der Wasserstoffaufnahme im Fertigungsprozess der Karosserie, die Wirkung des Wasserstoffs unter mechanischer Belastung und den Einfluss unterschiedlicher Gefügestände zu charakterisieren und daraus abgeleitet eine Prüfmethodik zur Beurteilung und gegebenenfalls Qualifizierung von Mehrphasenstählen zu erarbeiten.

Über Messungen des Wasserstoffgehaltes vor und nach den einzelnen Prozessschritten der Karosseriefertigung konnte der Wasserstoffeintrag beim Widerstandspunktschweißen und den Beschichtungsprozessen der Vorbehandlung und der kathodischen Tauchlackierung quantifiziert werden. Die gemessenen Wasserstoffgehalte wurden in weiterer Folge mit den Verfahren zur Grundmaterialcharakterisierung unter Wasserstoff in Bezug gesetzt. Permeationsmessungen gaben Aufschluss über das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in den unterschiedlichen Stahlgüten in Abhängigkeit des Verformungsgrades.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Grundcharakterisierung des Einflusses des Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften quasi-statische Zugversuche unter Druckwasserstoff und statische Zugversuche nach einer vorangegangenen kathodischen Wasserstoffbeladung durchgeführt. Der Einfluss des Gefüges verschiedener Stahlgüten bei gleicher Festigkeit in Verbindung mit dem darin enthaltenen Wasserstoff wurde über den Versprödungsindex bzw. über die Zeit bis zum Versagen beschrieben. Eine prinzipielle Abhängigkeit der Versprödungsneigung eines Werkstoffes von der Mikrostruktur konnte bestätigt werden.

Die Ergebnisse zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens unter dem Einfluss von Wasserstoff wurden den in der VDA-VDEh Arbeitsgruppe „Wasserstoff induzierte Rissbildung“ erarbeiteten Prüfmethoden gegenübergestellt und gesamthaft interpretiert. Eine ursprüngliche vorgeschlagene Napf-in-Napf Probe, bei der die Umformung und das Widerstandspunktschweißen kombiniert betrachtet wurden, musste anhand der in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse abgelehnt werden. Grund ist dabei die Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit des Probenkörpers bzw. dessen Interpretierbarkeit. Die Umformung wurde anhand eines umgeformten Napfes berücksichtigt mit der die Wasserstoffaufnahme während der Lackierprozesse aber auch während korrosiver Belastungen überprüft werden konnte. Der Schweißprozess wurde über zwei separate Prüfmethoden abgebildet, die zum einen die fertigungsinduzierte Wasserstoffaufnahme im Lackierprozess (Keilprobe) berücksichtigen, aber auch den Einfluss des korrosionsinduzierten Wasserstoffgehalts (statische Scherzugprobe).

Abstract:

Hydrogen embrittlement or delayed fractures are the limiting factors when it comes to the utilization of advanced highest strength steels in a car body frame. The goal of the present work was to establish a link between the hydrogen introduced into the steel during the body in white manufacturing processes and the effect of hydrogen on the structural integrity in respect of the materials microstructure. A test method for the characterization and eventually qualification of multi-phase-steels should be established and evaluated with different steel grades.

Thermal desorption measurements were performed to quantify the hydrogen up-take through the production processes. It was observed that the hydrogen content was increased during resistant spot welding and the paint process, namely pre-treatment and e-coating. The measured hydrogen contents were further on put into relation to the material characterization under the influence of hydrogen. Permeation measurements on different steel substrates in the unloaded, elastically stressed and plastically strained condition were done to quantify the effective diffusivity of hydrogen in steel.

For characterizing the deleterious effects of hydrogen in advanced highest strength steels on the mechanical properties the slow strain rate test in gaseous hydrogen atmosphere and the constant load test of cathodically pre-charged samples were used within this thesis. The influence of the microstructure and introduced hydrogen of different steel grades with comparable strength levels were described via an embrittlement index and the time till fracture respectively. A dependency of the microstructure and strength level on the susceptibility to hydrogen embrittlement and delayed fracture respectively was confirmed.

The results of the material characterisation mentioned above were used for the interpretation of the test methods that were evaluated within the VDA-VDEh working group "hydrogen delayed fracture". The primarily proposed cup-in-cup test, consisting of deep drawn cups that were joined via resistant spot welding was rejected due to the lack of reproducibility of the samples itself and finally of its interpretation. Therefore the processes of forming and joining were considered via separate test methods. Regarding the forming process deep drawn cups were used for judging on the hydrogen uptake through the paint processes and also when dealing with corrosion induced hydrogen. The resistant spot welding was looked upon via two separate test methods. The hydrogen that is introduced during the pre-treatment and e-coating was tested by using the so called wedge sample. The influence of corrosion induced hydrogen uptake was considered by using the static tensile test of resistant spot welded shear samples.

1. Einleitung

Um den Bestrebungen hinsichtlich des automobilen Leichtbaus bei gleichzeitiger Erfüllung der steigenden Anforderungen der passiven Sicherheit gerecht zu werden, wird der Einsatz höchstfester Stahlgüten forciert. Hierbei wird durch die Erhöhung der Festigkeit das Leichtbaupotential durch Verringerung der Wanddicke bei gleichzeitiger Sicherstellung der Crash-Anforderungen erreicht. Mit zunehmender Festigkeit steigt allerdings die Neigung zur Wasserstoff induzierten verzögerten Rissbildung. Unter diesem Begriff wird das zeitlich verzögerte Versagen eines metallischen Werkstoffes nach Aufbringung einer Belastung unterhalb der im standardisierten Zugversuch ermittelten Zugfestigkeit verstanden. Dabei können auch schon Beanspruchungsniveaus, die unterhalb der Elastizitätsgrenze des Werkstoffes liegen, bruchauslösend wirken. Umgelegt auf die Praxis heißt das zum Beispiel, dass nach der Umformung eines Karosserieblechs zu einem Bauteil, die darin vorliegenden Eigenspannungen in Kombination mit diffusiblem Wasserstoff zu einer zeitlich verzögerten Rissbildung führen können. Im Zugversuch unter dem Einfluss von Wasserstoff zeigt sich der Effekt des Wasserstoffs in einer Verringerung der Bruchdehnung und Brucheinschnürung. Dieser Effekt der Verringerung der Duktilität wird als Wasserstoffversprödung bezeichnet. Derzeit werden in der Karosserie Stähle mit Zugfestigkeiten größer als 1000 MPa nur eingeschränkt eingesetzt, um das Risiko zur verzögerten Rissbildung bedingt durch Wasserstoff wie in DIN 50969 [1] beschrieben, zu minimieren. Diese Einschränkung spiegelt sich beim Einsatz unverzinkter bzw. feuerverzinkter höchstfester Stahlgüten wieder um den möglichen Eintrag des Wasserstoffes während der elektrolytischen Verzinkung zu vermeiden. Abb. 1 verdeutlicht die Tatsache, dass die verzögerte Rissbildung und auch die Wasserstoffversprödung das Ergebnis der Kombination von drei Faktoren ist: Je nach Gefügestruktur und Zusammensetzung sind bestimmte Stähle mehr oder weniger anfällig hinsichtlich Wasserstoff bedingter Schädigung. Beispielsweise kann durch geschickte Ausscheidungsverteilung ein Abbinden von Wasserstoff in sogenannten irreversiblen Fällen erfolgen. Wasserstoff der nicht in irreversiblen Fällen, sondern diffusibel vorliegt, kann zur Schädigung beitragen. Die Verfügbarkeit und Höhe des diffusiblen Wasserstoffgehaltes ist eine weitere Einflussgröße bezüglich des Auftretens verzögerter Rissbildung. Das Vorhandensein einer kritischen Spannung ist der dritte Faktor der erfüllt sein muss um Schädigung durch Wasserstoff auszulösen. Dies kann schon durch Eigenspannungen, eingebracht durch den Fertigungsprozess (Stanzen oder Umformung), oder durch extern aufgebrauchte mechanische Spannungen erfolgen. Das Zusammenspiel und die Kenntnis der Größe aller drei Faktoren sind für die Interpretation und Vorhersage von Wasserstoff induzierten Schäden von Notwendigkeit, um höchstfeste Stähle für den Einsatz im Fahrzeug zu qualifizieren.

Das Phänomen der Wasserstoff induzierten verzögerten Rissbildung stellt momentan einen limitierenden Faktor hinsichtlich des Einsatzes höchstfester Stähle dar und ist daher ein Problem welches die gesamte Automobilindustrie betrifft. Daher wird diese Problemstellung auch im Rahmen einer Arbeitsgruppe des Verband der Automobilindustrie (VDA) unter der Führung von BMW intensiv bearbeitet.

Gemeinsam mit der Stahlindustrie wurden bereits Prüfungen erarbeitet, die den Stahl im Anlieferungszustand hinsichtlich der Neigung zur verzögerten Rissbildung bewerten sollen und in der SEP1970 zusammengefasst sind. Beim Automobilhersteller besteht jedoch des Weiteren die Gefahr, dass über die Prozesse der Karosserieherstellung Wasserstoff bei Umformung, Fügen oder der kathodischen Tauchlackierung (KTL) in den Werkstoff eingetragen wird. Zusätzlich kann während des Lebenszyklus des Automobils Wasserstoff durch korrosive Beanspruchung in den Grundwerkstoff eingebracht werden und dort schädigend wirken. Inwiefern diese Prozesse eine Auswirkung auf eine mögliche verzögerte Rissbildung haben, soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Auch diese Problemstellung, die nun den Fokus auf die Prozesse beim Automobilhersteller und der Korrosion im Lebenszyklus hat, wird wieder in einer gemeinschaftlichen Arbeitsgruppe zwischen dem VDA und dem Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) bearbeitet. Ergebnisse dieses Arbeitskreises werden auch in dieser Arbeit diskutiert.

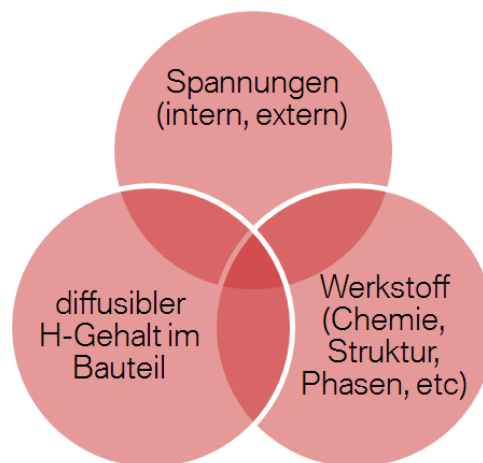


Abb. 1: Einflussfaktoren für das Auftreten der Wasserstoffversprödung sind diffusibler Wasserstoff, kritische Spannungen und bestimmte mikrostrukturelle Voraussetzungen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die momentan verfügbaren höchstfesten Stähle hinsichtlich ihrer Sensibilität auf verzögerte Rissbildung hin zu charakterisieren um daraus abgeleitet eine Prüfmethode zu entwickeln um Karosseriestähle zu prüfen und gegebenenfalls für einen Einsatz zu qualifizieren.

2. Problemstellung und Ziel der Arbeit

Mikrolegierte Stähle mit ferritischem Gefüge und einer Dehngrenze $R_{p0,2}$ von kleiner als 500 MPa werden flächendeckend in der Karosserie eingesetzt. Durch spezielle thermomechanische Verfahren ist es in den vergangenen Jahrzehnten gelungen durch festigkeitssteigernde Mechanismen wie Ausscheidungshärtung, Kornfeinung und die Ausbildung von unterschiedlichen Phasenanteilen, Stähle mit einer Festigkeit von über 1000 MPa zu entwickeln und zu industrialisieren. Diese sogenannten höchstfesten Mehrphasenstähle (siehe Kapitel 3.2) werden bisweilen aber nur eingeschränkt in der Karosserie eingesetzt, da es noch keinen allgemein anerkannten Prüfstandard gibt, der diese Stähle hinsichtlich einer verzögerten Rissbildung bedingt durch eingebrachten Wasserstoff in automobilen Fertigungsprozessen oder durch den Lebenszyklus bewertet.

Ziel dieser Arbeit ist es daher die Prozesse der Karosseriefertigung hinsichtlich eines möglichen Wasserstoffeintrages zu untersuchen, die Wasserstoffmenge zu quantifizieren und den eingetragenen Wasserstoff und seine schädigende Wirkung mittels einer geeigneten Prüfmethodik darzustellen. Unterschiedliche Stähle werden zum einen mit etablierten Methoden der mechanischen Werkstoffprüfung bezüglich einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff untersucht, um die prinzipielle Wirkung von Wasserstoff auf die mechanischen Festigkeits- und Duktilitätskennwerte im quasi-statischen Zugversuch zu beurteilen. Zum anderen werden unterschiedliche Stahlgüten in einem adaptierten statischen Zugversuch hinsichtlich der verzögerten Rissbildung charakterisiert. Da die verzögerte Rissbildung augenscheinlich ein diffusionsgesteuerter Prozess und daher zeitabhängig ist, soll durch Permeationsuntersuchungen ein Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur, der elastischen und plastischen Verformung und eben der Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs erstellt werden und auf die Ergebnisse des Schädigungsverhaltens in den unterschiedlichen Prüfungen angewandt werden. Diese mehr oder weniger standardisierten Methoden dienen als Bezugsbasis für die daraus folgende Entwicklung einer Prüfmethodik zur Bewertung höchstfester Karosseriestähle für die Verarbeitung und den Einsatz in der Karosserie. Unterschiedliche Prüfmethoden wurden im Rahmen der Arbeitsgruppe der Projektgruppe Feinblech des Arbeitskreises Metalle im VDA gemeinschaftlich mit Unterstützung der europäischen Stahlindustrie evaluiert und ausgewertet. Die Ergebnisse werden in dieser Arbeit verglichen und anhand der Ergebnisse der Werkstoffcharakterisierung interpretiert. Daraus wird eine Prüfmethodik abgeleitet die auch in einer VDA Richtlinie zusammengefasst werden soll.

3. Stand von Wissenschaft und Technik

Der Begriff Wasserstoffversprödung stellt in der Technik einen Überbegriff von durch Wasserstoffeinfluss bedingten Schädigungen dar. In dieser Arbeit wird unter Wasserstoffversprödung die Verringerung der Duktilität und Zähigkeit bei einer mechanischen Beanspruchung verstanden. Dazu abgegrenzt ist unter Wasserstoff induzierter verzögerter Rissbildung das Versagen eines Werkstoffes gemeint, der nach einer elastischen oder plastischen Umformung nach einer gewissen Zeit eine Werkstoffschädigung in Form von Rissen zeigt. Je nachdem ob das Versagen durch den im Werkstoff durch die Fertigungsverfahren eingetragenen Wasserstoff (IHE – internal hydrogen embrittlement), oder durch die Umgebung während der technischen Anwendung des Werkstoffes eingetragenen Wasserstoff (EHE – environmental hydrogen embrittlement) ausgelöst wurde, spricht man von unterschiedlichen Arten der Wasserstoffversprödung bzw. verzögerter Rissbildung. Auch der Begriff der wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion stellt hier einen Teilaspekt der Thematik dar, den es gesondert zu betrachten gilt. In den Normen ASTM F2078 [2] und DIN EN ISO 8044 [3] werden die Begriffe und die Definitionen erläutert. In dieser Arbeit werden daher auch die Begrifflichkeiten, wie in diesen Normen definiert, verwendet.

3.1. Fertigungsprozesse im Fahrzeugrohbau

Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Prozesse der Karosserieproduktion näher erläutert um dem Leser ein besseres Verständnis über die Rahmenbedingungen der industriellen Fertigung hinsichtlich der Einflussfaktoren zur Wasserstoff induzierten Rissbildung zu geben. Hierbei wird jedoch die Einschränkung getroffen, dass als eingesetzter Werkstoff stets Stahl betrachtet wird. In der Realität werden neben Stahl auch andere Werkstoffe wie beispielsweise Aluminium in Guss-, Blech- oder Profilform eingesetzt, und neuerdings durch kohlefaser-verstärkte Kunststoffe komplettiert.

Umformung:

Ein Großteil des in der Rohkarosserie verbauten Stahls wird für die Formgebung zum Bauteil kaltumgeformt. Hierzu wird eine Blechform gestanzt und anschließend mittels Umformwerkzeugen in die endgültige Form kaltumgeformt. Eine Besonderheit stellen die Stähle für das indirekte bzw. direkte Warmumformen dar. Dabei wird ein Vergütungsstahl

zuerst kalt umgeformt, anschließend auf Austenitisierungstemperatur erhitzt und danach in einem gekühlten Gesenk auf Endkontur gepresst. Der beschriebene Ablauf wird als indirektes Warmumformen bezeichnet.

Warmumgeformte Stähle gelten in der Regel als nicht anfällig für Wasserstoff induzierte Rissbildung obwohl damit Festigkeiten von über 1200 MPa erreicht werden, da bedingt durch das Herstellungsverfahren die Eigenspannungen aus der Umformung durch die gleichzeitige Wärmebehandlung weitestgehend abgebaut werden. Es ist jedoch anzumerken, dass durch einen nachfolgenden Beschnitt der warmumgeformten Bauteile wieder Eigenspannungen eingebracht werden können, die sehr wohl als kritisch hinsichtlich einer Rissinitiierung durch Wasserstoff angesehen werden können. Daher ist von einem Kaltbeschnitt abzusehen und ein Schneidverfahren mittels Laser zu favorisieren.

Fügen:

Im Anschluss an die Umformung stehen Fügeprozesse mit Hilfe derer unterschiedliche Bauteile zu Zusammenbauten oder Baugruppen verbunden werden. Die Fügeoperationen unterteilen sich grob in kalte und warme Verfahren. Erstere sind beispielsweise das Stanzen, Nieten, Clinchen aber auch Kleben. Diese Prozesse stellen keine Quelle für Wasserstoffentwicklung dar und werden daher auch nicht weiterführend in dieser Arbeit betrachtet. Zu den warmen Fügeverfahren zählen alle Schweißprozesse. Ein Großteil aller Fügeoperationen in einer Automobilkarosse an hochbeanspruchten Strukturbauteilen wird über Widerstandspunktschweißen realisiert. Aufgrund dieser Tatsache wird in der vorliegenden Arbeit ausschließlich das Widerstandspunktschweißen betrachtet, da auch der Großteil der höchstfesten Karosseriestähle mit diesem Verfahren verbunden wird. Üblicherweise geht man davon aus, dass durch den Wärmeeintrag beim Schweißen möglicherweise vorliegender Wasserstoff ausgetrieben wird. Jedoch besteht aber auch die Möglichkeit, dass über die Luftfeuchtigkeit Wasserstoff vorerst eingebracht wird. Des Weiteren könnte auch die Wärmeeinbringung dazu führen, dass vormals gebundener, also bei Raumtemperatur nicht am Diffusionsprozess teilnehmender Wasserstoff, in den diffusiblen Zustand übergeführt wird und daher wieder an einem Schädigungsverhalten teilhaben kann. Ein weiterer Aspekt der das Schweißen hinsichtlich verzögerter Rissbildung als kritischen Prozess beleuchtet ist die Tatsache, dass durch den Schweißprozess die vormals verzinkte Oberfläche lokal am Schweißpunkt eine Fehlstelle aufweist, an der Wasserstoff durch Korrosionsreaktionen entstehen, eintreten und dort schädigend wirken kann. Gerade die Aufhärtung um den

Schweißpunkt und der damit verbundene Festigkeits- und folglich auch Spannungsgradient kann in Verbindung mit Wasserstoff kritisch wirken.

Vorbehandlung (VBH):

Nach dem Fügen folgt für die Erzeugung einer adäquaten Lackhaftung sowie Langzeitkorrosionsschutzes der Prozess der Vorbehandlung, gefolgt von der kathodischen Tauchlackierung (KTL). Beide Prozesse erfolgen in der Lackiererei. Im Gegensatz zu den vorher genannten Prozessen der Umformung und des Fügens, welche mehr oder weniger standardisierte Verfahren darstellen, stellen die Prozesse der Lackiererei eine komplexe Einflussgröße auf den Wasserstoffeintrag dar, da in Abhängigkeit der zu produzierenden Karosserien und darin angewandten Materialkonzepten (Stahl/Alu/CFK Mischbau) unterschiedliche Arten der VBH bzw. KTL angewandt werden. Ist zum Beispiel der Aluminiumanteil in der Rohkarosserie relativ hoch, so muss die VBH hinsichtlich der beizenden Wirkung auf Aluminiumoberflächen hin optimiert werden, da ansonsten ein hoher Beizabtrag die daraus resultierende Al^{3+} Konzentration die Badstabilität beeinflussen würde. Grundsätzlich werden bei der Vorbehandlung die nicht-schichtbildende und schichtbildende Phosphatierung unterschieden. Bei der schichtbildenden Phosphatierung wird auf der Metalloberfläche eine Phosphatkristallschicht ausgebildet. In Abb. 2 ist die der VBH zugrunde liegende Prozesskette schematisch dargestellt mit der die in dieser Arbeit geprüften Werkstoffe bei der BMW AG behandelt wurden. Alle geprüften Proben wurden in einer schichtbildenden VBH präpariert.

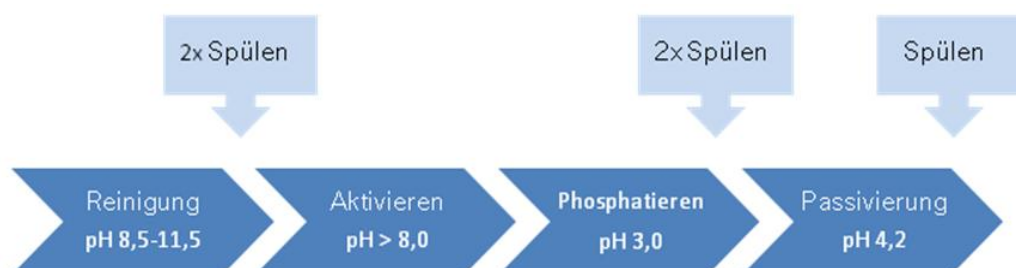
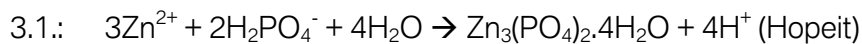


Abb. 2 Schematische Darstellung der Abläufe der Vorbehandlung einer Karosserie in der Automobilproduktion. Diese Prozesse stellen eine notwendige Vorbereitung für die Haftmittlung zur nachfolgenden KTL Schicht dar und sind für die Sicherstellung des Korrosionsschutzes unabdingbar.

Zuerst wird die Karosserie in einem Tauchbad von allfälligen Bearbeitungsrückständen befreit und vorgereinigt. Die Reinigungsbäder erreichen bis zu 58°C bei einem pH-Wert von maximal 11,5 in den beiden Entfettungsbädern. Danach folgen zwei Spülbäder bevor die Karosserie in das

leicht basische Aktivierungsbad geführt wird (pH 8). Bei der Aktivierung wird die Karosserie mit Titanphosphat behandelt, die die Keimbildung bei der Zinkphosphatierung positiv beeinflusst. Bei der Zinkphosphatierung wird eine dünne Phosphatschicht aufgebracht, die als Haftgrund für die kommende Tauchlackierung dient. Das Phosphatschichtgewicht beträgt üblicherweise zwischen 2 und 4 g/m². Die Phosphatierung muss bezüglich der Aufnahme von Wasserstoff als kritisch eingestuft werden, da in der sauren Umgebung (pH 3) nach den im Folgenden aufgeführten Phosphatierungsreaktionen (Gleichung 3.1 & 3.2) auf Stahl atomarer Wasserstoff entsteht [4].



Das bis zu 57°C warme Bad besteht aus einer P₂O₅-haltigen Lösung. Die aufgebrachte Phosphatschicht wird nach zwei weiteren Spülbädern passiviert. Die Passivierung erfolgt bei pH 4,2. Danach durchläuft die Karosserie ein letztes Mal ein Spülbad um danach in den KTL Prozess weiterzulaufen.

Kathodische Tauchlackierung (KTL):

Das kathodische Tauchlackieren erfolgt unmittelbar nach der Vorbehandlung der Karosserie. Wie auch bei der VBH wird bei der KTL die Karosserie vollständig in das Lackbad getaucht. Elektrotacklacke sind wasserbasierende Suspensionen aus Bindemitteln und Pigmenten. Die Karosserie wird hierbei als Kathode geschaltet und als Anode dienen Edelstahlbleche oder das Beschichtungsbecken selbst. Durch das Anlegen einer Spannung wandern durch elektrostatische Anziehung die positiv geladenen Lackteilchen zur Kathode und werden dort entladen. Durch die angelegte Spannung kommt es aber auch zur Elektrolyse von Wasser. An der Kathode, also der Karosserie, werden dadurch Wasserstoffprotonen gebildet, welche in das Grundmaterial eindiffundieren können und somit ein Risiko zur Wasserstoff induzierten verzögerten Rissbildung darstellen können. Die ebenfalls entstehenden Hydroxylionen führen in der Umgebung der Kathode zu einer basischen Umgebung. Durch den erhöhten pH-Wert beginnen die KTL-Bindemittel-Kationen an der Karosserie zu koagulieren. Dabei handelt es sich um Polymere mit Amingruppen, die nur in einem sauren Medium als wasserdispergierbare Moleküle vorliegen. Bei den Polymeren handelt es sich um Epoxidharze. Die auf der Karosserie

koagulierten Epoxidharze werden in der anschließenden KTL-Trocknungsphase dicht vernetzt, sodass eine festhaftende Polymerschicht auf der Karosserie entsteht [5]. Die KTL Schichtdicke auf der Karosserie beträgt standardmäßig 15-25 μm . Bei der Trocknungsphase erreicht die Karosserie Temperaturen von bis zu 200°C. Dabei dauert ein Durchlauf im Trockner etwas mehr als 30 Minuten. Bei dieser Temperatur kann auch in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes im Grundwerkstoff eine Festigkeitssteigerung über den Bake Hardening Effekt erfolgen [6].

Die weiteren Prozesse der Produktionskette der lackierten Karosserie sind die Aufbringung eines Lackschichtsystems, welches zumeist aus einem Füller, Basislack, Decklack und Klarlack besteht. Da dieser Beschichtungsprozess aber nicht mehr in direktem Kontakt mit dem Stahlsubstrat stattfindet und auch aus prozesstechnischer Sicht kein Wasserstoff entsteht, können diese Schritte in den Produktionsprozessen als Einflussgrößen auf einen möglichen Wasserstoffeintrag ausgeklammert werden. Der Nachweis, dass die Prozesse der VBH und KTL einen Wasserstoffeintrag ins Grundmaterial verursachen können, wurde auch von Lovicu et al. [7] erbracht.

3.2. Stähle in der Karosserie

In der Karosserie werden je nach Anforderungen verschiedenste Stähle eingesetzt. Dabei wird versucht im Spannungsfeld von Funktion, Gewicht und Kosten das Optimum zu finden. Abb. 3 zeigt eine Übersicht der in einer Karosserie eingesetzten Stähle und gibt auch eine Unterscheidung zwischen der Bezeichnung hoch- ($R_{p0,2} < 600$ MPa) und höchstfesten ($R_{p0,2} > 600$ MPa) Stählen.

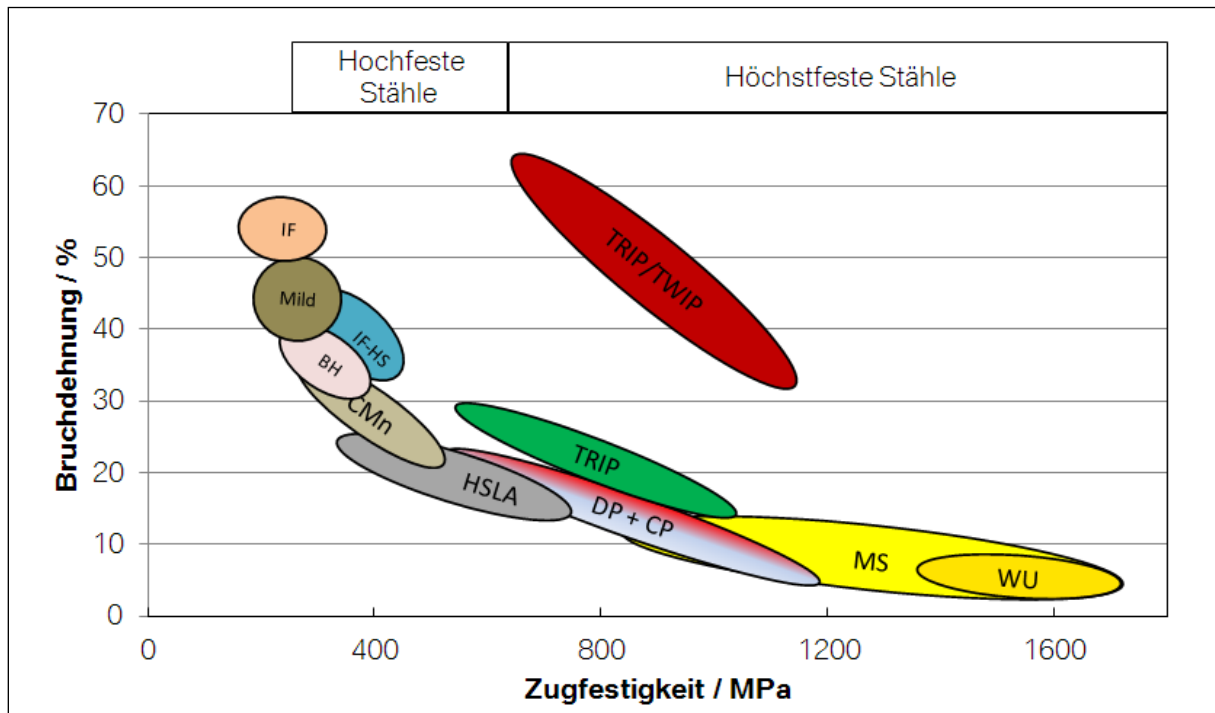


Abb. 3: Überblick über die verschiedenen Karosseriestähle und deren mechanischen Eigenschaften ausgedrückt durch die Bruchdehnung über die Zugfestigkeit [8], IF = Interstitial Free, mild = Baustahl, BH = Bake Hardening, HSLA = High Strength Low Alloy, DP = Dual Phase, CP = Complex Phase, TRIP = Transformation Induced Plasticity, TWIP = Twinning Induced Plasticity, MS = Martensitic Steel, WU = warmumformbarer Stahl.

Generell werden Stähle mit niedrigem Festigkeitsniveau und hoher Duktilität, und solche mit hoher Festigkeit und geringerer Duktilität unterschieden. Erstere sind beispielsweise Stähle für das Tiefziehen (IF-Stahl, phosphorlegierter Stahl) und werden in der Folge nicht näher erläutert, da die genannten Stahlklassen keine Anzeichen für Wasserstoff induzierte verzögerte Rissbildung zeigen. Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass die für die Wasserstoff bedingte Schädigung erforderlichen hohen Spannungsniveaus nicht erreicht werden können, da vorher schon die Peierlsspannung überschritten wird und daher durch Versetzungsbewegung, also plastische Verformung ein weiterer elastischer Spannungsanstieg nicht möglich ist. Die Verringerung der Duktilität bei steigender Festigkeit von konventionellen Mehrphasenstählen

wird teilweise durch den Einsatz von TRIP (**T**ransformation **I**nduced **P**lasticity) Stählen gelöst, die durch eine verformungsinduzierte Phasenumwandlung eine erhöhte Duktilität gewährleisten. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von manganlegierten austenitischen Stählen, sogenannten TWIP (**T**winning **I**nduced **P**lasticity) Stählen, die hervorragende Umformeigenschaften mit hoher Festigkeit kombinieren. Diese Stähle befinden sich jedoch immer noch im Entwicklungsstadium und werden somit auch nicht im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Momentan werden aber Bauteile bei denen höchste Festigkeiten gefordert sind (A-, B-Säule, Schweller, etc...) aus warmumformbaren (WU) Stählen gefertigt. Diese Stahlklasse erreicht die hohe Festigkeit durch rasches Abkühlen des auf Austenitisierungstemperatur befindlichen Bauteils im gekühlten Gesenk, wobei im Werkstoff eine vollständige martensitische Gefügeumwandlung stattfindet. Prinzipiell gilt es beim Warmumformen den indirekten und den direkten Prozess zu unterscheiden. Beim indirekten Prozess wird zuerst das Bauteil kaltumgeformt, dann austenitisiert und danach im Gesenk abgeschreckt. Dadurch lassen sich komplizierte Formen realisieren und zudem ist der Einsatz von feuerverzinktem Vormaterial möglich. Im Gegensatz hierzu wird beim direkten Warmumformen das ebene Blech auf Austenitisierungstemperatur erhitzt und danach im gekühlten Werkzeug zum Bauteil umgeformt und gleichzeitig abgeschreckt. Der direkte Prozess ist für unverzinktes und Aluminium-Silizium beschichtetes Ausgangsmaterial möglich. Ein feuerverzinktes Ausgangsmaterial, wie es für den indirekten Prozess eingesetzt werden kann, würde nach der direkten Umformung Risse aufweisen und erfüllt somit nicht die Anforderungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Dauerfestigkeit. Als Basiswerkstoff kommt bei beiden Verfahren stets Vergütungsstahl auf Basis eines 22MnB5 mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0,22-0,25% und einem Borgehalt von bis zu 50 ppm zum Einsatz, welcher sich in der Art der Beschichtung unterscheiden kann.

Anhand der Werkstoffwahl der Karosserie des 7er (F01) BMW soll die aktuelle Situation hinsichtlich des Einsatzes höchstfester Stahlgüten erläutert werden. Abb. 4 zeigt den Aufbau einer Karosserie aus den jeweiligen Stahlgüten. Höchsthafte Stähle werden vorzugsweise in Strukturteilen für die passive Sicherheit verwendet.

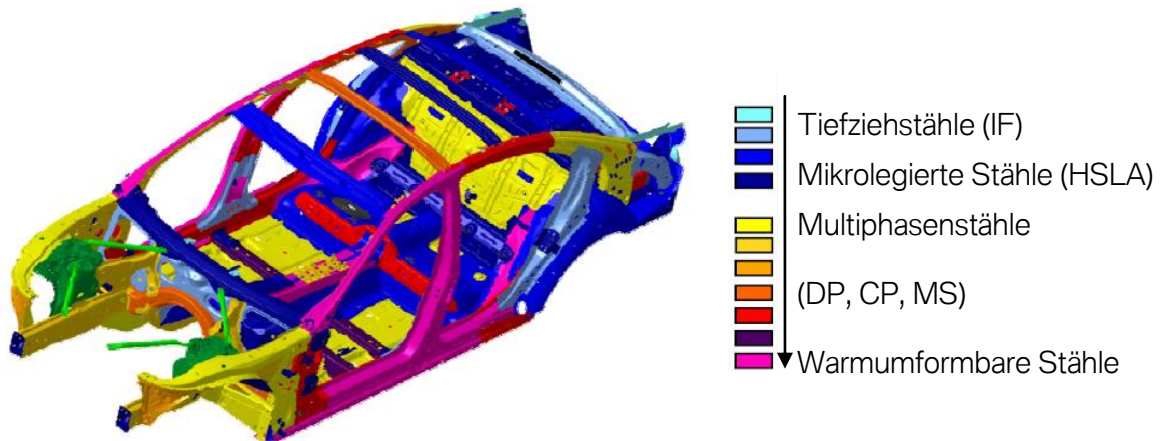


Abb. 4: Karosserie der aktuellen BMW 7er Baureihe (F01). Verschiedene Stahlgüten sind farblich codiert dargestellt. Je nach Anforderung werden unterschiedliche Stahlgüten eingesetzt [9].

Im Folgenden werden nun die einzelnen höchstfesten Stahlklassen näher beschrieben die in der Fahrzeugstruktur Verwendung finden. In Kapitel 3.2.1 wird auf die unterschiedlichen Beschichtungssysteme bei kalt- und warmumformbaren Karosseriestählen näher eingegangen.

- **Dualphasenstähle (DP):**

Diese Stahlklasse besteht aus einer ferritischen Matrix mit eingelagerten Martensitinseln (Abb. 5). Das Festigkeitsniveau kann über das Verhältnis von Martensit zu Ferrit, aber auch durch Kornfeinung eingestellt werden und erreicht eine Streckgrenze von 400 bis 1000 MPa und eine Zugfestigkeit von 600 bis 1200 MPa. Als Basis liegt dem Legierungskonzept von Dualphasenstählen ein niedrigkohlenstoffhaltiger Stahl mit Umwandlungsverzögerern wie Mangan, Chrom und Molybdän vor. Dualphasenstähle zeichnen sich durch eine hohe Zugfestigkeit kombiniert mit relativ niedriger Streckgrenze aus. Daraus ergeben sich ebenfalls ein niedriges Streckgrenzenverhältnis ($R_{p0,2}/R_m$) und eine hohe Verfestigung. Des Weiteren zeigen diese Stähle eine hohe Gleichmaß- sowie Bruchdehnung. Nachteilig wirken sich die Übergangsbereiche zwischen Ferrit und Martensit aus, da es hier im Verformungszustand zu stark lokalisierten Dehnungen kommt. (→ „drawing type“). Im ZTU Diagramm (Abb. 6) ist die gezielte Führung der Kühlstrecke im Ferritgebiet zu sehen. Es wird dabei vermieden, dass sich Bainit ausbildet. Nach einer definierten Zeit erfolgt die rasche Abkühlung bis zur Martensitstarttemperatur unterhalb derer dann das Stahlband aufgehaspelt wird.

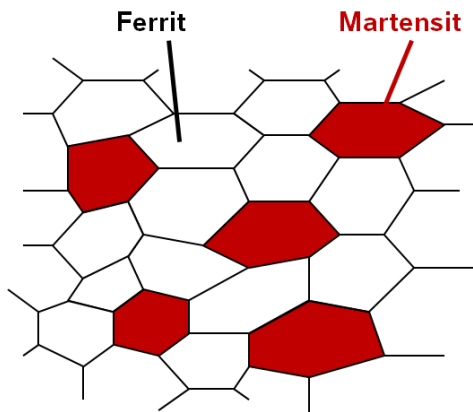


Abb. 5: Typisches Gefüge eines Dualphasenstahls [10].

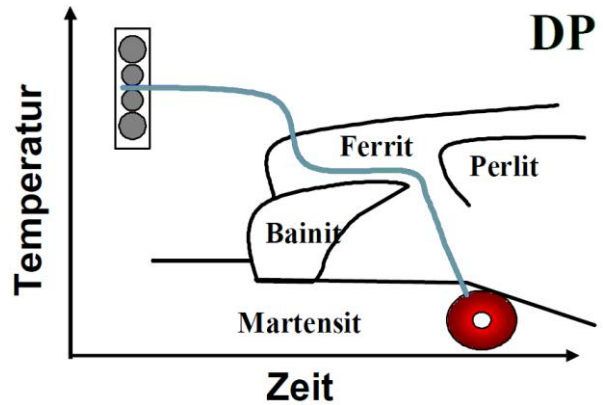


Abb. 6: Verlauf der Kühlkurve im ZTU-Diagramm für einen DP-Stahl [10].

▪ Complexphasenstähle (CP)

Vom Legierungskonzept unterscheiden sich die Complexphasenstähle nur wenig von den Dualphasenstählen. Lediglich durch eine veränderte Wärmebehandlung werden neben Ferrit auch noch harter bzw. angelassener Martensit und Bainit eingestellt (Abb. 7 & Abb. 8). Hohe Zugfestigkeiten werden hierbei mit hohen Streckgrenzen kombiniert. Folglich sind CP-Stähle auch durch ein hohes Streckgrenzenverhältnis und durch eine geringe Verfestigung definiert. Im Gegensatz zu Dualphasenstählen liegt die Gleichmaß- und Bruchdehnung auf geringeren Niveaus. Positiv wirkt sich das Vorhandensein von Bainit auf die Biegeeigenschaften aus, da CP-Stahl durch die Anwesenheit von Bainit den Härtegradienten zwischen Ferrit und Martensit verringert und daher besser stark lokalisierte Dehnungen erträgt. (→ „bending type“). Die erreichbare Streckgrenze liegt etwa bei 600 bis 1000 MPa und die Zugfestigkeit bei 800 bis 1200 MPa.

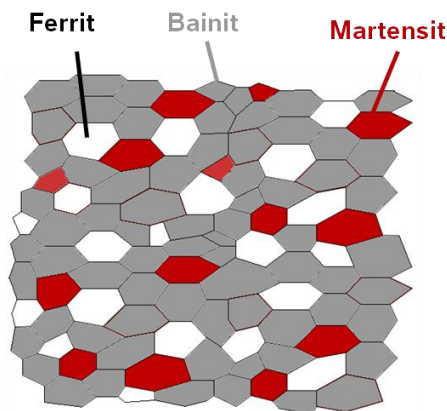


Abb. 7: Typisches Gefüge eines Complexphasenstahls [10].

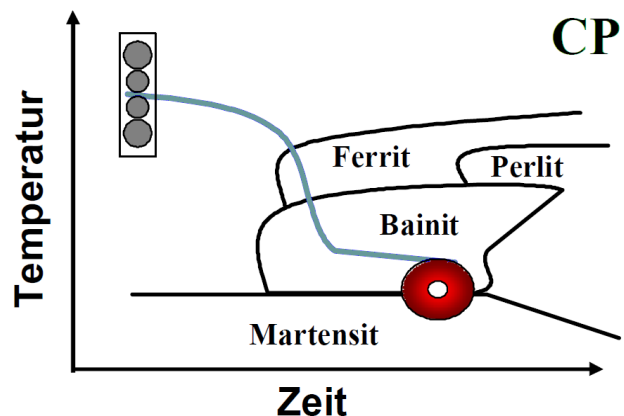


Abb. 8: Verlauf der Kühlkurve im ZTU-Diagramm für einen CP-Stahl [10].

- **Martensitphasenstähle (MP)**

Martensitphasenstähle zeichnen sich durch ein 100%iges martensitisches Gefüge (Abb. 9 & Abb. 10) aus und verfügen daher über höchste Festigkeitsniveaus. Das Verfestigungs- und Umformvermögen ist im Vergleich mit den übrigen Stählen in der Karosserie am geringsten.

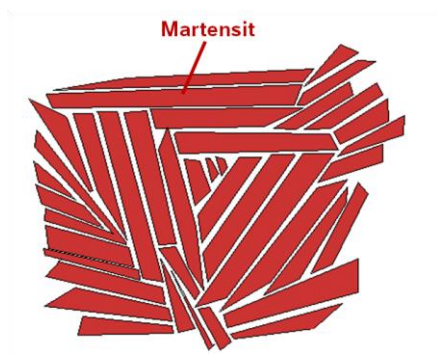


Abb. 9: Typische Gefügestruktur eines Martensitphasenstahls [10].

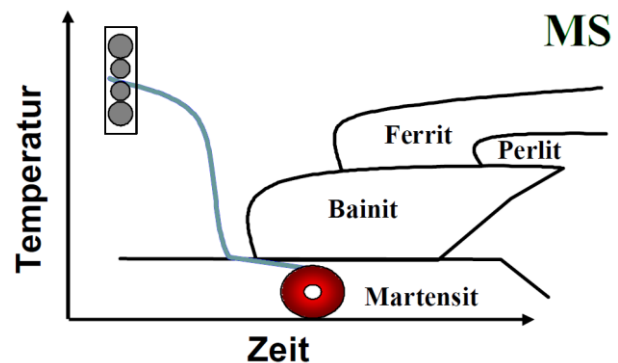


Abb. 10: Verlauf der Kühlkurve im ZTU-Diagramm für einen MS-Stahl [10].

Zu der Gruppe der Martensitphasenstähle zählen nach deren Umformung auch die WU-Stähle. Der Anlieferungszustand bei diesen Stählen ist jedoch auf Basis eines mikrolegierten Stahls, wie beispielsweise eines HC340LA mit einem ferritischen Gefüge. Nach der Warmumformung zum Bauteil, wie weiter oben beschrieben, ergibt sich im Bauteil eine Mikrostruktur die vollständig martensitischer Natur ist. Die erreichbare Zugfestigkeit liegt bei 1000 bis 1400 MPa.

- **TRIP-Stähle (TRIP)**

TRIP steht für „**TR**ansformation **I**nduced **P**lasticity“ und bezeichnet die dehnungsinduzierte Umwandlung von Restaustenit in Martensit. Diese Werkstoffklasse stellt also einen Verbundwerkstoff aus Ferrit, Bainit und Restaustenit (Abb. 11 & Abb. 12) dar, der sich dehnungsinduziert in Martensit umwandelt. Die Stabilität des Austenits wird kontrolliert durch dessen Kohlenstoffgehalt, Mangan-Gehalt und der Austenitkorngröße. TRIP Stähle verfügen über eine hohe Zugfestigkeit und Streckgrenze. Das hohe Streckgrenzenverhältnis ist kombiniert mit hoher Gleichmaß- und Bruchdehnung. Die Streckgrenze liegt zwischen 400 und 600 MPa und die erreichbare Zugfestigkeit zwischen 600 und 1000 MPa.

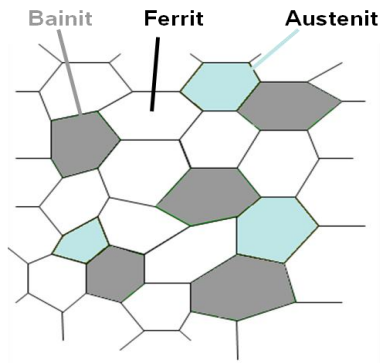


Abb. 11: Typisches TRIP-Stahl Gefüge [10].

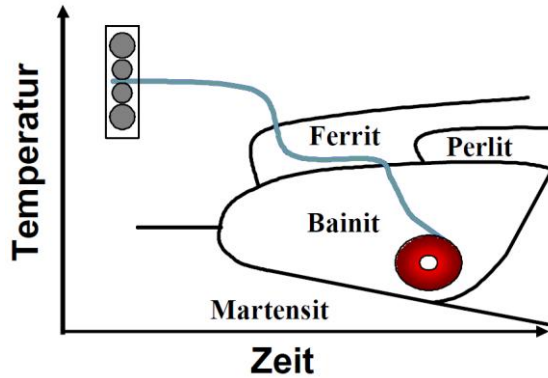


Abb. 12: Verlauf der Kühlkurve im ZTU-Diagramm für einen TRIP-Stahl [10].

3.2.1. Beschichtungssysteme von Karosseriestählen

Zur Sicherstellung der Anforderungen des Korrosionsschutzes werden Stähle in der Karosserie metallisch beschichtet eingesetzt. Prinzipiell ist es möglich den Korrosionsschutz durch Barrierewirkung, das heißt durch ein reines Abhalten des Korrosionsmediums vom Werkstoff, zu erreichen. Eine andere Möglichkeit stellt den Einsatz von Beschichtungen dar, die während des Korrosionsprozesses als Opferanode wirken, das heißt anodisch aufgelöst werden und das Grundmaterial dadurch geschützt wird. Hierbei wird von kathodischem Korrosionsschutz gesprochen. Grundsätzlich gilt es bei den zum Einsatz kommenden Beschichtungen auch wieder zwischen den kalt- und warmumformbaren Stählen zu unterscheiden.

Kaltumformbare Stähle werden üblicherweise durch den Prozess des Feuerverzinkens beschichtet. Dabei wird das blanke Stahlband kontinuierlich durch ein Zinkbad geführt und die Schichtstärke über Abstreifdüsen mittels Druckluft eingestellt. Dies stellt den wirtschaftlichsten Prozess dar und wird im großen Maße für die Stähle in der Karosserie eingesetzt. Daneben gibt es auch noch die Möglichkeit der elektrolytischen Bandbeschichtung. Dabei wird über Elektrolyse von Zink-Anoden, Zink auf die Metalloberfläche elektrolytisch abgeschieden. Voraussetzung dafür ist eine reine Oberfläche, die durch Beizprozesse gewährleistet wird. Sowohl das Beizen als auch die elektrolytische Bandbeschichtung stellen Quellen für Wasserstoff dar. Obwohl diese Beschichtungsmethode kritisch hinsichtlich des Wasserstoffeintrags angesehen wird, stellt sie im Gegensatz zur Feuerverzinkung eine Möglichkeit zur Beschichtung von hochfesten Mehrphasenstählen dar. Grund hierfür ist, dass bei der Feuerverzinkung durch die indirekte Wärmebehandlung während des Banddurchlaufs durch das Zinkbad ($T > 450^{\circ}\text{C}$) die Festigkeitseigenschaften dieser Stähle wieder reduziert werden würden. Die Dicke der Zinkschicht bei Karosseriestählen liegt sowohl für feuerverzinktes als auch elektrolytisch verzinktes Material im Bereich von $7,5\mu\text{m}$ je Seite. Zink

stellt für die Wasserstoffdiffusion bei Raumtemperatur eine Diffusionsbarriere dar [11]. Bei Schnittkanten kann jedoch Wasserstoff wieder aus dem Material effundieren.

Warmumformbare Stähle werden für den indirekten Prozess feuerverzinkt angeliefert. Nach dem Warmumformen liegt im fertigen Bauteil keine reine Zinkschicht mehr vor, sondern eine Eisen-Zink Schicht. Bei Austenitisierungstemperatur von über 900°C findet in der Schicht ein Diffusionsprozess statt bei dem Eisen aus dem Grundwerkstoff in die Schicht diffundiert und Zink vice versa. Zudem findet ein Schichtwachstum von ursprünglich 7,5µm Zink auf etwa 25µm Eisen-Zink Schicht statt. Feuerverzinktes Ausgangsmaterial ist für den direkten Prozess nicht geeignet, da sich während der direkten Warmumformung Risse in der Zinkschicht bis ins Grundmaterial ergeben die die Gesamtfahrzeugintegrität hinsichtlich Korrosion und Betriebsfestigkeit einschränken. Eine Alternative hierzu stellen für den direkten Prozess Aluminium-Silizium Beschichtungen dar, die aber keinen kathodischen Korrosionsschutz darstellen, sondern das Material nur durch das Abhalten des Korrosionsmediums schützen. Schnittkanten werden dabei jedoch nicht geschützt und stellen somit eine Schwachstelle hinsichtlich Korrosion dar.

3.3. Möglichkeiten des Wasserstoffeintrages

Damit Wasserstoff von einem Umgebungsmedium in den Festkörper überführt wird, müssen unabhängig vom Medium verschiedene Teilschritte ablaufen. Diese Schritte beinhalten die Diffusion des Wasserstoffatoms an die Grenzfläche Medium/Festkörper, die Adsorption des Wasserstoffatoms an die Oberfläche des Metalls, die Abgabe des Elektrons an das Elektronengas und schließlich die Absorption des Wasserstoffprotons in den Festkörper. Je nach Teilschritt müssen bestimmte Energieniveaus überschritten werden. Die Kinetik dieser Teilschritte wird über eine Vielzahl von Randbedingungen wie beispielsweise Umgebungsmedium, Temperatur, Partialdruck, Oberflächenbeschaffenheit, Spannungsfelder und Aktivität der adsorbierten Wasserstoffatome beeinflusst.

In den folgenden Kapiteln sollen die Mechanismen der Wasserstoffaufnahme näher beschrieben werden und die Quellen des Wasserstoffs während der automobilen Karosseriefertigungsprozesse bzw. der Korrosion erläutert werden.

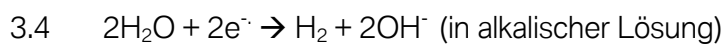
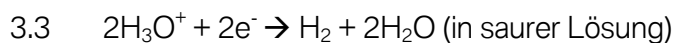
3.3.1. Wasserstoffeintrag über die Gasphase

In der Atmosphäre liegt Wasserstoff als H_2 Molekül vor und verfügt im thermodynamischen Gleichgewicht über eine geringe Neigung, an einen metallischen Festkörper zu adsorbieren. Ein Grund dafür ist, dass durch die geringe thermische Aktivierung nicht genügend thermodynamische Triebkraft zur Dissoziation des Moleküls zum atomaren Wasserstoff vorliegt. Weiters haben andere Elemente in der Zusammensetzung der Luft eine höhere Neigung sich an einer blanken Metalloberfläche anzulagern. Beispiele dafür sind O_2 , CO , und CO_2 . Eine Grundvoraussetzung für die Beladung über die Gasphase ist das Vorhandensein einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre unter hohem Partialdruck ($p_{H_2} \geq 100$ bar) [12]. Bei Raumtemperatur ist jedoch die Beladungswahrscheinlichkeit mit atomarem Wasserstoff äußerst gering, weshalb bei ruhenden Metallproben eine Temperaturerhöhung erforderlich wäre. Wird die Metallprobe jedoch bei Raumtemperatur unter Druckwasserstoff verformt, kann atomarer Wasserstoff in das Grundmaterial eingebracht werden. Grund hierfür sind die neugebildeten Versetzungsstufen an der Probenoberfläche welche eine aktive Metalloberfläche darstellen. Unter Abwesenheit von Sauerstoff und anderen Gasen die eine höhere Affinität zu Eisen aufweisen als Wasserstoff, kann sich jener nun an die Metalloberfläche anlagern. Die Anlagerung des Wasserstoffmoleküls an die Oberfläche erfolgt über Van-der-Waals-Kräfte. Dieser Schritt wird physikalische Adsorption genannt. Im darauffolgenden zweiten Schritt, der chemischen Adsorption, stellt die Anlagerung von atomar vorliegendem Wasserstoff an Gleitstufen den energetisch günstigeren Zustand im Vergleich zum Molekül dar, und resultiert in einer Dissoziation des Wasserstoffmoleküls zu atomarem Wasserstoff. Diese Vorgehensweise wird beispielsweise bei Zugversuchen zur Charakterisierung der Anfälligkeit unterschiedlicher Stahlgefüge auf die Wasserstoffversprödung beobachtet.

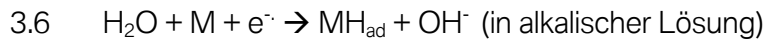
3.3.2. Wasserstoffeintrag über die Flüssigphase

Die weitaus praxisrelevantere Möglichkeit der Wasserstoffaufnahme stellt die elektrochemische Beladung dar. Prinzipiell reicht schon das Vorhandensein von freien Protonen, dass Wasserstoffatome in das Grundmaterial eindiffundieren können. Diesen Sachverhalt kann man beispielsweise schon beim elektrolytischen (kathodischen) Entfetten, beim Beizen in starken Säuren oder bei der elektrolytischen Bandbeschichtung im Stahlwerk beobachten. Eine Voraussetzung für die Wasserstoffadsorption ist eine ausreichende Wasserstoffaktivität an der Grenzfläche Metall/Elektrolytlösung. Die Wasserstoffaktivität kann

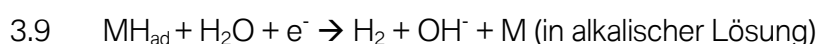
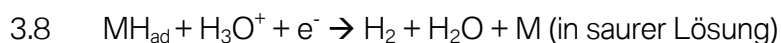
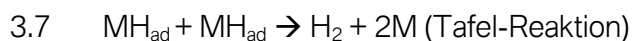
durch die Anwesenheit von Promotoren bzw. Rekombinationsinhibitoren derart verändert werden, dass eine Wasserstoffadsorption bevorzugt stattfindet (durch Promotoren) und die Rekombination des atomar vorliegenden Wasserstoffatoms zum Molekül verhindert (inhibiert) wird [13]. Promotoren sind vor allem H₂S, aber auch CO, CO₂, HCN, und HSCN, sowie eine Reihe von Wasserstoffverbindungen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Selen und Tellur [14]. Abhängig vom Elektrolyten entsteht Wasserstoff nach der Wasserstoff-Entstehungs-Reaktion (HER = Hydrogen Evolution Reaction) gemäß folgender Gleichungen:



Als Teilschritt der Reaktion wird das Wasserstoffatom an der Metalloberfläche adsorbiert (MH_{ad}). Wiederum in Abhängigkeit des Elektrolyten laufen zwei unterschiedliche Reaktionen ab:



Das am Metall adsorbierte Wasserstoffatom MH_{ad} wird nun in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen entweder absorbiert (HAR= Hydrogen Absorption Reaction) oder aber wieder zu molekularem Wasserstoff gemäß der Tafel-Reaktion (Gleichung 3.7) chemisch desorbiert. Eine weitere Möglichkeit stellt die Rekombination zum H₂-Molekül nach dem Heyrowsky-Mechanismus (Gleichung 3.8 und 3.9) dar. Hier entweicht molekularer Wasserstoff gasförmig aus der Lösung und kann daher nicht über Diffusion in den Grundwerkstoff eingetragen werden.



Der dazu konkurrierende Mechanismus ist die Absorption bei der das adsorbierte Wasserstoffatom H_{ad} zu H_{ab} absorbiert wird und folglich über Diffusion im Metall (M) verteilt

wird. Hierzu gibt es zwei Modelle die von Bockris [15] und von Bagotskaya und Frumkin [16] näher beschrieben werden. Nach Bockris ist der energetische Ausgangszustand des H_{ad} für die Rekombination gemäß HER und für die Absorption gleichbedeutend. Der Ablauf der Reaktion wird über die individuelle Reaktionsrate bzw. der Flächenbelegung von H_{ad} , welche zur Absorptionsrate proportional ist, bestimmt. Im Modell von Bagotskaya und Frumkin werden HER und HAR als unabhängige Prozesse, also nicht vom gleichen energetischen Ausgangszustand des H_{ad} bewertet.

Die Wasserstoffaufnahme über die Flüssigphase gemäß Gleichung 3.5 und 3.6, im speziellen die elektrochemische kathodische Beladung, stellt eine gute Möglichkeit dar, um eine metallische Probe reproduzierbar mit diffusilem Wasserstoff zu beladen. Hierbei wird durch eine geeignete Wahl von Elektrolyten und einer Variation der Beladungsdauer oder der Beladungsstromdichte ein definierter Wasserstoffgehalt eingestellt. Durch die Verwendung von Promotoren, die eine Rekombination von atomaren in molekularen Wasserstoff unterbinden, kann der Wasserstoffeintrag noch weiter erhöht werden. In der Fachliteratur sind unterschiedlichste Möglichkeiten aufgeführt um mit verschiedenen Promotoren und Elektrolyten galvanostatische oder potentiostatische Wasserstoffbeladungen zu realisieren [13] [17]

3.3.3. Wasserstoffeintrag über die automobilen Fertigungsprozesse

Wasserstoff kann innerhalb des Produktlebenszyklus an verschiedenen Orten in den Werkstoff eingebracht werden. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen dem Eintrag während der Produktentstehung und während der Gebrauchsphase. Bei der Produktentstehung ist zu unterscheiden zwischen den Prozessen beim Stahlhersteller und der Fertigung beim Automobilhersteller.

Wasserstoff kann schon während der Stahlherstellung in die Schmelze bzw. das Material gelangen. Hier spricht man von metallurgischem Wasserstoff. Da die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur zunimmt, ist sie auch im schmelzflüssigen Zustand am höchsten. Wasserstoff kann zum einen über Legierungszusätze, aber auch durch das verwendete Feuerfestmaterial der Ofen- oder Pfannenausmauerung eingebracht werden. In Abb. 13 ist die Entwicklung des Wasserstoffgehaltes von aufeinanderfolgenden Stahlchargen unmittelbar nach dem Urformen dargestellt und zeigt unter anderem den Einfluss der Pfannenausmauerung, aber auch den Anteil weiterer Faktoren die zur Gesamtsumme des Wasserstoffgehaltes beitragen können. Mit fortlaufender Zeit verringert sich durch die

Abnützung des Feuerfestmaterials die Menge des gelösten Wasserstoffs. Metallurgisch eingebrachter Wasserstoff ist an Ausscheidungen (TiC, NbC, VC – siehe Kapitel 5.1) gebunden, ist daher nicht diffusibel und trägt deshalb nicht zum zeitverzögerten Schädigungsverhalten bei.

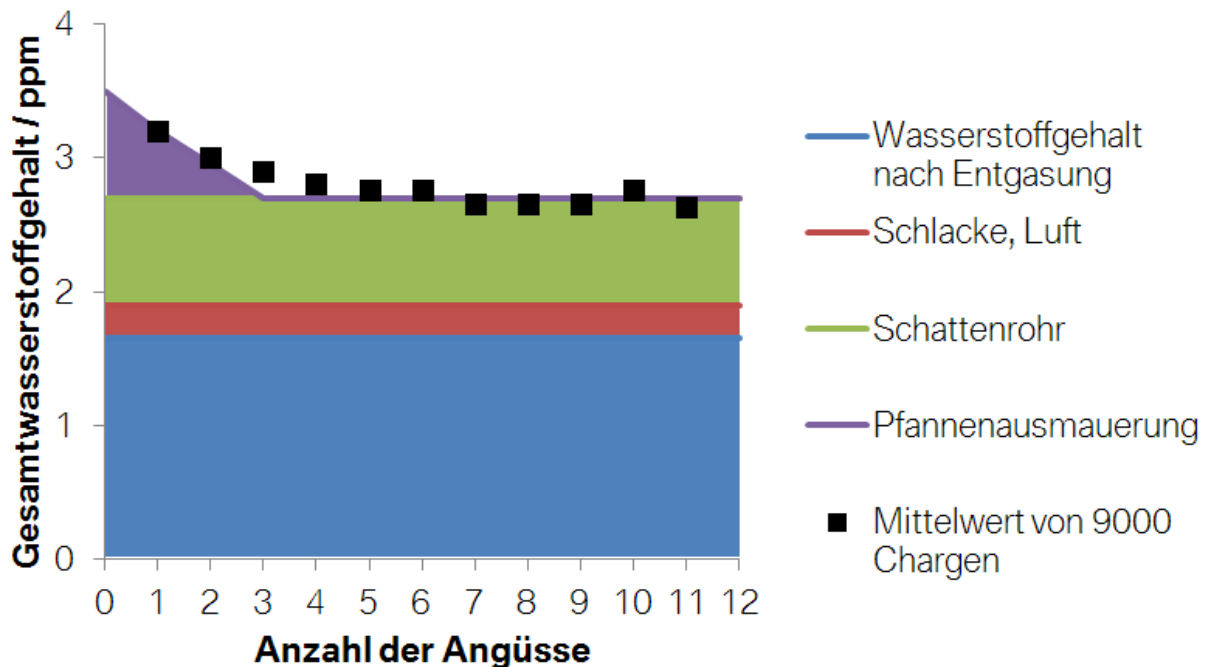


Abb. 13: Entwicklung des Wasserstoffgehaltes verschiedener aufeinanderfolgender Chargen nach dem Urformen. Die unterschiedlichen Einflussfaktoren auf den Gesamtwasserstoffgehalt sind schematisch farblich markiert. [18]

Der im Automobil eingesetzte Stahl wird zumeist in verzinkter Form geliefert um einen Korrosionsschutz zu gewährleisten. Die Verzinkung kann zum einen über eine Feuerverzinkung oder über eine elektrolytische Bandbeschichtung erfolgen. Um den Werkstoff für eine Beschichtung vorzubereiten, wird für die Entfernung der Zunderschicht nach dem Warmwalzen das Stahlband in Schwefel- oder Salzsäure gebeizt und danach elektrolytisch entfettet. Letzterer Vorgang entfernt dünne Oxidschichten durch die Verwendung wässriger Lösungen mit anorganischen Säuren und stellt sicher, dass die Oberfläche aktiviert ist und die Haftung der danach aufgetragenen Zinkschicht gewährleistet wird. Besonders die elektrolytischen Prozesse des Beizens und Dekapierens und vor allem des Verzinkens stellen mögliche Quellen für Wasserstoff dar und erhöhen somit das Potential zum Wasserstoffeintrag. Deshalb ist es bei der Herstellung von höchstfesten Stahlgüten von besonderer Wichtigkeit mit inhibierten Elektrolyten zu arbeiten.

Bei den unterschiedlichen Fertigungsverfahren im Karosseriebau besteht grundsätzlich das Risiko des Wasserstoffeintrags. Bisweilen wurde diesen Prozessschritten bezüglich der

Wasserstoffaufnahme noch wenig Bedeutung geschenkt, da bei Stählen mit niedrigerer Festigkeit durch die Gründe wie in Kapitel 3.2 keine Wasserstoff induzierte Rissbildung stattfindet. Für den Einsatz von höchstfesten Stählen wird eine genaue Betrachtung der unterschiedlichen Prozesse jedoch unumgänglich, da hier schon geringste Mengen an Wasserstoff verzögerte Rissbildung hervorrufen können.

3.3.4. Wasserstoffeintrag durch Korrosion

Wasserstoff kann während des Lebenszyklus des Fahrzeuges durch Korrosion in den Stahlwerkstoff gelangen. Schon bei einer Luftfeuchte von mehr als 40% [19] besteht die Möglichkeit von lokalem Korrosionsangriff. Hier gilt es jedoch zwischen Säure- und Sauerstoffkorrosion zu unterscheiden. Der anodische Teilschritt der Korrosionsreaktion ist dabei stets $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$. Der kathodische Teilschritt bei der Säurekorrosion ist $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ und der Sauerstoffkorrosion $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. Säurekorrosion findet in sauren Lösungen und unter Sauerstoffverarmung statt. Voraussetzung für die Sauerstoffkorrosion ist eine ausreichende Konzentration an Sauerstoff und findet bevorzugt in alkalischen Elektrolyten statt. Wird der beim kathodischen Teilschritt der Säurekorrosion auftretende atomare Wasserstoff bei der Rekombination zum molekularen Wasserstoff bei der Volmer-Heyrovsky-Reaktion behindert, kann dieser nun in den Grundkörper eindiffundieren und dort schädigend wirken. Im speziellen Fall der Korrosion von Eisen gilt es bei der Sauerstoffkorrosion noch zwei Fälle zu unterscheiden. Liegt der pH Wert zwischen 6 und 11, kommt es zur Rotrostbildung $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$. Fällt der pH Wert auf einen Wert zwischen 4 und 6 ändert sich der kathodische Teilschritt der Sauerstoffkorrosion zu $2\text{e}^- + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Unter einem pH Wert von 4 tritt die Säurekorrosion ein [13] und atomarer Wasserstoff entsteht.

Liegt der Stahlwerkstoff im verzinkten Zustand vor, so wird bei einem korrosiven Angriff das Stahlsubstrat mittels der kathodischen Schutzwirkung von Zink nicht angegriffen. Grund hierfür ist die Tatsache, dass Zink unedler ist, d. h. in der elektrochemischen Spannungsreihe ein negativeres Potential hat als Eisen und daher bevorzugt anodisch aufgelöst wird. Wird das verzinkte Stahlblech oberflächlich beschädigt, wird die Zinkschicht zur Anode und anodisch aufgelöst. An der Kathode können nun Wasserstoffprotonen zum Molekül reduziert werden oder wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben in das Metall gelangen. Dies gilt es auch deswegen zu beachten, da an Schnittkanten von verzinkten Stahlblechen dieser Sachverhalt immer auftreten kann. Des Weiteren wird durch das galvanische Element die Umsetzungsrate des kathodischen Teilschrittes der Wasserstoffproduktion gemäß Abb. 14 beschleunigt. In dieser

Abbildung werden idealisiert die Polarisationskurven der anodischen und kathodischen Teilschritte der Korrosionsreaktion in einer logarithmischen Darstellung der Stromdichte dargestellt. Die Stromdichte ist proportional zur Umsetzungsrate. Findet freie Säurekorrosion getrennt auf Eisen bzw. Zink statt, so stellen sich das Korrosionspotential $E_{K,Fe}$ und die Stromdichte $I_{K,Fe}$ auf Eisen bzw. $E_{K,Zn}$ und $I_{K,Zn}$ auf Zink ein. Da im Falle von verzinkten Blechen aber eine leitende Verbindung zwischen dem Stahlblech und der Zink-Beschichtung vorliegt und ebenso über einen Elektrolyten realisiert wird, findet durch die kathodische Schutzwirkung des Zinks eine Korrosionsreaktion statt, in der Zink anodisch aufgelöst wird und die kathodische Wasserstoffreaktion auf der blanken Eisenoberfläche stattfindet. Das dazu korrespondierende Potential ist $E_{Lokalelement}$ mit der erhöhten Stromdichte $I_{Lokalelement}$. Da eine erhöhte Stromdichte auch mit einer erhöhten Reaktionsrate einhergeht ist dies der dominierende Mechanismus.

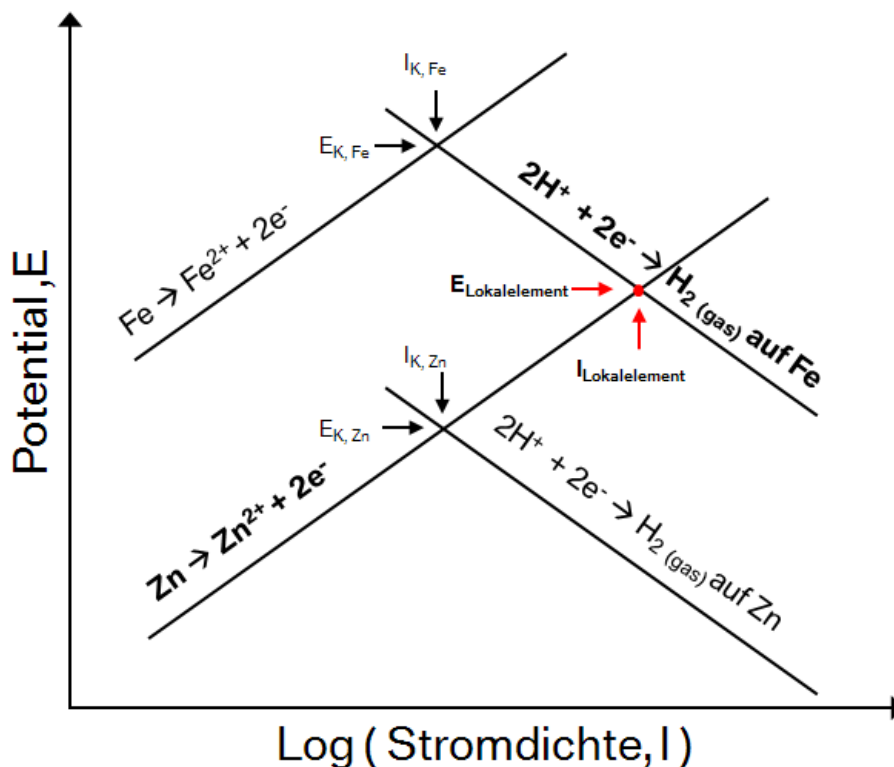


Abb. 14: Schematisches Evans-Diagramm: Zusammenhang zwischen den anodischen und kathodischen Teilreaktionen der Korrosion von verzinktem Stahlblech. [20]

Durch das Flächenverhältnis von Anode zu Kathode kann die Wasserstoffaufnahme lokal sehr stark erhöht werden. Dies ist insbesondere der Fall bei verzinkten Blechen. Hierbei wirkt das Zink großflächig als Anode und die Schnittkante bzw. eine Verletzung als Kathode, an welcher gemäß der Summenreaktion der Gesamtumsatz der kathodischen Wasserstoffkorrosion stattfindet und somit lokal Wasserstoff entsteht.

3.4. Wechselwirkung von Wasserstoff in Metallen

3.4.1. Diffusion

Nach erfolgter Adsorption wird atomarer Wasserstoff über interstitielle Diffusion gemäß den Fick'schen Gesetzen im Festkörper verteilt. Hierbei gibt es unterschiedliche Orte im Metallgitter an dem sich Wasserstoff bevorzugt anlagert. Abb. 15 zeigt schematisch die Gitterbaufehler in einem Metallgitter die für Wasserstoff wahrscheinliche Aufenthaltsorte darstellen. Durch den interstitiellen Charakter von Wasserstoff im Metallgitter hält sich das Wasserstoffatom oft in Zugspannungsbereichen bzw. geweiteten Gitterbereichen auf, da diese Stellen ein Minimum der freien Energie darstellen. Bei einer Beladung sammeln sich Atome an der Grenzfläche (b) und in den Atomlagen darunter (c) an. Über interstitielle Diffusion (a) gelangen die Atome dann beispielsweise an Korngrenzen (d) die durch die lockere Gitterstruktur ideale Orte für die Ansammlung für Wasserstoff darstellen. Auch an den elastisch aufgeweiteten Zugspannungsfeldern von Versetzungen kann sich Wasserstoff anlagern (e). Ebenfalls sind Leerstellen (f) prädestinierte Orte für lokale Wasserstoffansammlungen. Nicht dargestellt wurden in der Abbildung kohärente oder inkohärente Phasengrenzflächen wie sie an der Grenzfläche zwischen Ausscheidungen und Matrixatomen anzutreffen sind. Hier befinden sich die Wasserstoffatome in einem derart energetisch günstigen Zustand, dass die Aktivierungsenergie zur Teilnahme an einer interstitiellen Diffusion erst über eine hohe thermische Aktivierung realisiert werden kann.

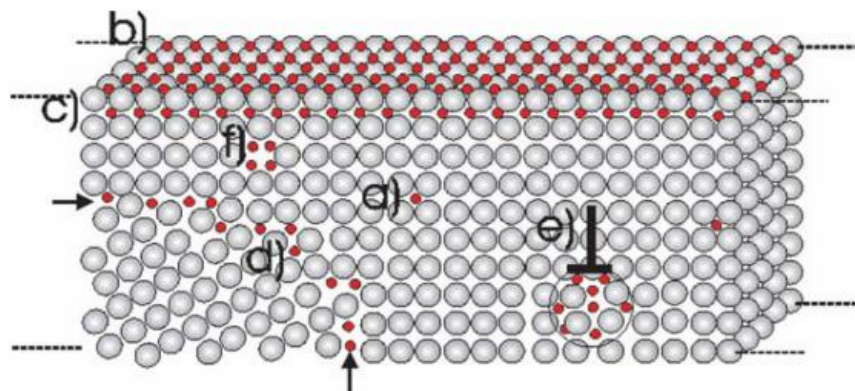


Abb. 15: Schematische Darstellung von Fehlstellen im Metallgitter und der Verteilung von Wasserstoff. [21]

Als kleinstes Atom im Periodensystem zeigt Wasserstoff eine hohe interstitielle Löslichkeit und Diffusivität im Eisengitter. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Diffusionskoeffizienten von verschiedenen Stählen. Hier ist festzuhalten, dass in Abhängigkeit der unterschiedlich vorliegenden Stahlmodifikationen große Unterschiede im Diffusionskoeffizienten vorliegen.

Tab. 1: Literaturwerte zu den Diffusionskoeffizienten verschiedener Eisenbasislegierungen.

Material	D in cm ² /s	Literaturquelle
Reineisen	7,5x10 ⁻⁵ (Gitterdiffusion)	[22]
C-Stahl	2,5x10 ⁻⁶	[23]
Ferritischer Edelstahl	10 ⁻⁷	[24]
Austenitischer Edelstahl	2,15x10 ⁻¹²	[25]
Martensitischer Edelstahl	2x10 ⁻⁹	[26][27][28][29][30]
Duplex Stahl	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹⁰ in Abhängigkeit von Ferrit/Austenit Anteil	[24][31][32][33][34]

Als Beispiel soll hier der Unterschied zwischen einem ferritischen und einem austenitischen Stahl genannt werden. Bei Letzterem unterscheidet sich der Diffusionskoeffizient um mehrere Zehnerpotenzen. Die Löslichkeit verhält sich dazu genau umgekehrt: Im austenitischen Gitter ist die Löslichkeit von Wasserstoff um den Faktor 1000 höher als in ferritischem Eisen. Die Ursache für dieses Verhalten ist die unterschiedliche Anzahl und Größe der Oktaeder- bzw. Tetraederlücken im kubisch-raumzentrierten (krz) α -Eisen im Vergleich zum kubisch-flächenzentrierten (kfz) γ -Eisen. Tab. 2 zeigt den Unterschied zwischen der Anzahl und Größe der unterschiedlichen Lücken in den beiden Kristallmodifikationen und Abb. 16 stellt dies graphisch dar.

Tab. 2: Unterschiede in der Anzahl und Größe der Oktaeder- bzw. Tetraederlücken zwischen α -Eisen (krz) und γ -Eisen (kfz).

Gitterstruktur	Oktaederlücken		Tetraederlücken		Packungsdichte
	Anzahl	rel. Größe	Anzahl	rel. Größe	
krz	6	0,155	12	0,291	68%
kfz	4	0,41	8	0,22	74%

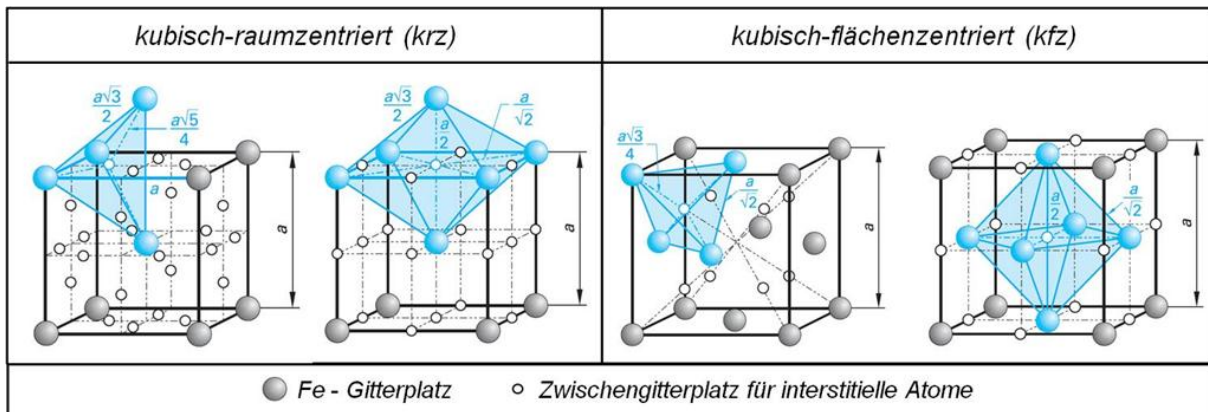


Abb. 16: Darstellung der Tetraeder- und Oktaederlücken in krz und kfz Gitter.

Die höhere Anzahl von Lücken im krz-Gitter und die niedrigere Packungsdichte ergeben die hohe Diffusionsgeschwindigkeit im α -Eisen bzw. die höhere relative Größe der Oktaederlücken im kfz im Vergleich zum krz-Gitter die höhere Löslichkeit des γ -Eisens.

Die Diffusion wird nicht nur durch die vorliegende Gitterstruktur bestimmt sondern auch durch die Art und Anzahl von Legierungselementen. Beispielsweise zeigen schon interstitielle Legierungselemente wie Kohlenstoff signifikante Unterschiede (vergleiche Tab. 1) im Vergleich zur Matrix auf. Substitutionelle Legierungselemente wie Nickel, Mangan, Kobalt und Chrom vermindern den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in α -Eisen noch weiter [35]. Die Abnahme der Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff wird auf dessen Wechselwirkung mit Legierungselementen zurückgeführt, da beispielsweise die Bindungsenergie resultierend aus den Spannungsfeldern um Fremdatome einem 3- bis 4- fachen vom interstitiell im Gitter gelösten Wasserstoffatom entspricht [36]

Wasserstoff kann im Stahl nicht nur als interstitiell gelöstes Element sondern auch an verschiedenen Stellen im Gefüge in energetisch günstigen Positionen gebunden vorliegen. Daher unterscheidet man prinzipiell zwischen diffusilem, im Gitter interstitiell gelöstem und gebundenem Wasserstoff. Ersterer kann bei vorliegenden Spannungen an Orte im Gefüge diffundieren und dort seine schädigende Wirkung entfalten. Durch den Eintrag von Wärme kann teilweise gebundener Wasserstoff wiederum in den diffusiblen Zustand überführt werden. Tab. 3 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten der Bindung mit den entsprechenden Energieniveaus.

Tab. 3: Übersicht der unterschiedlichen Wasserstofffallen[37].

Gefügebestandteil	Bindungsenergie / kJ/mol	Effusionstemperatur / °C	Material	Literaturquelle
Matrix	6,9	Raumtemperatur	Eisen	[38]
Korngrenze	17,15	112	Eisen	[39]
Versetzung	20-26	200	Eisen	[40]
Mirkoporen	35-48	305	Eisen	[39]
		480	Stahl 0,47%C	[41]
Karbide (an Grenzflächen)	96,6	723	Eisen	[40]

3.4.2. Mechanismen der Wasserstoff induzierten Schädigung

In der Fachwelt werden verschiedenste Mechanismen diskutiert um die verschiedentlichen Effekte bedingt durch die schädigende Wechselwirkung von Wasserstoff in einem Werkstoff zu beschreiben. Oftmals ist es nicht möglich das Schadensbild anhand eines Mechanismus befriedigend zu erklären. Deshalb geht man davon aus, dass meist eine Kombination der einzelnen Modelle zur Werkstoffschädigung beiträgt.

Drucktheorie:

Der älteste Erklärungsversuch geht auf Zappfe und Sims [42] zurück und beruht auf der Rekombination von atomarem Wasserstoff zu molekularem H₂ und der darauffolgenden Zunahme des Volumens. In molekularer Form nimmt Wasserstoff etwa das 25-fache Volumen ein als in atomarer Form. Daher können durch die Rekombination an Gefügeimperfectionen (Poren, Ausscheidungen, etc...) sehr hohe Drücke entstehen, die dann in Überlagerung mit äußeren Belastungen die Bindungskräfte benachbarter Atome erreichen und somit die Rissbildung begünstigen. Durch dieses Modell können beispielsweise Beizblasen erklärt werden, welche bei Vorhandensein von hohen Wasserstoffgehalten (mehrere ppm) entstehen können. Bei höchstfesten Karosseriestählen spielt diese Theorie jedoch eine untergeordnete Rolle, da hier Wasserstoffgehalte von unter einem ppm schon kritisch sein können und nicht mit dem Schadensbild der Drucktheorie vergleichbar sind.

Adsorptionstheorie:

Petch [43] entwickelte ein Modell zur Erklärung der schädigenden Wirkung von Wasserstoff, welches auf der Adsorption von Wasserstoff an einer Werkstoffoberfläche und der damit verbundenen Reduktion der Oberflächenspannung beruht. Gemäß Griffith [33] ist in einem spröden Werkstoff die Bruchspannung proportional zur Wurzel der Oberflächenspannung und wird daher durch Verringerung der Oberflächenspannung ebenfalls reduziert. Als Oberflächen können sowohl die Außenoberfläche, als auch interne Fehlstellen wie Anrisse oder Poren eines Werkstoffes gelten. Ein Schwachpunkt dieses Modells ist, dass es nicht erklären kann, weshalb Gase mit höherer Adsorptionsenergie wie beispielsweise O_2 oder N_2 keinen versprödenden Effekt zeigen.

Dekohäsionstheorie - HEDE:

Diese Theorie findet auch unter dem Synonym „HEDE“ (**H**ydrogen **E**nhanced **D**ecohe**S**ion) Eintrag in vielerlei wissenschaftlichen Publikationen. Unter diesem Mechanismus versteht man die Schwächung der Bindungskräfte der Atome der Matrix durch partielle kritische Anhäufungen von Wasserstoff. Dieses Modell ist anwendbar auf Brüche mit interkristalliner Bruchoberfläche oder Quasi-Spaltbruch. Es kann jedoch nicht plastische Anteile bei wasserstoffversprödeten Bruchoberflächen erklären. Die erwähnte Wirkungsweise wurde erstmals von Troiano [44] formuliert und von Oriani et. al. [45][46] weiterentwickelt. Die Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff in einer Metallmatrix kann lokal durch Anhäufungen in elastisch aufgeweiteten Bereichen überschritten werden. Ebenso kann Wasserstoff zu energetisch günstigen Positionen wie etwa Korngrenzen oder weiteren Phasengrenzflächen diffundieren und dort wieder die Bindungsenergie des Metallgitters minimieren. Vor allem Spannungsfelder vor der Rissspitze erlauben eine große Anreicherung von Wasserstoff im elastisch verzerrten Gitter. Numerische Simulationen stützen zwar die Dekohäsionstheorie über eine Reduktion der Bruchspannung, [47] jedoch gibt es bislang keine experimentellen Bestätigungen über die theoretisch vorhergesagte Schwächung der Metallmatrix durch interstitiell gelösten Wasserstoff [48]

Wasserstoffinduzierte Entfestigung – HELP:

Die Abkürzung HELP steht für „**H**ydrogen **E**nhanced **L**ocal **P**lasticity“ und versucht die Wasserstoffversprödung durch die Erhöhung der Versetzungsbeweglichkeit zu begründen. Diese anfänglich widersprüchlich anmutende Theorie erklärt die Schädigung durch

Wasserstoff durch die bevorzugte Ansammlung von Wasserstoff um die Spannungsfelder von Versetzungen (ähnlich Cottrell-Wolken). Diese Ansammlung vermindert das gesamte Spannungsfeld der Versetzung und reduziert daher die Wechselwirkungsspannungen von Versetzungen untereinander. Die Peierlsspannung wird dadurch reduziert, die Versetzungen können sich bei einer niedrigeren angelegten Spannung bewegen und somit wird auch die Dehngrenze reduziert. Die erwähnte Entfestigung bedingt durch Wasserstoff wurde experimentell in mehreren Studien bewiesen [49][50].

In Abb. 17 sind die Wirkungsweisen des HELP und HEDE Mechanismus graphisch dargestellt. Beim Phänomen der verzögerten Rissbildung an sich kommt wohl eine Mischform der beiden Mechanismen vor. Ein Indiz hierfür ist die Tatsache, dass auf den Bruchflächen von Proben oder Bauteilen, die unter dem Einfluss von Wasserstoff Versagen zeigten zwar Spröbruchflächen zu erkennen sind (erklärbar durch HEDE), diese aber auf den Bruchflächen durch vereinzelte feine plastische Ausziehungen (HELP) gekennzeichnet sind. Die feinen plastischen Anteile haben unter dem Schlagwort „Krähenfüße“ Eingang in die Literatur gefunden.

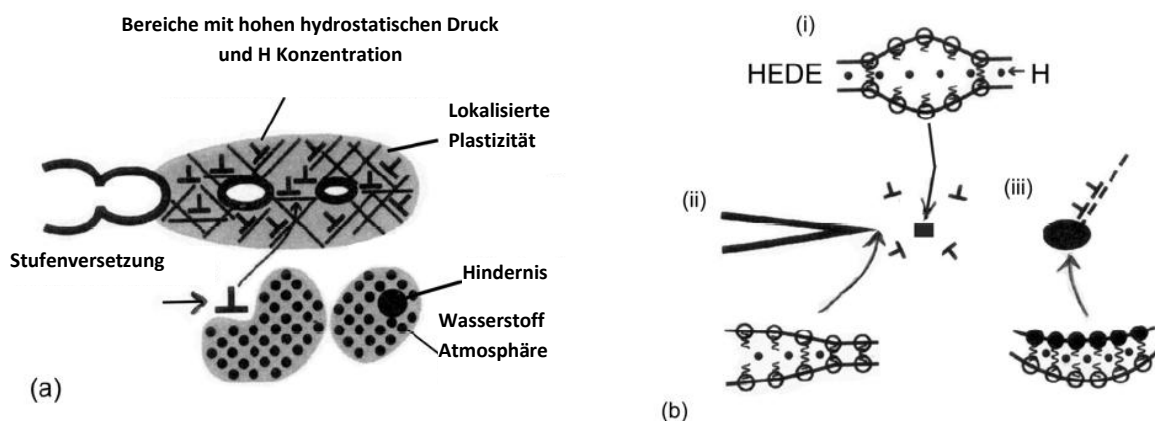


Abb. 17: Schematische Abbildung des (a) HELP Mechanismus mit lokaler Zone erhöhter Plastizität und des (b) HEDE Mechanismus mit der Schwächung der interatomaren Bindungen durch den Wasserstoff (i) im Gitter, (ii) in adsorbiertem Zustand, (iii) an einer Partikel-Matrix Grenzfläche.[51]

Hydride Induced Embrittlement:

Diese Art der Versprödung beruht auf der Tatsache, dass Wasserstoff mit einigen Metallen spröde Hydridbildungen eingehen kann, die in weiterer Folge zum spröden Versagen des Werkstoffs führen können. Dieser Versprödungsvorgang wurde bereits intensiv theoretisch und experimentell an unterschiedlichen Metallen untersucht. Die Hydride bilden sich hierbei spannungsinduziert im Spannungsfeld einer Risspitze. Die einzelnen so gebildeten Hydride koagulieren mit benachbarten Hydriden und bilden so immer größere Bereiche. Die Zunahme

dieser spröden Phasenbestandteile scheint der maßgebliche Versprödungsmechanismus von hydridbildenden Elementen wie beispielsweise Vanadium, Niob, Titan und Zirkon zu sein. Da Eisen unter Standardbedingungen keine Hydride bildet, kann dieser Mechanismus für die weitere Betrachtung der Wasserstoffversprödung vernachlässigt werden.

3.4.3. Prüfmethoden zum Nachweis der Wasserstoff induzierten Schädigung

Die Anwesenheit von Wasserstoff kann in höchstfesten Stählen durch die beschriebenen Mechanismen zu einem Versagen durch verzögerte Rissbildung bei elastischer Beanspruchung (Eigenspannungen) führen, oder geht einher mit einer Reduktion der Duktilität bei plastischer Verformung. Zur Charakterisierung des Einflusses des Wasserstoffs auf Stähle haben sich mittlerweile unterschiedliche Prüfungen etabliert, die jeweils das mechanische Verhalten von Werkstoffen unter dem Einfluss von Wasserstoff unter mehr oder weniger standardisierten Bedingungen untersuchen. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Ansätze zur Prüfung herangezogen, die es zu unterscheiden gilt.

- Quasistatische Zugversuche mit niedriger Dehngeschwindigkeit ($\dot{\epsilon} = \text{konstant}$)
- Statische Zugversuche ($F = \text{konstant}$) an unterschiedlichen Zugprobengeometrien
- Selbstbeanspruchte Probengeometrien ($\rho, \sigma = \text{konstant}$)

Als Bewertungskriterium gilt beim quasistatischen Zugversuch die Brucheinschnürung bzw. –dehnung und beim statischen Zugversuch und Bauteilversuch die Zeit bis zur Rissinitiierung. In allen Fällen gilt das Bewertungskriterium als Funktion von Werkstoff, Wasserstoffgehalt und Spannungszustand.

Die Wasserstoffbeladung findet entweder vor oder während der eigentlichen mechanischen Prüfung statt. Im ersteren Fall erfolgt die Beladung in einem geeigneten Elektrolyten und es gilt zu beachten, dass während der tatsächlichen Prüfung Wasserstoff wieder aus der Probe diffundieren kann. Daher ist es wichtig, entweder die Zeit zwischen Ende der Beladung und Beginn der Zugprüfung konstant zu halten oder nach der Beladung die Probe mit einer Beschichtung zu versehen, welche für Wasserstoff als Diffusionsbarriere bei Raumtemperatur wirkt. Letztere Möglichkeit wird vor allem für statische Zugversuche von beladenen Proben eingesetzt. Ronevich et al. [52] hat beispielsweise gezeigt, dass nach einer elektrolytische Beladung von unterschiedlichen Mehrphasenstählen mit H_2SO_4 in Verbindung mit dem Rekombinationsinhibitor As_2O_3 ohne einer nachträglich aufgetragenen Diffusionsbarriere der

negative Einfluss des Wasserstoffs auf die Duktilität nachgewiesen werden konnte. Eine in-situ Beladung von Proben während des Zugversuchs kann entweder durch eine elektrolytische Beladung oder durch eine Druckwasserstoffatmosphäre erfolgen. Die Mechanismen die zu einer Wasserstoffaufnahme führen wurden in Kapitel 3.3 erläutert. Ergebnisse zum Einfluss von Wasserstoffgehalt und Mikrostruktur auf die Standzeit von Lochzugproben gemäß SEP1970 [53] können den Veröffentlichungen von Thiessen et. al. [54] entnommen werden. Dabei wurden Bleche mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten elektrolytische beladen und danach verzinkt um den Wasserstoff an der Effusion zu hindern. Später wurde aus dem so beladenen Blech eine Lochzugprobe durch einen Stanzprozess entnommen und statisch verspannt. An dieser Stelle ist auch noch der Normentwurf zur DIN 50969-2 zu erwähnen. Diese Norm legt Methoden zur Beurteilung des Wasserstoffgefährdungs- und Sprödbruchpotentials fest und teilt die Prüfkategorien in Abhängigkeit der jeweiligen Zielsetzung auf. Eines dieser Ziele kann beispielsweise die gesamthafte, bauteilbezogene Eignungsprüfung bei Berücksichtigung aller Fertigungseinflüsse hinsichtlich des Risikos zur verzögerten Rissbildung sein. Ein anderes Ziel kann wiederum die singuläre Betrachtung eines Einzelprozesses für die einmalige Freigabe oder fortlaufende Überwachung sein. Ein Beispiel hierfür ist die Überprüfung eines elektrolytischen Verzinkungsprozesses bezüglich dem Potential zur Wasserstoffaufnahme und -versprödung. Die Prüfmethode eignen sich jedoch nicht für bandbeschichtete kaltgewalzte Erzeugnisse und können daher nicht unmittelbar für die Prüfung der in dieser Arbeit untersuchten Materialien eingesetzt werden. Dennoch gibt die Norm wichtige Impulse zur getrennten Betrachtung einzelner Einflussfaktoren auf die Wasserstoffversprödung die es in Analogie auch für Flacherzeugnisse zu berücksichtigen gilt.

4. Material- und Versuchsbeschreibung

4.1. Untersuchte Werkstoffe

Von den momentan am Markt erhältlichen höchstfesten Stahlklassen (Dualphasen- (DP), Complexphasen- (CP) und Martensitphasenstahl (MP)) wurde jeweils die höchstfeste Güte ausgewählt und teils mit Stählen geringeren Festigkeitsniveaus verglichen. Die höchstfesten Stähle der einzelnen Klassen auf welche das Hauptaugenmerk gelegt wurde umfassen den HC900X, HC950C und HD900MS. Als Referenzmaterial wurde auch ein mikrolegierter Stahl geprüft. Eine Auflistung der untersuchten Werkstoffe zeigt Tab. 4. Die in der Bezeichnung der Stähle verwendete Abkürzung „HC“ bzw. „HD“ steht für höchstfester kalt- bzw. warmgewalzter Stahl. Die Zahl gibt die Mindestdehngrenze an und der Buchstabe danach die Art der Stahlklasse (X = DP, C = CP, MS = MP, LA = mikrolegiert)

Tab. 4: Übersicht über die untersuchten Stahlgüten.

Werkstoffklasse	Bezeichnung	Beschichtung	
DP	HC600X	+ZE (elektrolytisch verzinkt) +U (unbeschichtet)	
	HC700X		
	HC900X		
CP	HC600C		
	HC800C		
	HC950C		
MP	HD900MS		
Mikrolegiert	HC260LA		
Warmumformbar	HC1000W		+Z (feuerverzinkt); ZnNi, AlSi
TRIP	HC500T		+ZE

Die jeweiligen chemischen Analysen und mechanischen Eigenschaften nach dem Normzugversuch gemäß DIN 50125 sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tab. 5: Übersicht der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Stahlgüten.

Material	C in %	Si in %	Mn in %	Al in %	Ti in %	Nb in %	Cr in %	Ni in %
HC600C	0,140	0,190	2,120	0,042	0,002	0,024	0,288	0,009
HC800C	0,170	0,042	2,020	0,046	0,023	0,003	0,238	0,010
HC950C	0,150	0,230	1,960	0,039	0,031	0,004	0,250	0,010
HC600X	0,160	0,190	2,200	0,240	0,003	0,022	0,481	0,009
HC700X	0,150	0,210	1,850	0,022	0,019	0,003	0,216	0,021
HC900X	0,160	0,220	1,880	0,031	0,022	0,003	0,220	0,013
HD900MS	0,130	0,700	1,800	0,028	0,034	0,002	0,332	0,038
HC1000W	0,230	0,200	1,220	0,050	0,040	0,003	0,250	0,010
	0,230	0,260	1,250	0,040	0,030	0,003	0,150	0,034
HC260LA	0,036	0,013	0,280	0,043	0,001	0,017	-	-
HC500T	0,210	1,870	1,670	0,041	0,005	0,003	0,025	0,020

Tab. 6: Mechanische Kennwerte der untersuchten Stahlgüten gemäß DIN EN ISO 6892. Die Probenentnahme der Flachzugproben erfolgte quer zur Walzrichtung, die Prüfung bei Raumtemperatur.

Material	R _{p0,2} in MPa	R _m in MPa	A _g in %	A ₈₀ in %	Dicke in mm
HC600X	743	1005	6,7	10,5	1,5
HC700X	778	988	6,0	8,7	2,0
HC900X	1018	1218	3,5	6,2	1,4
HC600C	648	799	8,8	14,4	1,5
HC800C	986	1050	3,4	6,5	1,2
HC950C	1081	1244	3,3	5,6	1,4
HD900MS	1057	1199	2,0	6,1	1,7
HC1000W	1088	1500	3,9	5,7	1,9
HC260LA	280	365	18,4	32,5	1,4
HC500T	529	808	20,7	25,4	1,6

4.2. Methoden zur Charakterisierung der Mikrostruktur

Da die Wasserstoffversprödung bzw. verzögerte Rissbildung von diffusilem Wasserstoffgehalt, Spannung und Mikrostruktur gleichermaßen abhängt, ist es wichtig diese drei Faktoren quantitativ zu beschreiben um eine Aussage über das Risiko zur verzögerten Rissbildung in einem System zu definieren. Dieses Kapitel befasst sich mit den Möglichkeiten

zur qualitativen und quantitativen Gefügebeschreibung in Mehrphasenstählen. Neben der klassischen Lichtmikroskopie wurde für die Gefügeanalyse auch die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Die Probenpräparation erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von Füreder et al. [55]. Die Proben wurden für die Schliffpräparation parallel zur Walzrichtung entnommen und warm eingebettet. Die einzelnen Präparationsschritte sind in Tab. 7 beschrieben.

Tab. 7: Präparationsschritte für Mikrostrukturuntersuchungen am Lichtmikroskop und REM.

Arbeitsschritt	Körnung/Politur	Zeit in min	Druck in bar
Schleifen mit SiC	600	3	20
	800	3	20
	1200	3	20
Polieren mit Diamantpaste	6µm	6	15
	1µm	6	15
Endpolitur	OPS	10	10
Spülen	H ₂ O	0,5	10

Aufgrund des heterogenen Gefüges von Mehrphasenstählen und der teils geringen Korngröße wurde zur Unterscheidung der einzelnen Phasen die Charakterisierung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops der Firma Zeiss (FE-REM Supra 40) durchgeführt.

4.3. Wasserstoffbeladung und -analytik

4.3.1. Kathodische Beladung mit Wasserstoff

Für die Beladung eines metallischen Probenkörpers mit Wasserstoff gibt es, wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt, unterschiedliche Möglichkeiten. In dieser Arbeit wurde das verwendete Probenmaterial elektrolytisch mit Wasserstoff beladen, da diese Bedingungen auch bei der Vorbehandlung bzw. beim KTL-Prozess vorherrschen. Durch bewusste Veränderung des Potentials zwischen der zu beladenden Probe und den Elektroden kann ein definierter Wasserstoffgehalt in die Probe eingebracht werden. Hierbei bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten des Versuchsaufbaus um eine elektrolytische Wasserstoffbeladung durchzuführen. Bei der potentiostatischen Beladung wird die gewählte Spannung konstant gehalten und der Strom und folglich die Stromdichte passt sich an das System an. In diesem

Fall muss mit einer Referenzelektrode gearbeitet werden. In dieser Arbeit wurde die galvanostatische Methode verwendet in der der Strom konstant gehalten wurde. Durch die Wahl des Stroms und folglich der Stromdichte kann durch eine Veränderung der Beladungsdauer ein unterschiedlich hoher Wasserstoffgehalt in das Material eingebracht werden. Alternativ hierzu kann auch die Beladungsdauer konstant gehalten werden und über die Veränderung der Stromdichte der Wasserstoffeintrag gesteuert werden. Gemäß dem Sievert'schen Gesetz ist die Löslichkeit eines Gases in einem Festkörper proportional zum Partialdruck des Gases an der Grenzfläche. Durch Erhöhung der Stromdichte wird folglich der Wasserstoffpartialdruck an der Grenzfläche erhöht. Über Diffusion wird der angebotene Wasserstoff über den nach innen abfallenden Konzentrationsgradienten verteilt.

Zur Festlegung und Plausibilisierung der gewählten Versuchsparameter für die kathodische Beladung wurden Diffusionsberechnungen auf Basis des zweiten Fick'schen Gesetzes durchgeführt. Die Beladungen wurden mit Platinelektroden und mit einem Elektrolyten bestehend aus 6 % H_2SO_4 und 0,5g/l As_2O_3 . durchgeführt. In Vorversuchen wurden die Parameter zur Beladung der Proben bestimmt, mit welchen ein Wasserstoffgehalt von 0-1,5 ppm eingestellt werden konnte. Der Wasserstoffgehalt wurde mittels Thermischer Desorptions Analyse (TDA) gemessen. Die Messungen erfolgten am Gerät der Firma Bruker Elemental G4 Phoenix welches die Wasserstoffkonzentration über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Die Zeit zwischen Beladung und Start der Messung wurde auf 5min konstant gehalten. Alle Beladungen wurden mit einer konstanten Zeit von 10min durchgeführt um hier den Bezug zur Praxis zu gewährleisten, da auch bei den Prozessen der Vorbehandlung und kathodischen Tauchlackierung die Tauchzeiten in diesem Bereich liegen. Zur Einstellung unterschiedlicher Wasserstoffgehalte wurde die Stromdichte variiert.

4.3.2. Permeationsversuche nach Devanathan-Stachurski

Um die Diffusionsfähigkeit und Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen zu ermitteln wurde der Permeationsversuch nach Devanathan und Stachurski - dem eine elektrochemische Doppelzelle (siehe Abb. 18) zugrunde liegt - verwendet. Hierbei trennt eine Probe (working electrode) des zu prüfenden Materials die einzelnen elektrochemischen Zellen ab. Von einer Seite wird die Probe nun kathodisch mit Wasserstoff beladen. An der gegenüberliegenden Seite treten durch den Konzentrationsgradienten Wasserstoffatome aus und werden dort zum Wasserstoffmolekül reduziert. Dadurch ist es möglich über die Messung des Oxidationsstromes auf die Menge des Wasserstoffs zu schließen welcher durch den Werkstoff

diffundiert. Folglich kann man daraus auch einen Diffusionskoeffizienten samt maximaler Löslichkeit bei gegebenen Beladungsparametern bestimmen.

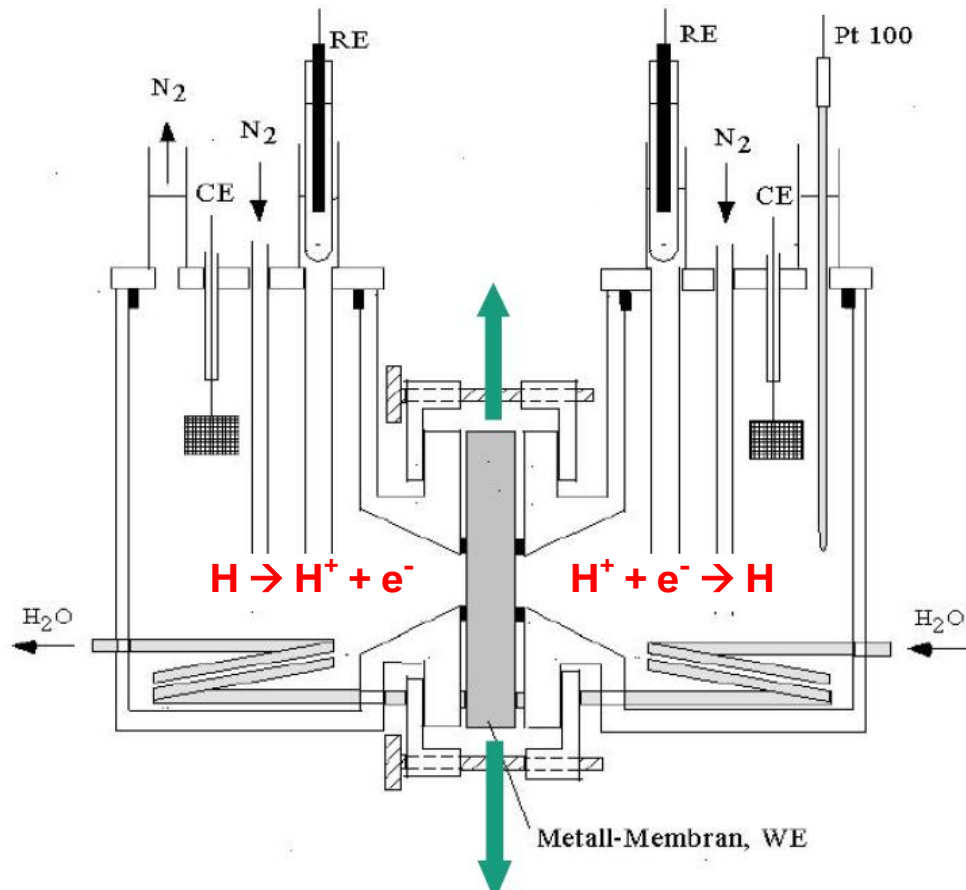


Abb. 18 Schematische Darstellung der Permeationszelle nach Devanathan und Stachurski. Die Oxidation des Wasserstoffatoms findet an der Eintrittsseite statt. Nach dem Durchtritt des Wasserstoffprotons wird dieses wieder reduziert und der Oxidationsstrom gemessen. CE = Calomel Elektrode, RE = Reference Electrode, WE = Working Electrode.

Die Permeationsmessungen an unbeschichtetem Material wurden am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Freiburg durchgeführt. Dort ist es möglich Permeationsversuche in Verbindung mit Zugversuchen durchzuführen um den Einfluss einer mechanischen Spannung und elastischen bis plastischen Verformungen auf das Diffusionsverhalten zu ergründen. Die unterschiedlichen Stahlgüten wurden jeweils im unbeanspruchten Zustand, im elastisch und plastisch verformten Zustand untersucht. Die Proben wurden - gleich wie für quasi-statische Zugversuche unter Druckatmosphäre - vor der Permeationsmessung auf eine einheitliche Dicke von 1,2mm geschliffen. Vor der Versuchsdurchführung wurden die Proben an der Ausgangsseite mit Palladium beschichtet um eine gleichbleibende Oberflächenaktivität mit fortschreitender Permeation zu gewährleisten. Zur Vorbereitung der Proben für die

Beschichtung mit Palladium wurden diese mit einem 800 Körnung Schleifpapier geschliffen und anschließend kathodisch in HCl mit einer Stromdichte von 20 mA/cm^2 für 10min polarisiert, um die Oberfläche zu aktivieren. Nach der Aktivierung wurden die Proben in destilliertem Wasser abgespült, sofort in einen Pd-haltigen Elektrolyten eingebracht und bei 65°C für 6min bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 beschichtet. Nach der elektrolytischen Beschichtung wurden die Proben wieder mit destilliertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Dicke der Beschichtung betrug nach diesem Prozess weniger als $5 \mu\text{m}$.

Die effektive Wasserstoffdiffusion wurde gemäß der Anweisung der ASTM G-148 97 durchgeführt. Die Zugproben wurden in einer modifizierten Devanathan-Stachurski Permeationszelle so eingebaut, dass $8,16 \text{ cm}^2$ dem Elektrolyten ausgesetzt waren. Als Elektrolyt diente $0,1 \text{ M NaOH}$ welches zu beiden Seiten der Doppelzelle eingesetzt wurde. Der pH Wert der Elektrolyten wurde zwischen 11,5 und 12 eingestellt. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die „Oxidationsseite“ der Probe wurde mit $+255 \text{ mV}$ relativ zu einer Ag/AgCl Referenzelektrode unter Verwendung eines Potentiostaten und einer Pt Gegenelektrode polarisiert. Der Oxidationsstrom wurde im Bereich $<5 \mu\text{A}$ eingestellt bevor eine Spannung an der „Beladungsseite“ der Probe angelegt wurde. Die Beladungsseite wurde kathodisch mit einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 polarisiert. Durch die Polarisation an der Eintrittsseite wird atomarer Wasserstoff analog zu Kapitel 3.3.2 bevorzugt an der Grenzfläche absorbiert und diffundiert in Folge des Konzentrationsunterschiedes in Richtung der Ausgangsseite. Durch die Polarisation an der Ausgangsseite werden austretende Wasserstoffatome oxidiert und der daraus resultierende Strom gemessen.

4.3.3. TDA – Thermische Desorptions Analyse

Es gibt unterschiedliche Arten den Wasserstoffgehalt in metallischen Werkstoffen zu bestimmen. Um den gesamten in einer metallischen Probe befindlichen Wasserstoff zu detektieren wird die Probe mittels Schmelzgasextraktion untersucht. Dabei wird die Probe eingeschmolzen und der ausgetriebene Wasserstoff gemessen. Die Messung des Wasserstoffgehaltes erfolgt entweder direkt über einen Massenspektrometer oder indirekt über die Veränderung der thermischen Leitfähigkeit des Trägergases durch Beimengung des Wasserstoffs aus der Probe. Die direkte Methode erfordert das Vorhandensein von Vakuum. Bei der indirekten Messung des Wasserstoffgehaltes wird die Probe in einem Trägergas erhitzt. Als Trägergas wird Stickstoff verwendet und durch die Effusion des Wasserstoffs wird folglich die thermische Leitfähigkeit des Gasgemisches relativ zur thermischen Leitfähigkeit

des Trägergases reduziert. Durch Messung dieser Veränderung kann auf den effundierten Wasserstoff geschlossen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Geräte mit jeweils verschiedenen Messmethoden eingesetzt. Grund dafür ist ein logistisches Problem, da teilweise Versuche unter Wasserstoffeinfluss an unterschiedlichen Orten durchgeführt wurden. Durch die hohe Effusionsrate von Wasserstoff muss sich die Wasserstoffanalytik idealerweise nahe am Ort der Wasserstoffbeladung befinden um genaueste Ergebnisse zu erhalten. Die BMW AG selbst verfügt über ein Wasserstoffanalysegerät der Firma Bruker Elemental vom Typ G4 Phoenix, ausgestattet mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Mit diesem Gerät wurde der Eintrag von Wasserstoff im Karosserieherstellungsprozess direkt in der Produktion untersucht. Dieses Gerät wird über Helium kalibriert und arbeitet bis in Bereichen von 0,05 ppm Wasserstoff zuverlässig. Für die Messung wurden Proben gemäß Kapitel 4.4 vorbereitet. Die Probengröße wurde auf eine Länge von 85mm und eine Breite von 25mm beschränkt, da die Proben in einen Rohrofen eingebracht werden mussten und dieser mit einem Rohrdurchmesser von 30mm limitiert ist. Das Messprogramm wurde so gewählt, dass die zu messenden Proben mit einer durchschnittlichen Heizrampe von 20K/sec auf 900°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 5 Minuten gehalten wurden.

Proben welche im quasi-statischen Zugversuch an der MPA Universität Stuttgart geprüft wurden, wurden am MPI Stuttgart hinsichtlich des Wasserstoffgehalts analysiert. Hierbei kam ein TDA Gerät mit einem Massenspektrometer zum Einsatz. Dieses Gerät wurde mit TH₂ Standards kalibriert [56]. Für die Messung des Wasserstoffgehaltes wurden die Proben mit einer Heizrampe von 0,1K/sec erhitzt.

4.3.4. Glimmentladungsspektrometrie - GDOES

Glimmentladungsspektrometrie (engl. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, GDOES) bezeichnet ein spektrometrisches Verfahren zur atomaren Analyse von Schichtaufbauten. Dabei werden in einem Gleichspannungsplasma die metallischen Proben als Kathode benutzt und von der Oberfläche her nach und nach durch die Interaktion mit Argon-Ionen des Plasmas abgetragen. Die abgetragenen Atome emittieren charakteristische Photonen, welche mittels nachgeschaltetes Spektrometers analysiert werden. Bei Verwendung von Wechselspannung zur Plasmaerzeugung und entsprechendem Aufbau der Probenanordnung können auch nichtmetallische Proben untersucht werden.

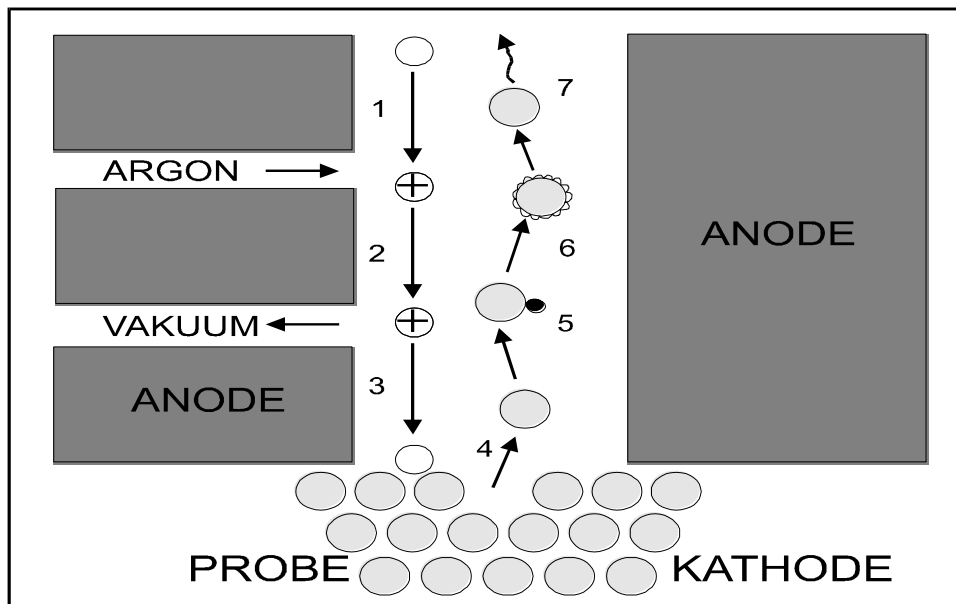


Abb. 19: Prinzip der Funktionsweise der GDOES Analyse.

Durch Anlegen einer Gleichspannung (Abb. 19) ionisieren die Argonteilchen (1) und beschleunigen zu der als Kathode geschalteten Probenoberfläche (2, 3). Abgesputterte Teilchen werden im Plasma durch einen Elektronenstoß (5) angeregt (6). Die dabei emittierten Lichtquanten können nun in einem optischen Emissionsspektrometer analysiert werden (7). Hier werden sie mittels einer Linse auf ein holographisches Gitter abgebildet. Optisch getrennt erfolgt die Abbildung auf einem sog. Rowlandkreis. Somit ist die gleichzeitige Messung aller Elemente durch ihre Spektrallinien möglich. Als Gerät ist am Standort München der BMW AG ein Spektruma GDA 750 Analyzer vorhanden. Vor der Messung wurden die Proben mit Aceton entfettet. Die Messmethodik wurde eingesetzt um den Wasserstoffgehalt bzw. dessen Verteilung in Beschichtungen zu bestimmen.

4.3.5. Diffusionsberechnungen

Zur Veranschaulichung der Wasserstoffdiffusion und zur Verknüpfung der ermittelten Diffusionsparameter und der Zeitstandfestigkeit im statischen Zugversuch wurden Diffusionsberechnungen mittels Abaqus V6.11 durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit dem in Abaqus standardmäßig implementierten Modell zur Festkörperdiffusion realisiert. Anhand dieses Modells war es möglich, sowohl die Wasserstoffbeladung und den daraus

resultierenden Konzentrationsgradienten, als auch die Diffusion (und Effusion) im Zusammenwirken eines mechanischen Spannungsfeldes zu modellieren. Abaqus verwendet hierbei die Fick'schen Gesetze zur Berechnung der Diffusion aufgrund eines Diffusionsgradienten und erweitert diese um einen Term zur Berücksichtigung von Temperaturdifferenzen als auch mechanischen Spannungen innerhalb eines Betrachtungsvolumens. Die Betrachtung der Temperaturdifferenz wurde in dieser Arbeit vernachlässigt, da für die Beladung und die nachfolgende mechanische Belastung der Probe isotrope Bedingungen angenommen werden können. Das Fick'sche Gesetz kann somit um einen Term zur Berücksichtigung eines Spannungsfeldes erweitert werden.

$$4.1 \quad J = -D(\nabla c + SK_p \nabla \sigma)$$

J ist hierbei die Teilchenstromdichte, D der Diffusionskoeffizient, c die Konzentration, S die Löslichkeit, K_p der Spannungsintensitätsfaktor, σ die Spannung und ∇ der Nablaoperator. K_p wird dabei berechnet nach Gleichung 4.2 [57].

$$4.2 \quad K_p = \left(\frac{\phi V_H}{RT} \right)$$

Wobei ϕ die normalisierte Wasserstoffkonzentration nach $\phi = c/S$ ist, V_H das partielle molare Volumen, R die Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin. Als Parameter für die Berechnungen wurde für die Löslichkeit S nach Hirth [58] $S = 5,1 \times 10^{29} / m^3$ angenommen. Für die Diffusionskoeffizienten wurden jeweils die Ergebnisse verwendet die in Kapitel 5.2.2 experimentell ermittelt wurden.

4.4. Beurteilung der Wasserstoffaufnahme über den Karosserieherstellprozess

4.4.1. Widerstandspunktschweißen

Zur Untersuchung des Wasserstoffeintrags durch Widerstandspunktschweißen wurden jeweils zwei Stahlbleche miteinander verschweißt und deren Wasserstoffgehalt im Anschluss im TDA-Gerät gemessen. Die verwendete Probengeometrie entsprechend Abb. 20 wurde in einer speziell konstruierten und gefertigten Vorrichtung verschweißt um reproduzierbare Schweißbedingungen zu gewährleisten.

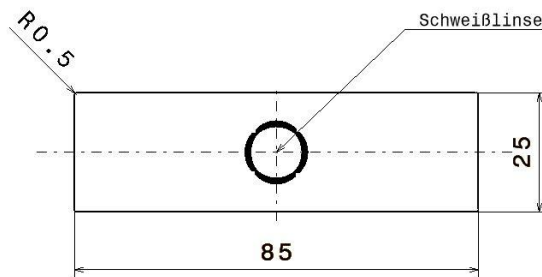


Abb. 20: Probengeometrie Schweißproben. Es wurden jeweils zwei Bleche der Größe 25x85mm übereinander gelegt und mittels Widerstandspunktschweißen miteinander verbunden.

Nach dem Schweißvorgang wurden die Proben für den Transport zwischen Schweißzelle und TDA Messgerät in flüssigen Stickstoff gelagert um die Wasserstoffdiffusion auf ein Minimum zu beschränken. Zwischen Schweißung und Wasserstoffmessung am TDA-Messgerät vergingen maximal 3 Stunden.

4.4.2. Vorbehandlung und kathodische Tauchlackierung

Die Einführung von Blechproben in die Vorbehandlung und die kathodische Tauchlackierung der Serienproduktion bei der BMW AG ermöglichte die produktionsnahe Untersuchung des Wasserstoffeintrags während der Fertigungsprozesse in der Lackiererei. Es wurden die Werkstoffe HC900X, HC950C, und HD900MS im unbeschichteten Ausgangszustand untersucht.

Um den Wasserstoffeintrag durch die Prozesse der Vorbehandlung und kathodischen Tauchlackierung beurteilen zu können wurde ein Verfahren entwickelt, um mittels TDA Messung einen Wasserstoffeintrag nachweisen zu können. Aufgrund des Funktionsprinzips der TDA wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, ist es nicht ohne Weiteres möglich verzinkte oder anderweitig beschichtete Proben (also auch KTL beschichtet) zu analysieren. Jegliche Beschichtungen würden bei der Wärmeauslagerung bei 900°C während der TDA Messung verdampfen und schließlich das Messsignal verfälschen. Aufgrund dessen wurde eine Probengeometrie erarbeitet mit welcher dennoch ein Nachweis des Wasserstoffeintrages möglich ist. Im Folgenden wird die Methodik beschrieben.

Blechproben entsprechend Abb. 21(b) wurden an der Schlagschere zugeschnitten und an einer Ständerbohrmaschine gebohrt, um im Anschluss nach bekanntem Verfahren (Kapitel 3.5) entzinkt zu werden. Darüber hinaus wurde nach derselben Vorgehensweise eine für die Versuchsdurchführung notwendige Trägerplatte entsprechend Abb. 21(a) hergestellt. Eine Entzinkung wurde bei der Trägerplatte nicht durchgeführt, da der Zweck der Trägerplatte nur darin besteht, eine leitfähige Verbindung zu den Probenkörpern herzustellen.

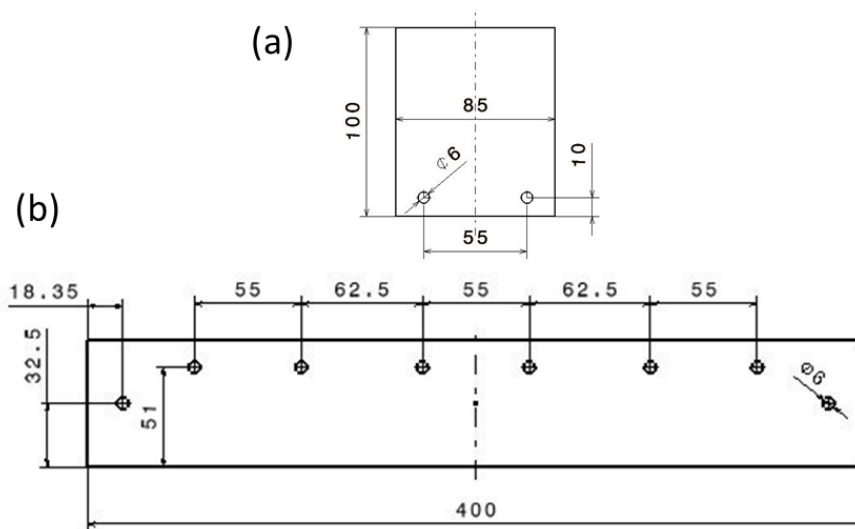


Abb. 21: Geometrie der Proben für KTL Durchlauf: Trägerblech (b) und Blechprobe (a). Das Trägerblech (b) dient nur zur Montage der eigentlichen Proben (a) an der Rohkarosserie.

Da im TDA-Messgerät keine beschichteten Proben gemessen werden können, mussten die Blechproben teilweise mit Klebeband abgeklebt werden, um eine Vorbehandlung und kathodische Tauchlackierung der untersuchten Probenabschnitte zu verhindern. Deshalb ist ein Probenabschnitt von 25x85mm abgeklebt worden. Anschließend wurden die jeweils drei Probenbleche mittels Flügelschrauben und Muttern auf eine Trägerplatte befestigt.

Die Trägerplatte wurde durch Spannfedern im Radhaus oder im hinteren Seitenfenster einer Rohkarosserie montiert und durch die Vorbehandlung und die kathodische Tauchlackierung geführt. Die Klebestreifen wurden zwischen den Prozessschritt „kathodische Tauchlackierung“ und „Lackeinbrennen“ (ca. 200°C für 20min) entfernt, um eine rückstandslose Entfernung des Klebestreifens zu gewährleisten. Nach beendetem Prozessdurchlauf wurde die Trägerplatte mit Blechproben von der Karosserie vor dem Lack-Trockner entnommen, die Blechproben abgeschraubt und für den Transport zum TDA Gerät in flüssigen Stickstoff gelagert. Vor der TDA Analyse wurden die Proben auf eine Breite von 25x85mm (ursprünglich verklebte Fläche) an einer Schlagschere verkleinert, mit Aceton gereinigt und danach analysiert. In Abb. 22 ist zur besseren Veranschaulichung die Probenführung nochmals graphisch dargestellt.

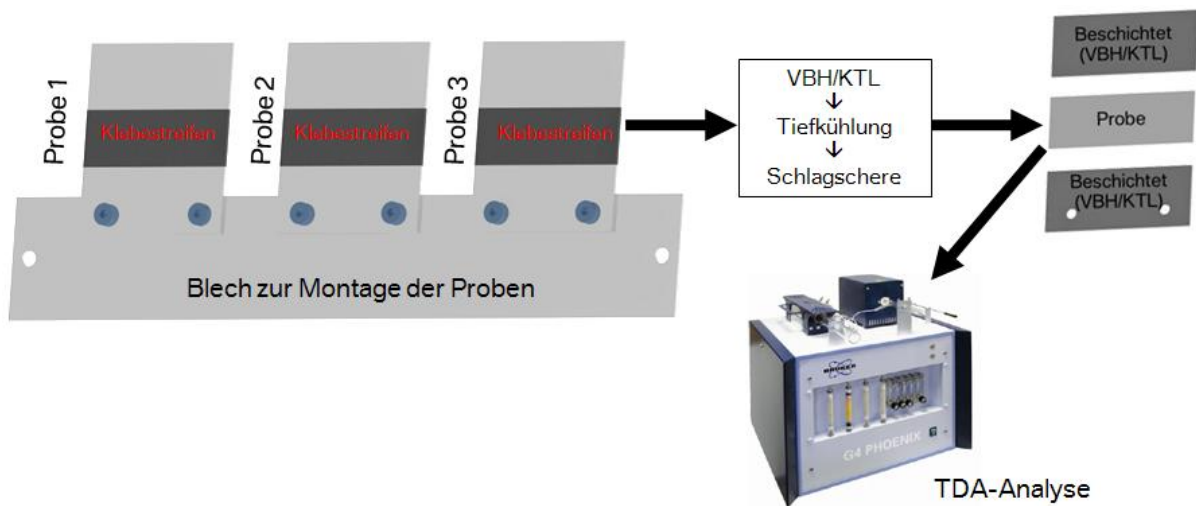


Abb. 22: Schematische Darstellung der Probenführung für die Analyse des Wasserstoffeintrages durch die VBH und KTL.

In Abb. 23 ist die Wasserstoffaufnahme im Detail graphisch dargestellt. Die entzinkte Probe (a.) wird mit einem Klebeband versehen (b.) und danach durch die Prozesse der VBH (c.) und KTL (d.) geschickt. Teilbereich e.) zeigt exemplarisch einen Ausschnitt der Probe im Bereich des Klebebandes (grauer Bereich) während des Prozesses der kathodischen Tauchlackierung. Hierbei werden Wasserstoffatome an der Grenzfläche zum blanken Metall absorbiert und verteilen sich im Metall. Durch den Konzentrationsausgleich diffundieren die Wasserstoffatome, die während des Prozesses der VBH und KTL aufgenommen wurden, auch in Bereiche die von dem Klebeband abgedeckt werden und stellen somit eine Diffusion über eine Schnittebene der Metallprobe parallel zum Rand des Klebebandes dar. Um sicherzustellen, dass kein Wasserstoff über das Klebeband aufgenommen wird, wurden in Vorversuche komplett abgeklebte Proben sowohl durch die Lackiererei geschleust als auch im

Labor elektrolytisch beladen. Es konnte über TDA Messungen bestätigt werden, dass kein Wasserstoff durch diese Prozesse über das Klebeband aufgenommen wurde.

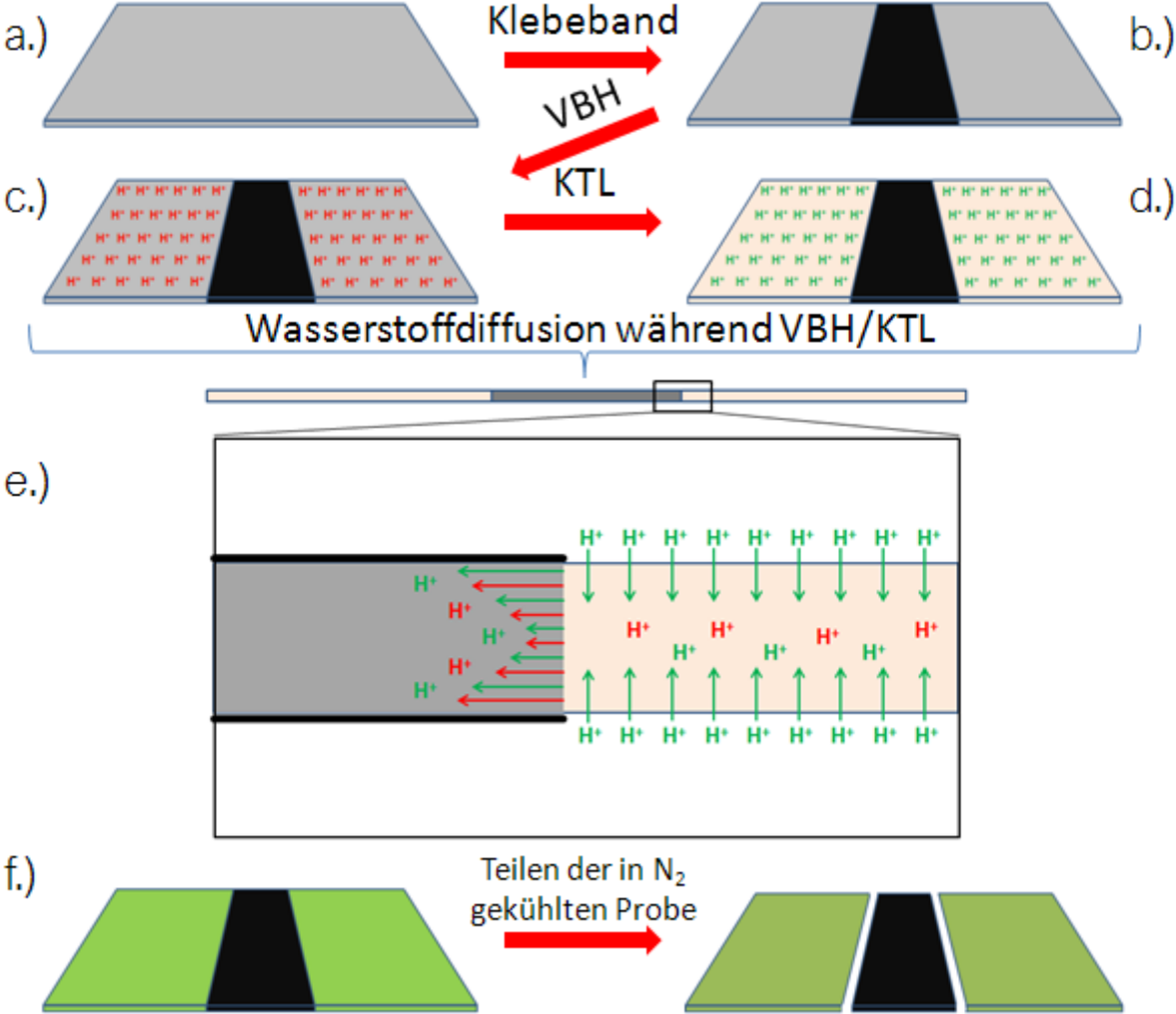


Abb. 23. Darstellung der Probengeometrie zur Analyse des Wasserstoffeintrages durch Vorbehandlung und kathodische Tauchlackierung.

4.5. Mechanische Prüfverfahren

4.5.1. Quasi-statischer Zugversuch unter Druckwasserstoff

Wird ein metallischer Prüfkörper nach kathodischer Wasserstoffbeladung oder in-situ in Druckwasserstoffatmosphäre im quasi-statischen Zugversuch geprüft, so wirkt sich der eingebrachte Wasserstoff negativ auf die Duktilität, ausgedrückt durch die Bruchdehnung, aus. Je geringer die Dehnrates, desto deutlicher kann dieser Effekt beobachtet werden. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass unterhalb einer gewissen Dehnrates dieser Effekt nicht mehr zunimmt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Zugversuche zur Charakterisierung der Wasserstoffversprödung wurden an der MPA Universität Stuttgart bei Raumtemperatur und mit einer konstanten Querhauptgeschwindigkeit von 0,1 mm/min durchgeführt. Dies entspricht einer anfänglichen Dehnrates von $8,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Prüfung erfolgte unter Druckatmosphäre bei 100 bar jeweils unter Wasserstoff und als Referenz unter Helium (Reinheit 6.0). Bei Rundzugproben wird als Bewertungskriterium üblicherweise der RRA-Wert herangezogen (RRA = Relative Reduction of Area). Der RRA-Wert ist der Quotient aus der gemessenen Bruchdehnung unter Wasserstoffatmosphäre geteilt durch jene unter Helium. Bei Prüfung von Karosserieblechen versagt jedoch dieses Kriterium, da bei Blechwerkstoffen geometriebedingt nicht ohne weiteres eine Verringerung der Duktilität, ausgedrückt durch die Bruchdehnung, gemessen werden kann. Daher wird in dieser Arbeit der Versprödungsindex S herangezogen der wie folgt definiert ist.

$$S = \frac{A_{b_{He}} - A_{b_{H_2}}}{A_{b_{He}}} \times 100\%$$

$A_{b_{He}}$ ist dabei die Bruchdehnung unter Helium und $A_{b_{H_2}}$ die Bruchdehnung unter Wasserstoff. Ein Versprödungsindex S von 0% sagt aus, dass eine Druckwasserstoffatmosphäre keinen negativen Einfluss auf die Duktilität des Werkstoffes ausübt. Die Bruchdehnung wurde aus den Werten der Spannungs-Dehnungs-Kurven, der bei Raumtemperatur geprüften Proben, ermittelt.

Aufgrund der geringen Autoklavenabmessung kann nicht mit Normzugproben gearbeitet werden. Die Geometrie der verwendeten Zugproben ist in Abb. 24 ersichtlich.

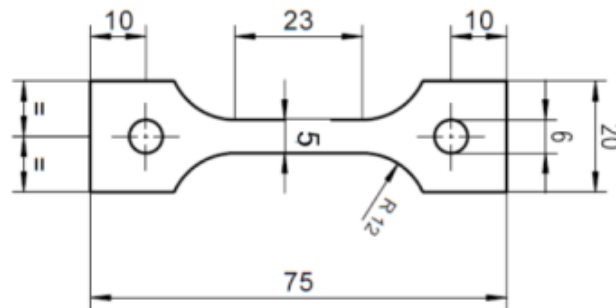


Abb. 24: Probengeometrie der verwendeten Proben für die quasi-statische Zugprüfung unter Druckgasatmosphäre, alle Einheiten in mm.

Die Proben wurden aus dem Blech mittels Drahterodieren normal zur Walzrichtung herausgearbeitet. Danach wurden die Proben auf eine einheitliche Dicke von 1,2 mm geschliffen um die Zinkschicht zu entfernen und um einen homogenen Oberflächenzustand zu gewährleisten. Pro Werkstoff wurden mindestens drei Proben geprüft, wobei eine Probe nach der Prüfung in flüssigen Stickstoff gelagert wurde, um diese anschließend für die Messung des diffusiblen Wasserstoffgehaltes zu verwenden.

Für die korrekte Interpretation der Ergebnisse ist es wichtig auf den Mechanismus des Wasserstoffeintrages bei dieser Prüfung näher einzugehen. Wird eine Probe bei Raumtemperatur in einem Wasserstoffdruckgas ausgelagert, so wird kein Wasserstoffeintrag stattfinden. Grund hierfür ist die Tatsache, dass durch das Fehlen einer erhöhten Temperatur die Dissoziations- und Adsorptionsenergie von Wasserstoff nicht überwunden wird. Zudem ist auch die Belegung der Oberfläche mit einer Oxidschicht dem Eintrag von Wasserstoff hinderlich. Wird aber nun eine Probe unter diesen Voraussetzungen wie im Zugversuch plastisch verformt entstehen an der Oberfläche Gleitstufen die einer neu geschaffenen, oxidfreien Oberfläche entsprechen. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, kann an diesen Gleitstufen nun molekularer Wasserstoff in atomaren Wasserstoff dissoziieren, anschließend an der Oberfläche adsorbieren und durch Diffusionsvorgänge in den Werkstoff eingebracht werden. Zusätzlich kann das Wasserstoffproton auch mit der Versetzungsbewegung in das Innere transportiert werden. Sind nun geringe Mengen an Sauerstoff in der Druckatmosphäre vorhanden, so bindet sich Sauerstoff durch seine erhöhte Affinität zum Eisenatom schneller an die Oberfläche als Wasserstoff und behindert auch so wieder den Wasserstoffeintrag.

Diese Prüfmethode spiegelt daher keine Bedingungen wieder, welche in der Fertigung oder im Gebrauchszustand eines Karosserieelements auftreten. Der Vorteil dieser Methodik ist jedoch, dass unterschiedlichste Stähle unter den gleichen Bedingungen geprüft werden und somit ein

besseres Verständnis über die unterschiedliche Versprödungsneigung der diversen Werkstoffe in Abhängigkeit der Mikrostruktur unter standardisierten Bedingungen erlangt werden.

4.5.2. Statischer Zugversuch nach kathodischer Beladung

Zur Untersuchung der Sensibilität von unterschiedlichen Stahlgüten auf Wasserstoff induzierte verzögerte Rissbildung hat sich in dieser Arbeit der statische Zugversuch von kathodisch mit Wasserstoff beladenen Proben bewährt. Als Probengeometrie wurde in der vorliegenden Arbeit die Lochzugprobe (Abb. 25) in abgeänderter Weise, wie in der SEP (Stahl-Eisen-Prüfblatt) 1970 [53] definiert, verwendet.

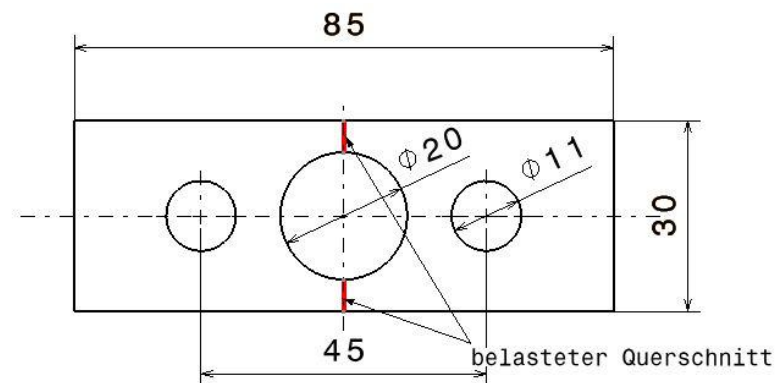


Abb. 25: Geometrie der Lochzugprobe, alle Angaben in mm.

Durch die Einbringung eines gestanzten Lochs wird in der Probe eine Kantenbeschaffenheit, wie sie auch in den Blechen in der Automobilkarosserie vorkommt, eingestellt. Da die untersuchten Stahlbleche elektrolytisch verzinkt angeliefert wurden, wurde diese nach der Herstellung der Lochzugproben mit einer inhibierten Salzsäurelösung gemäß DIN EN 10327 [59] entzinkt. Wichtig hierbei ist die vollständige Entzinkung mit einer gründlichen Nachreinigung der Proben. Nach dem Entzinken und dem Reinigen wurden die Proben in Aceton für mehrere Tage zwischengelagert bevor die eigentliche Beladung erfolgte. Über TDA Messungen konnte nachgewiesen werden, dass durch den chemischen Entzinkungsprozess kein zusätzlicher Wasserstoff in die Proben eingebracht wurde. Durch die Beladung mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten und einer anschließenden Verspannung bei unterschiedlichen Belastungsniveaus kann die prinzipielle Neigung zur verzögerten Rissbildung der unterschiedlichen Stahlgüten charakterisiert werden. In Vorversuchen wurden die Beladungsparameter für die definierte Beladung mit Wasserstoff bestimmt. Die

Lochzugproben wurden jeweils mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten beladen und nach einer Wartezeit von 5min nach Ende der Beladung mit einer definierten statischen Prüflast verspannt. Da die Proben für eine Dauer von 10min beladen wurden ist davon auszugehen, dass die Wasserstoffverteilung nicht homogen in der Probe über die Probendicke verläuft, sondern von der Probenoberfläche mit einem Gradienten gemäß dem Fick'schen Gesetz abfällt. Abhängig von dem über die Stromdichte eingestellten Wasserstoffpartialdruck werden unterschiedliche Wasserstoffgehalte eingestellt. Nach Beendigung der Beladung steht daher jedes einzelne Wasserstoffatom einem Konzentrationsgradienten gegenüber. Dieser kann zusätzlich von einem Spannungsfeld durch das elastisch aufgeweitete Gitter überlagert sein, welches die effektive Diffusionsrichtung beeinflusst. Das Wasserstoffatom kann somit entweder wieder aus dem Festkörper effundieren, oder aber es diffundiert an Stellen im Werkstoff an denen es zur verzögerten Rissbildung beiträgt.

Die Lochzugproben wurden nach der Beladung in Spannringe eingebaut. Die Prüfkraft wurde über das Anzugsmoment bzw. über die Messung der Verringerung des Ringdurchmessers bestimmt. Die für die Prüfung verwendete Prüfapparatur ist in Abb. 26 dargestellt. Die Prüfringe wurden mittels einer Kraftmessdose kalibriert und die Federkonstante bestimmt. Über die Einstellung des Verschraubungsweges kann somit auf eine Prüfkraft, die im belasteten Bereich der Probe wirkt, zurückgerechnet werden. Da die Probe mittig ein Loch aufweist, wird die effektive Spannung im Querschnitt über die Kerbwirkung bestimmt. Die Kerbformzahl K_t für diese Geometrie ist 2. Dies gilt es zu berücksichtigen, wenn durch die Einstellung einer Kraft die Beanspruchung im elastischen Bereich über den gesamten Querschnitt bleiben soll.



Abb. 26: Darstellung der Prüfapparatur und der Prüfringe.

Nach Aufbringung einer statischen Belastung wird die Probe für maximal 96 Stunden verspannt. Als Kriterium für die Empfindlichkeit hinsichtlich verzögerter Rissbildung gilt die Zeit bis zum Versagen. Ein Versagen durch die Entstehung eines Risses resultierte in einer Entspannung des Prüfringes und folglich auch in einer Wegänderung, die über einen Sensor überwacht wurde. Ziel ist letztendlich die Erstellung von Nomogrammen mit deren Hilfe es möglich ist unterschiedliche Werkstoffe miteinander in Vergleich zu setzen und die Bedingungen zur verzögerten Rissbildung in Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes, der anliegenden Spannung und der Mikrostruktur zu bestimmen.

4.6. Prüfmethodenentwicklung

Im Rahmen der Arbeitsgruppe „Wasserstoff induzierte Rissbildung“ der Projektgruppe Feinblech im VDA wurden unter der Führung von der BMW AG (Start 2009) unterschiedliche Prüfmethoden erarbeitet und auf die Tauglichkeit zur Charakterisierung der Wasserstoff induzierten verzögerten Rissbildung bedingt durch die Prozesse der Karosserieherstellung und der Korrosion untersucht. Ziel der Arbeitsgruppe war es eine Prüfmethode zu definieren, mit der es möglich sein soll, alle Prozesse der Karosserieherstellung abbilden zu können und ein eindeutiges Kriterium zu definieren, ab dem der Werkstoff in Kombination mit den herstell- und werksspezifischen Prozessen als kritisch hinsichtlich Wasserstoffversprödung (IHE & EHE) eingeordnet werden kann. In dem folgenden Kapitel sollen ein Überblick über die betrachteten Methoden gegeben und Hintergründe dazu erläutert werden. Der Prüfkörper soll kostengünstig in der Herstellung sein und zudem soll es möglich sein, den Wasserstoffeintrag während der Herstellprozesse bewerten zu können. Deshalb ist auch eine selbstbeanspruchte Probengeometrie erstrebenswert, bei der schon ein überkritischer Wasserstoffeintrag während den Prozessen der Lackiererei zum Versagen führen kann.

Alle untersuchten Proben wurden serienmäßig KTL beschichtet und danach korrosiv belastet. Die Korrosionsbelastung war zum einen die Auslagerung in 5%iger NaCl Lösung und zum anderen in einer drei prozentigen Sole bestehend aus 2,85% NaCl, 0,075% CaCl₂ und 0,075 MgCl₂. Letzteres Korrosionsmedium wird bevorzugt von der Audi AG in feldrelevanten zyklischen Gesamtfahrzeug-Korrosionstests eingesetzt und kurz auch als INKA-Lösung (**IN**golstädter **K**orrosions- und **A**lterungstest) bezeichnet. Einen Sonderfall der in dieser Arbeit betrachteten Probengeometrien stellen dabei die statisch belasteten Scherzugproben dar die nicht in eine Lösung eingetaucht wurden, sondern zweimal täglich mit INKA Lösung besprüht

wurden. Grund hierfür ist die teils komplizierte Prüfapparatur in der die Probe eingespannt wurde und deshalb nicht als Ganzes unter korrosiven Bedingungen geprüft werden konnte.

4.6.1. Napf-in-Napf Prüfung

Als vielversprechender Prüfkörper galt zu Beginn der sogenannte Napf-in-Napf-Prüfkörper, da hierbei alle Prozesse der Karosserieherstellung in einer Probengeometrie vereint werden konnten. Es handelt sich dabei um zwei bis zum Grenzziehverhältnis β_{\max} tiefgezogene Näpfe, die anschließend ineinander mittels Punktschweißen verschweißt wurden. Das Grenzziehverhältnis β_{\max} ist definiert als das Verhältnis des maximalen Rondendurchmessers zum Ziehstempeldurchmesser. Der Innennapf ist ein mikrolegierter HC340LA +ZE mit einem Innendurchmesser von 95,6 mm. Die Ronden wurden mittels Laserstrahlschneiden gefertigt. Der Außennapf wurde mit einem Innendurchmesser von 100 mm gefertigt und danach mit dem Innennapf durch zehn Punktschweißverbindungen im Abstand von 36° gefügt. Durch den unterschiedlichen Innendurchmesser der gefügten Näpfe resultierte daraus eine immer größer werdende Belastung und Verspannung auf die Punktschweißverbindung. In Verbindung mit den maximalen Ziehverhältnissen sollte daher ein „worst-case“-Szenario im Karosseriebau nachgestellt werden. Die so gefügte Napf-in-Napf Probe kann im Folgenden durch den Lackierprozess geschickt und danach korrosiv belastet werden. Der Einfluss der Wasserstoffaufnahme während des Beschichtungsprozesses und der Korrosion kann somit beurteilt werden. Abb. 27 zeigt eine Darstellung der Napf-in-Napf-Probe.

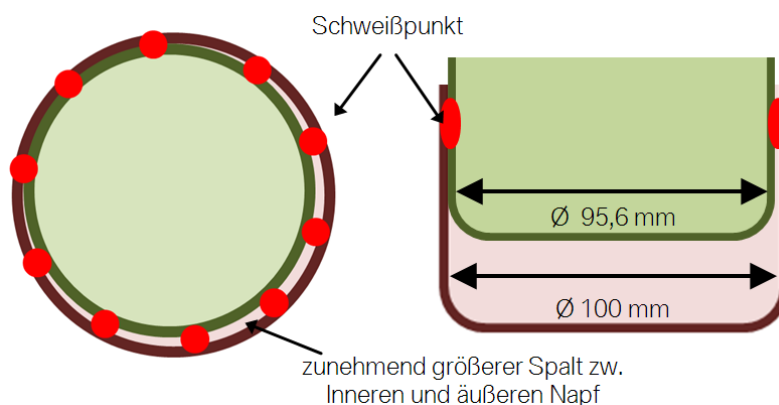


Abb. 27: Graphische Darstellung der Napf-in-Napf-Probe. Zwei Näpfe mit unterschiedlichem Durchmesser wurden durch 10 Schweißpunkte im Abstand von 36° miteinander verschweißt. [60]

Als Referenzwerkstoff für den Außennapf diene ein HC500T +ZE. Für den Innennapf wurde wiederum, wie bei allen anderen Napf-in-Napf Proben, ein HC340LA +ZE gewählt. Als Bewertungskriterium wurden zum einen die Risse an den Schweißpunkten am Außennapf herangezogen. Dies jeweils für den Zeitpunkt unmittelbar nach dem Schweißen und nach vier Wochen bei Lagerung an Luft. Parallel wurden auch Proben in VE-Wasser und 5%iger NaCl Lösung (jeweils unbelüftet) ausgelagert und die Zeit bis zum Versagen dokumentiert.

4.6.2. Napfprüfung

Zur Betrachtung des Einflusses der Umformung auf Wasserstoff induzierte, verzögerte Rissbildung wurde der einfache Napf als Prüfkörper herangezogen. Ähnlich wie bei der Napf-in-Napf-Prüfung wurden die Ronden mittels Laserstrahlschneiden gefertigt und anschließend bis zum Grenzziehverhältnis β_{\max} gemäß DIN ISO 11531 tiefgezogen. Der Napfdurchmesser wurde auf 50 bzw. 100 mm festgelegt. Pro zu prüfender Stahlgüte wurden fünf Nöpfe gefertigt. Nach dem Tiefziehen erfolgte unmittelbar eine Begutachtung der Schnittkanten auf mögliche Rissbildung durch den Umformprozess. Nach einer Wartezeit von einer Woche und erneuter Begutachtung auf eventuelle verzögerte Rissbildung wurden die Nöpfe, sofern unbeschädigt, den Prozessen der VBH und KTL unterzogen. Zur Simulation einer Verletzung der KTL Schicht bzw. der Verzinkung wurden die Nöpfe teilweise nach KTL mit einem Ritzstichel nach Clemen in axialer Richtung am Mantel des Napfes in 90° Abständen geritzt. Die Motivation für die absichtliche Beschädigung der Beschichtung liegt in den in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Mechanismen über den Wasserstoffeintrag durch Korrosion. Unter Sauerstoffverarmung wird im Bereich des Anritzes, welcher ein kathodisches Lokalelement darstellt, bevorzugt Wasserstoff über die Korrosionsreaktion erzeugt. Die Proben wurden in Leitungswasser und 5%iger NaCl Lösung (jeweils unbelüftet) ausgelagert. Im Laufe der Versuchsreihen wurde beschlossen die Probengeometrie geringfügig abzuändern. Die durch das Tiefziehen resultierende Kantenbeschaffenheit wurde durch Fräsen der Napfoberkante egalisiert um das Spannungsmaximum im Napf und folglich auch den Ort der Rissentstehung von der Kante zur Mantelfläche zu verlagern. Zudem entspricht eine vollständig tiefgezogene Metallkante nicht einem Zustand wie er im verbauten Bauteil vorliegt. Hier weisen umgeformte Bauteile immer einen Flansch auf.

4.6.3. Statische Scherzugprüfung

Zur Betrachtung des Einflusses des Schweißens wurden zwei Prüfkörper gewählt, die beide gewisse Vor- und Nachteile aufzeigen, welche aber jeweils von der anderen Probe wieder kompensiert werden. Die Scherzugprüfung anhand der Probengeometrie gemäß DIN EN 14273 [61], wie in Abb. 28 dargestellt, erlaubt es, exakte Belastung am Schweißpunkt einzustellen. Die mit einer definierten statischen Kraft belastete Scherzugprobe wird im Zeitstandsversuch korrosiv belastet. Nachteil dieser Prüfung ist, dass eine bereits belastete, in eine Prüfapparatur eingespannte Scherzugprobe nicht durch die Prozesskette der Lackiererei geschickt und auch nicht ohne weiteres in einen Korrosionstest ausgelagert werden kann. Somit spiegelt sie nicht eindeutig die Bedingungen eines Schweißpunktes in einer lackierten Karosserie wieder und es kann auch nicht das Risiko des Wasserstoffeintrages während des Lackierens auf den Schweißpunkt bewertet werden.

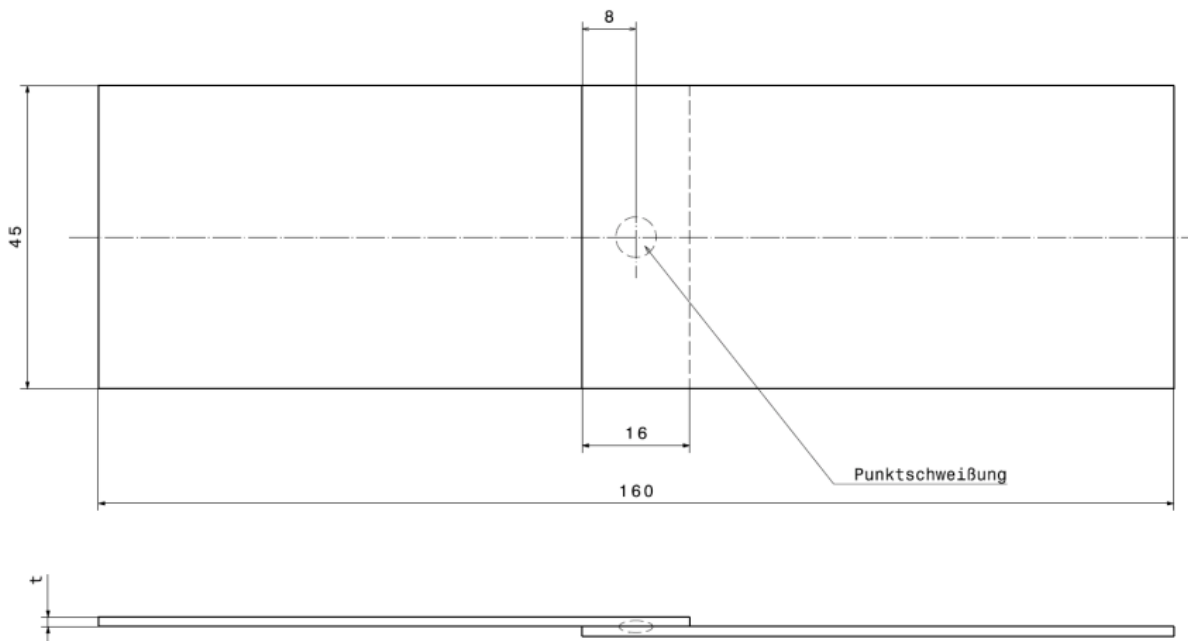


Abb. 28: Probengeometrie der Scherzugprobe gemäß DIN EN 14273. [61]

Der Ablauf der Probenfertigung sieht vor, dass die Probenplättchen aus dem zu prüfenden Werkstoff herausgearbeitet werden (die Art der Kantenbeschaffenheit ist hierbei nebensächlich) und danach artgleich, gemäß der in der SEP 1220-2 angeführten Schweißparameter, gefügt werden. Die Proben werden so in die Prozesskette der lackierten Karosserie eingesteuert und serienmäßig in der VBH und KTL beschichtet. Danach werden die Scherzugproben mit einer konstanten Last verspannt und zweimal täglich mit INKA-Lösung

besprührt. Zur Einstellung der Lastniveaus werden an mindestens drei Scherzugproben pro Werkstoff quasi-statische Scherzugprüfungen zur Ermittlung der Bruchlast durchgeführt, auf deren Basis im Folgenden die Lastniveaus für die statischen Verspannungsversuche definiert werden. Die statische Verspannung der Proben kann über verschiedene Prüfanordnungen erfolgen. Eine Möglichkeit stellt die Verspannung durch Spannringe dar, in der die Belastung der Probe über ein Schraubenanzugsmoment eingestellt wird. Die Lochzugproben, wie in Kapitel 4.5.2 beschrieben, wurden so verspannt. Eine andere Möglichkeit ist die statische Belastung über eine gewichtsbelastete Hebelkonstruktion. Der Verspannungszeitraum beträgt 192h. Wird innerhalb dieser Zeitdauer kein Riss detektiert, so wird der Versuch beendet.

4.6.4. Keilprüfung

Der Nachteil der Scherzugprüfung, dass die Wasserstoffaufnahme während den Lackierprozessen nicht abgebildet werden kann, wird durch die Keilprüfung kompensiert und somit stellt diese Prüfung ein komplementäres Verfahren zum Einfluss des Schweißprozesses auf die verzögerte Rissbildung dar. Grundprinzip dieser Prüfung ist die statische Belastung des Schweißpunktes direkt nach dem Schweißprozess mittels zweier Distanzhalterbleche, welche seitlich an den Schweißpunkt eingetrieben werden. Somit ist es möglich den Schweißpunkt direkt für einen nachfolgenden Lackierprozess mechanisch zu verspannen und dadurch einen möglichen Wasserstoffeintrag auf verzögerte Rissbildung hin bewerten zu können. Eine Darstellung der Probengeometrie ist Abb. 29 zu entnehmen.

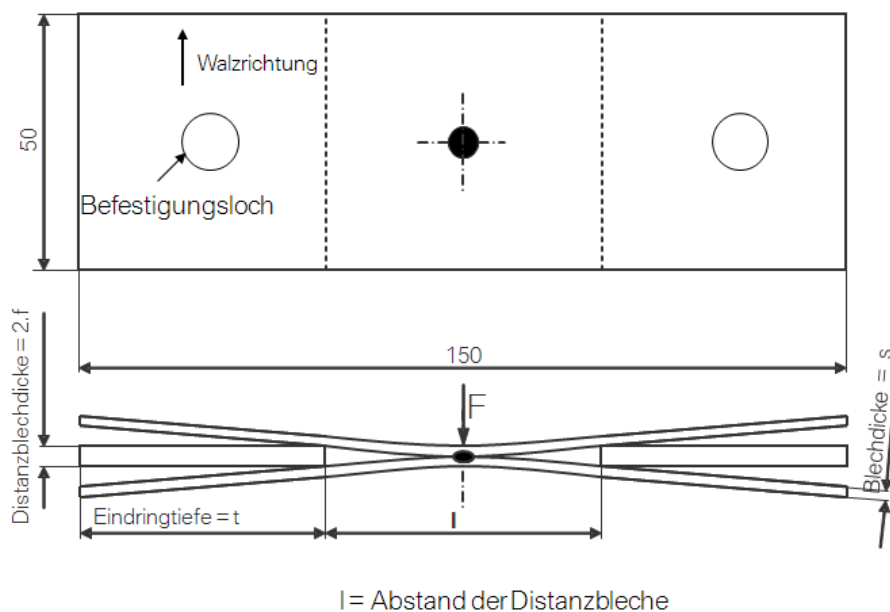


Abb. 29: Geometrie der Keilprobe, alle Angaben in mm. [62]

Die gefügten Bleche werden durch seitlich eingetriebene Distanzhalter verspannt. Die Wahl der Stahlgüte für die Distanzhalterbleche stellt dabei eine untergeordnete Rolle dar. Es können sowohl unbeschichtete als auch verzinkte Bleche eingesetzt werden. Bei den Versuchen wurde nur darauf geachtet, dass die Mindestfestigkeit $R_{p0,2} > 700$ MPa betrug um eine Quetschung der Probenbleche während des Einfügens zu vermeiden. Die Dicke ($=2f$) und Eindringtiefe t der Distanzhalter wurde so gewählt, dass die analytisch ermittelte Biegespannung σ_b in der Randfaser der Streckgrenze am Schweißpunkt der zu prüfenden Stahlgüte gemäß der folgenden Formeln entspricht. Für die Berechnung der Biegespannung und des Biege- und Flächenträgheitsmoments erfolgte jeweils für die Stahlbleche an sich ohne Berücksichtigung des Schweißpunktes.

$$4.1 \quad f = \frac{F \cdot l^3}{48 \cdot E \cdot I}$$

$$4.2 \quad t = \frac{150 - \sqrt{\frac{6 \cdot E \cdot s \cdot f}{R_{p0,2}}}}{2}$$

$$4.3 \quad \sigma_b = \frac{M_b}{W_b} \leq R_{p0,2}$$

$2f$ = Dicke des Distanzblechs in mm

b = Probenbreite in mm

s = Blechdicke des zu prüfenden Werkstoffs in mm

F = Belastung im Schweißpunkt in N

E = Elastizitäts-Modul in N/mm²

I = Trägheitsmoment in mm⁴

σ_b = Biegespannung in N/mm²

M_b = Biegemoment in Nmm

W_b = Flächenträgheitsmoment in mm³

t = Eindringtiefe in mm

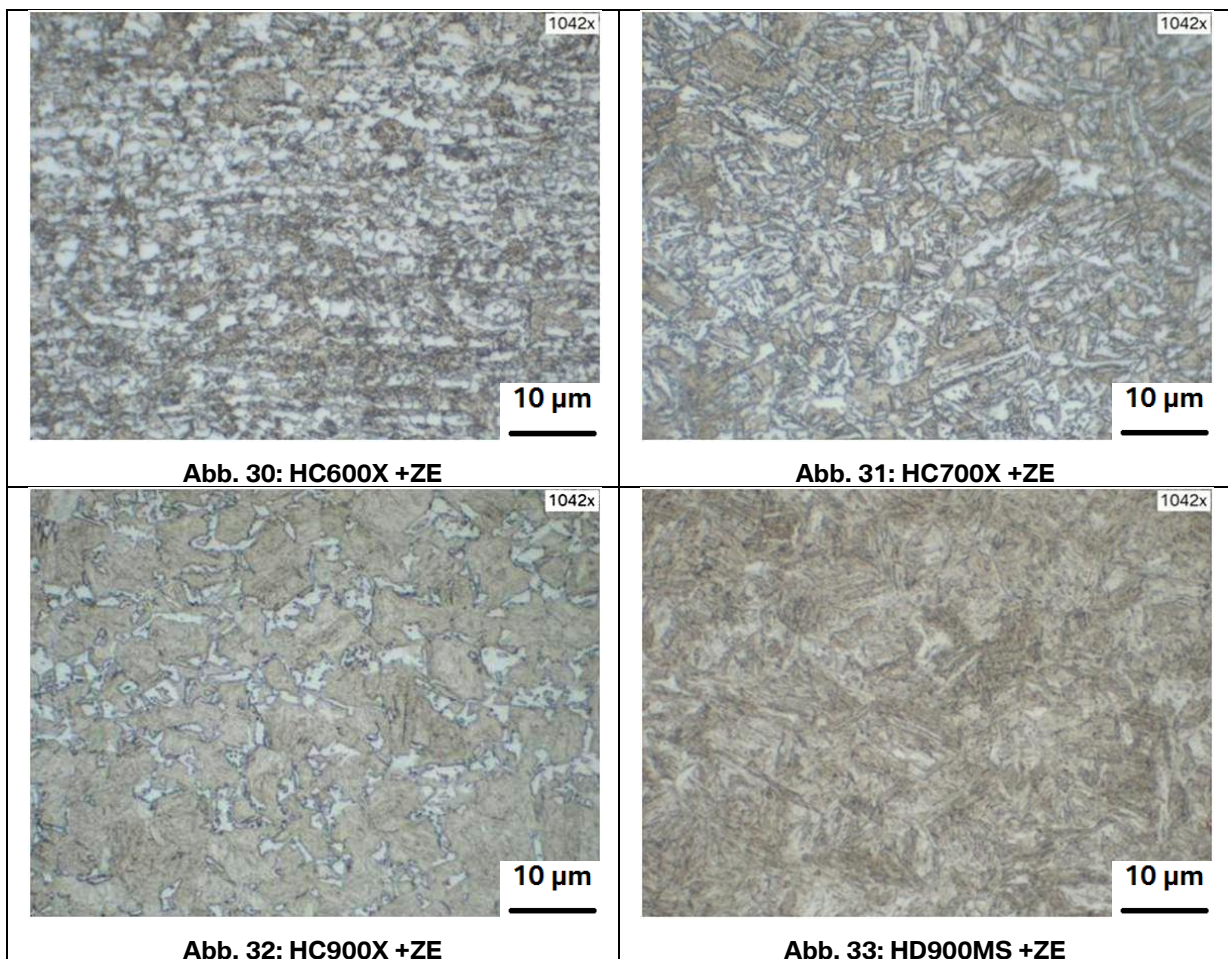
Die Bleche werden im verspannten Zustand durch die Prozesskette der Lackiererei geschleust. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Bleche nicht zusätzlich mechanisch verspannt werden (beispielsweise bei der Montage der Probe an eine Trägerkarosserie für den Lackdurchlauf). Nach dem Lackier- und Lackeinbrennprozess wurden die Proben in 5%iger NaCl Lösung korrosiv belastet.

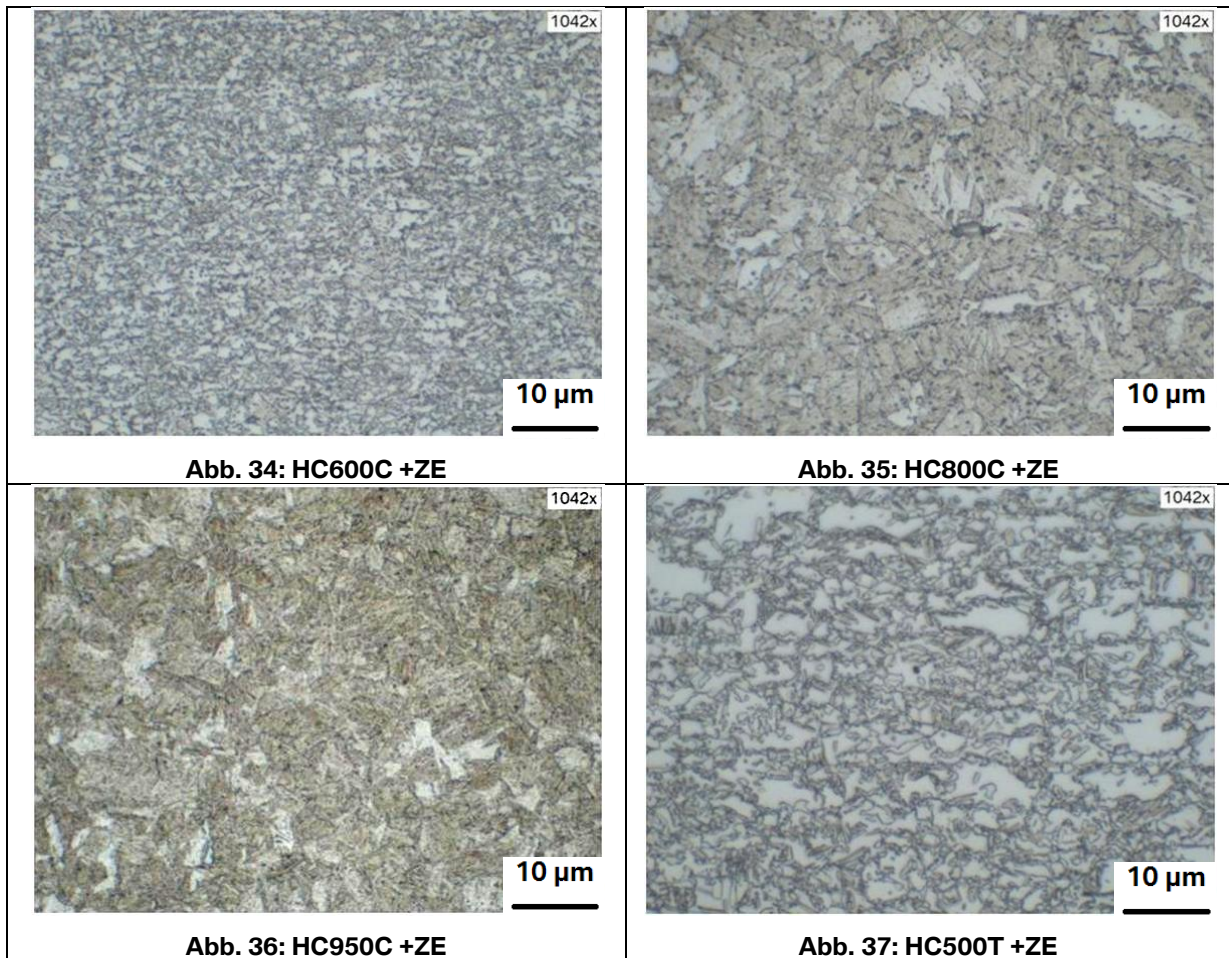
5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Mikrostruktur und Schichtanalytik

Im Folgenden sind die Gefüge der untersuchten Werkstoffe exemplarisch dargestellt. Die Proben wurden wie in Kapitel 4.2 präpariert und anschließend in drei prozentiger HNO₃ geätzt. Eine Darstellung der Mikrostruktur kann der nachfolgenden Tab. 8 entnommen werden, die im Folgenden beschrieben wird. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben wird die Festigkeit von DP-Stählen hauptsächlich durch das Verhältnis der Phasenanteile von Ferrit und Martensit bestimmt. In Abb. 30 bis Abb. 32 wird dies anhand der Schlibfbilder wie folgt deutlich. Der HC600X +ZE verfügt mit ca. 40% über einen verhältnismäßig hohen Anteil an Ferrit (weiße Phase), der gleichmäßig im Gefüge verteilt ist, wohingegen beim HC900X +ZE der Ferritgehalt nur noch die Hälfte, also 20% ausmacht und meist auch nur noch an den ehemaligen Austenitkorgrenzen zu finden ist. Der HD900MS +ZE wie in Abb. 33 dargestellt zeichnet sich durch ein vollständig martensitisches Gefüge aus.

Tab. 8: Lichtmikroskopische Darstellung der Mikrostruktur der untersuchten Stahlgüten.





Etwas differenzierter verhält sich die Situation bei den CP-Stählen und dem TRIP-Stahl (vgl. Abb. 34 bis Abb. 37). Die Festigkeit wird nicht nur durch den Gehalt von Ferrit und Martensit bestimmt, sondern auch zusätzlich durch die Anwesenheit von Bainit. Letzterer Phasenbestandteil ist im Lichtmikroskop nur schwer vom Martensit zu trennen, weshalb auch Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt wurden. Schliffbilder hierzu sind in den Abb. 38 bis Abb. 40 zu sehen. Im Gegensatz zu ferritischen Phasenanteilen, die innerhalb des Kornes eine homogene Struktur aufweisen, zeigen Bainit und Martensit platten-, oder lanzettenartige Strukturen.

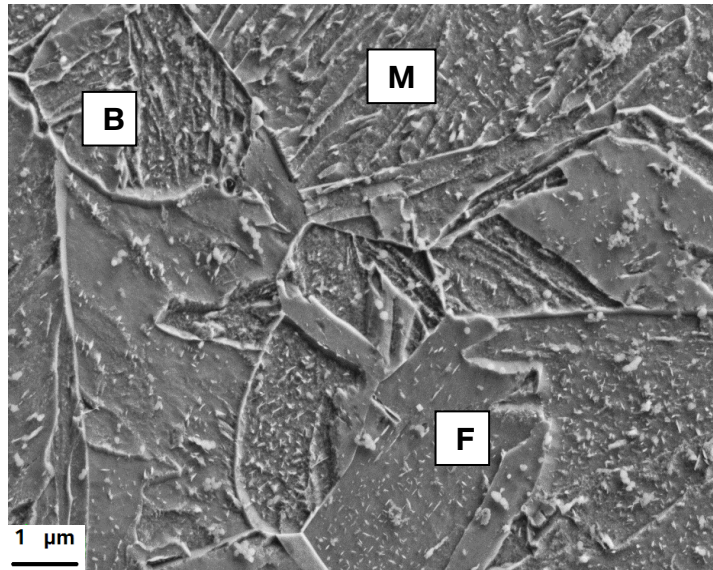


Abb. 38: HC950C +ZE, Gefüge im REM, B = Bainit, F = Ferrit, M = Martensit.

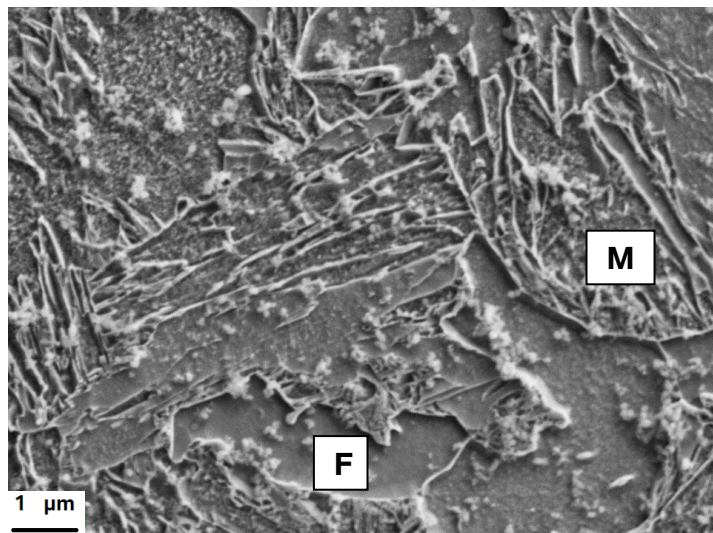


Abb. 39: HC900X +ZE, Gefüge im REM, F = Ferrit, M = Martensit.

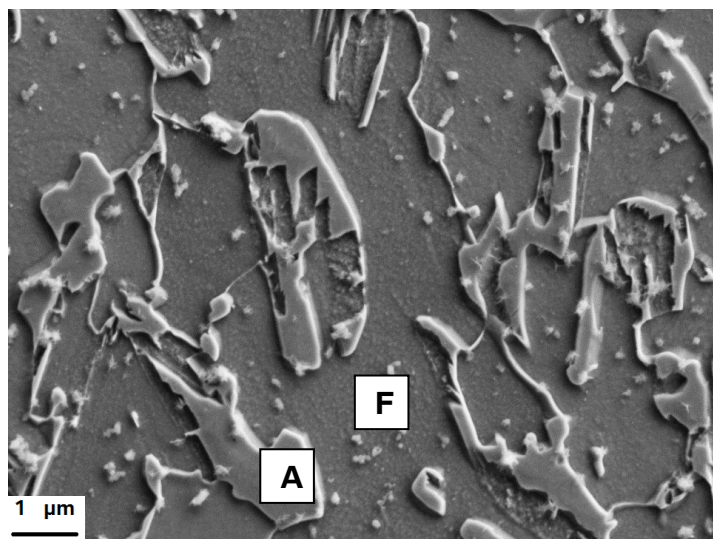


Abb. 40. HC500T +ZE, Gefüge im REM, A = Austenit, F = Ferrit.

Die Sensibilität eines Werkstoffes hinsichtlich Wasserstoffversprödung kann pauschal nicht mit den Festigkeitseigenschaften korreliert werden. Vielmehr spielen die einzelnen Gefügebestandteile, sowie deren Größe und Verteilung, eine wichtige Rolle in Hinblick auf die Anfälligkeit zum Wasserstoff induzierten verzögerten Versagen. Mohrbacher [63] gibt hierbei einen guten Überblick über die mikrostrukturellen Einflussfaktoren. Generell kann festgehalten werden, dass Härtegradienten innerhalb der Mikrostruktur verhindert werden sollen, da diese zu lokal hohen Spannungs- und Dehnungsfeldern führen können. Weiters besteht unter Anwesenheit von Wasserstoff die Gefahr der Entstehung von Mikrorissen, welche bei weiterer Beanspruchung weiterwachsen können. Dies wird beispielsweise bei Dualphasenstählen beobachtet die an der Grenzfläche Ferrit zu Martensit ein hohes Spannungsfeld aufweisen. Eine zusätzliche Segregation der harten Phase im Mittelbereich der Blechdicke verstärkt diesen Effekt. Ein weiterer Faktor den es zu vermeiden gilt sind die Bildung von harten Einschlüssen und Hohlräumen. Erstere können bei Verformung zu Delamination von der Grundmatrix führen, sodass dort, wie auch bei den Hohlräumen, atomarer Wasserstoff zum Molekül rekombinieren kann. Dadurch wird Druck in der Kavität aufgebaut der zusätzlich zum Spannungsfeld (durch Eigenspannung und von außen auferlegter mechanischer Spannung) wirkt. Es ist daher erstrebenswert eine möglichst homogene und feinkörnige Verteilung der Phasenanteile zu erzielen.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Wirkung von Ausscheidungen als Wasserstofffallen zu schenken. Wasserstofffallen binden den Wasserstoff ab und hindern diesen somit am Diffusionsprozess (siehe Kapitel 3.4). Hierbei gilt es zwischen kohärenten und nicht kohärenten Ausscheidungen zu unterscheiden. Erstere hindern die Diffusion des Wasserstoffatoms durch deren Wechselwirkung mit dem Spannungsfeld der kohärenten Ausscheidungen, wobei der Einfluss auf die Wasserstoffdiffusion von der Kohärenz der Ausscheidung abhängt [64]. Im Gegensatz dazu sammeln sich bei den inkohärenten Ausscheidungen die Wasserstoffatome an der Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung an [65]. Kohärente Ausscheidungen zählen zu den flachen, inkohärente zu den tiefen Fallen, und werden charakterisiert durch die Bindungsenergie des Wasserstoffatoms an den jeweiligen Fallen. Genau wie bei den Phasenanteilen ist auch bei den Ausscheidungen auf eine homogene Verteilung und auf eine geringe Größe zu achten. Ist dies nicht der Fall, kann sich die Wasserstoffkonzentration lokal wieder soweit erhöhen, dass ein kritischer Bereich erreicht wird. Als Mikrolegierungselemente zur Bildung von Ausscheidungen dienen in Mehrphasenstählen Ti, Nb und V. Da sich die jeweiligen Ausscheidungen (Karbide und Nitride) in unterschiedlichen Temperaturbereichen unterschiedlich stark ausformen, ist je nach Stahlgüte und vor allem je nach Herstellbedingungen der Zusatz der Mikrolegierungsanteile zu wählen.

Die untersuchten Werkstoffe wurden alle an großtechnischen Anlagen hergestellt und zeigen daher auch die für die jeweilige Stahlgüte klassischen Gefüge und chemischen Zusammensetzungen. Die mechanischen Eigenschaften entsprachen den Anforderungen nach Norm. Eine Unterscheidung der unterschiedlichen Gefügebestandteile insbesondere von Martensit, Bainit und den verschiedenen Zwischenstufen war im Lichtmikroskop nur bedingt möglich. Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie gelang es zwar im Einzelfall diese dann im Detail, wie in Abb. 38 bis Abb. 40 dargestellt, zu unterscheiden, jedoch war dies nicht nach der mechanischen und technologischen Werkstoffprüfung möglich. Gerade die Gefügecharakterisierung nach Durchführung der Zugversuche unter der Anwesenheit von Wasserstoff hätte einen Rückschluss des Einflusses der Gefügebestandteile auf das Risswachstum geben sollen. Jedoch gelang es nicht die Rissfront im Querschliff so zu präparieren, um auswertbare Aufnahmen im REM zu generieren. Zudem wurde auch versucht, die Phasenanteile mit Hilfe der EBSD Analysemethode zu charakterisieren. Da das EBSD System eine Unterscheidung der kristallographischen Struktur (krz vs. kfz) und deren Orientierung zueinander erlaubt, können dadurch Phasen, die sich in der Kristallstruktur unterscheiden, wie beispielsweise Ferrit (krz) und Austenit (kfz), differenziert werden. Durch die Verwendung eines sogenannten „Image Quality Factor“ [66] können auch Phasen des gleichen kristallographischen Systems, wie Ferrit, Bainit und Martensit voneinander unterschieden werden. Der „Image Quality Factor“ ist ein Maß für die Signalqualität der rückgestreuten Elektronen. Durch die erhöhte Dichte der Gitterfehler in Bainit im Vergleich zu Ferrit sind diese beiden krz Phasen durch einen unterschiedlich großen „Image Quality Factor“ voneinander zu unterscheiden. Dies setzt jedoch eine optimale spannungsfreie, also auch versetzungsarme, Probenoberfläche voraus. Dies wird bei der Schliiffpräparation durch den Einsatz von elektrolytischem Ätzen erreicht. Zur Beschreibung des Grundgefüges ist dies zwar noch unter erschwerten Bedingungen machbar. Soll jedoch die Rissfront im Querschliff untersucht werden, wird dies durch die Kanteneffekte, wie weiter oben beschrieben, verhindert. Zudem kommt auch noch die Tatsache hinzu, dass die Materialbeanspruchung in der Nähe der Risspitze eine Höhe erreicht, die Spannungen im Gefüge verursachen, die zusätzlich die Signalqualität negativ beeinflussen und somit eine Charakterisierung wie von Zaefferer et al. [66] vorgeschlagen verhindern. Von einer weiterführenden Untersuchung des Gefüges unter Verwendung der EBSD Technik wurde daher abgesehen.

Höchstfeste Karosseriestähle werden in der Regel elektrolytisch verzinkt angeboten. Durch das elektrolytische Verzinken kann jedoch auch Wasserstoff in die Metallmatrix über die Reaktionsmechanismen wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben gelangen. Mittels der GDOES Analyse kann die Verteilung des Wasserstoffs in der Zinkschicht nachgewiesen und charakterisiert werden. In Abb. 41 ist beispielhaft das Tiefenprofilen des HC950C +ZE

dargestellt. Eine Probe wurde zwischen Probenentnahme (aus der Mitte der Bandbreite eines industriell gefertigten Bandes) und Messung in flüssigen Stickstoff gelagert. Eine zweite Probe wurde nicht tiefgekühlt um eine mögliche Ausdiffusion des Wasserstoffs zu ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass sich in beiden Fällen ein Maximum der Wasserstoffkonzentration in der Grenzfläche zwischen Zinkschicht und Stahlmatrix anlagert. Dieser Wasserstoff ist aber nicht diffusibel, da beide Kurven keinen signifikanten Unterschied in der Schicht, als auch im Substrat aufweisen.

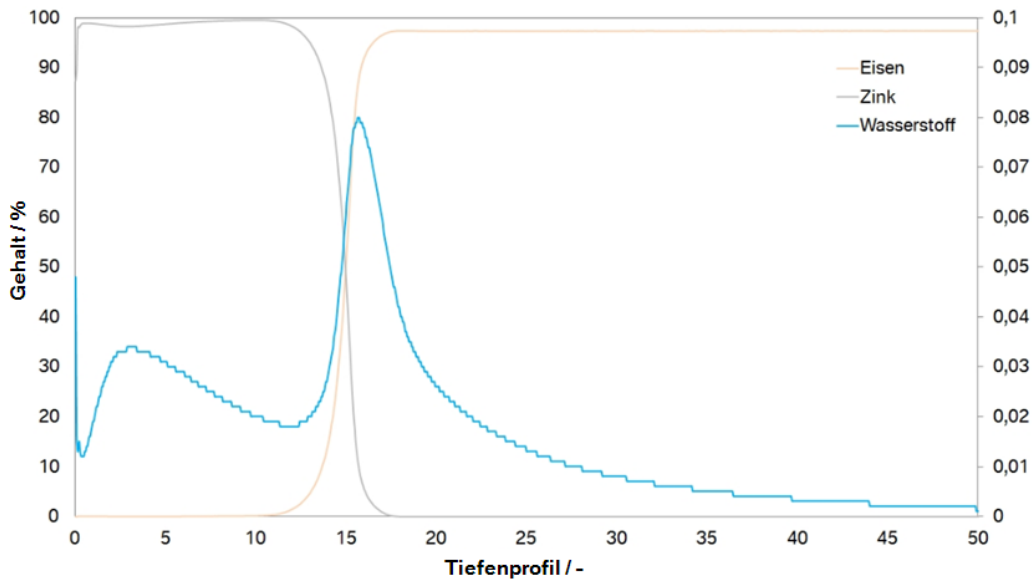


Abb. 41: HC950C +ZE: GDOES Schichtanalyse: Die Eisen und Zink Gehalte sind an der linken y-Achse abzulesen. Die Wasserstoff Gehalte entsprechen den Werten auf der linken y-Achse. Alle drei Gehalten entsprechen Atom-Prozent. Die Tiefeneinheit entspricht nicht einem μm -Maßstab, da die GDOES Methode grundsätzlich nicht auf eine ortsaufgelöste Tiefeninformation kalibriert ist.

Nach den Ergebnissen von Paatsch et al. [11] kann davon ausgegangen werden, dass elektrolytisch aufgebracht Zink im Anwendungsfall im Automobil eine Diffusionsbarriere darstellt. Dies konnte anhand von Permeationsuntersuchungen bestätigt werden. Weiterführende GDOES Analysen zeigten, dass sich Wasserstoff in der Grenzfläche zwischen Stahlsubstrat und Zinkbeschichtung anlagern und auch zum Teil in der Beschichtung gebunden werden. Es ist an dieser Stelle wichtig festzuhalten, dass dieser Wasserstoff jedoch nicht diffusibel ist und daher auch nicht zum Schädigungsmechanismus beitragen kann. Wasserstoff kann jedoch an den Schnittkanten während der Prozesse der VBH und KTL, aber auch durch Korrosionsvorgänge in den Werkstoff gelangen und schädigend wirken. Im folgenden Kapitel soll anhand der vorliegenden Ergebnisse die Kinetik der Wasserstoffadsorption und Diffusion in den betrachteten Werkstoffen im Detail diskutiert werden.

5.2. Wasserstoffadsorption- und Diffusionsverhalten

5.2.1. Adsorptionsverhalten

Die untersuchten Stähle wurden wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben mit Wasserstoff beladen. Die Stromdichte wurde mit $0,5 \text{ A/dm}^2$ konstant gehalten und die Beladungsdauer variiert. Fünf Minuten nach Ende der Beladung wurde der Wasserstoffgehalt gemessen. Die Proben wurden hierbei im TDA Gerät mit einer Heizrate von 20K/sec auf 900°C erhitzt. Der bis zu dieser Temperatur gemessene Wasserstoffgehalt ist in Tab. 9 und Abb. 42 zusammengefasst. Pro Beladungsdauer wurden jeweils mindestens drei Beladungen und Messungen durchgeführt.

Tab. 9: Messung des Wasserstoffgehaltes nach unterschiedlichen Beladungszeiten bei konstanter Beladungsstromdichte. Der Blindwert ist jener Wasserstoffgehalt im Anlieferzustand einer Probe, also vor der Beladung mit Wasserstoff.

Werkstoff	Wasserstoffgehalt in ppm; Stromdichte $i = 0,5\text{A/dm}^2$				
	Blindwert	1 min	5 min	10 min	20 min
HC700X	0,12	0,36	1,14	1,53	2,46
HC900X	0,19	0,43	1,38	1,88	1,54
HC800C	0,21	0,39	0,86	2,00	3,10
HC950C	0,15	0,31	0,82	1,21	2,13
HD900MS	0,18	0,30	0,95	2,25	2,51
HC1000W	0,14	0,19	0,74	1,54	2,58

Von anderen Untersuchungen [17] ist bekannt, dass mit fortlaufender Beladungsdauer, bei gleichbleibender Beladungsstromdichte der Wasserstoffgehalt ein Sättigungsniveau erreicht. Auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist zu erkennen. Eine generelle Unterscheidung der hier untersuchten Stahlklassen hinsichtlich Ihres Adsorptionsvermögens bei gleichen Beladungsparametern kann aus den erhaltenen Ergebnissen nicht unbedingt geschlossen werden.

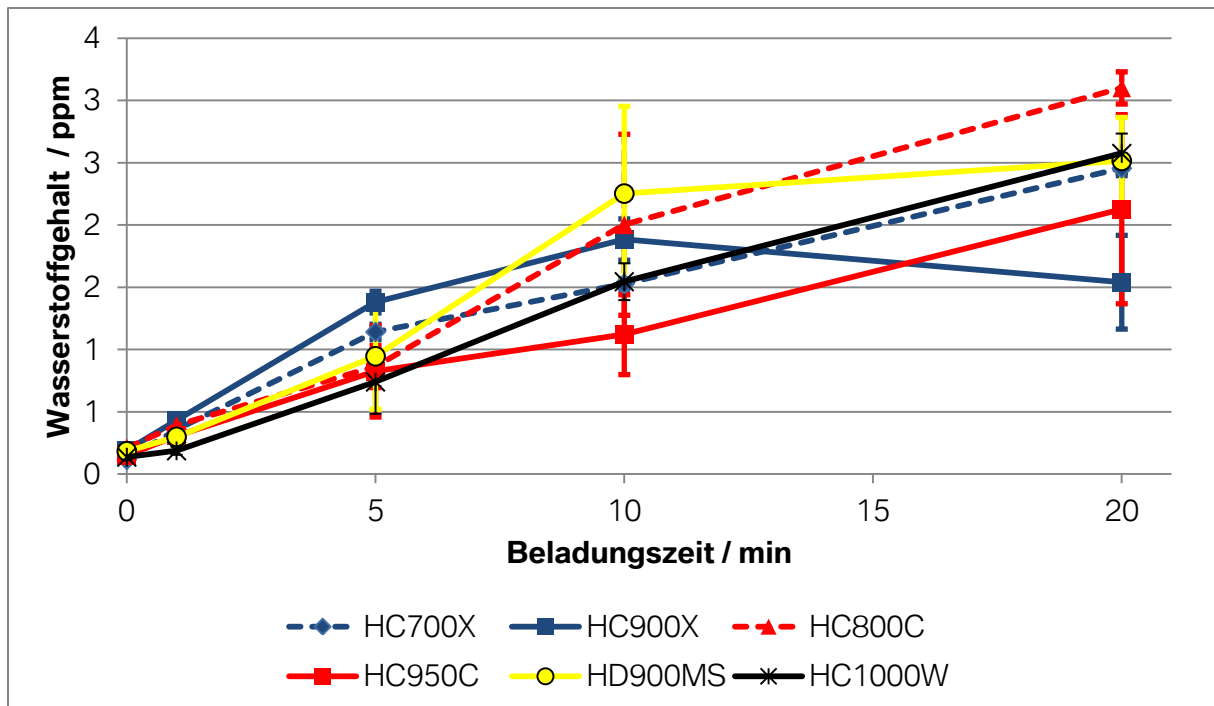


Abb. 42: Entwicklung der Wasserstoffgehalte bei unterschiedlichen Stahlgüten in Abhängigkeit der , Beladungszeit mit der Standardabweichung als Fehlerbalken. Beladungsstromdichte $i = 0,5 \text{ A/dm}^2$, Zeit zwischen Ende Beladung und Start der Wasserstoffmessung = 5min.

Während der VBH und der KTL kann die maximale Verweildauer einer Karosserie in einem Becken, in dem die Wasserstoffaufnahme erfolgen kann, 10 Minuten betragen. Aufgrund dessen und der Tatsache, dass bei einer 10 minütigen Beladung im Labormaßstab schon genug Wasserstoff in das Material gelangt um rissauslösend wirken zu können ([52], [7]), wurde für die Beladung der Proben für die statischen Verspannungsversuche eine Beladungszeit von 10 Minuten gewählt. Der Wasserstoffgehalt wurde über eine Variation der Beladungsstromdichte, wie in Kapitel 4.5.2 beschrieben, eingestellt. In Abb. 43 sind die TDA-Signale der einzelnen Werkstoffe für eine Beladedauer von 10min aufgetragen. Die Fläche unter der Kurve entspricht dem gemessenen Wasserstoffgehalt. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Signalkurven unterschiedlich für die jeweiligen Werkstoffe sind, obwohl teilweise annähernd dieselben Wasserstoffgehalte gemessen wurden. Je nach Bindungsenergie bzw. Aufenthaltsort des Wasserstoffs in der Metallstruktur ergeben sich unterschiedliche Desorptions-Maxima. Der HC950C zeigt beispielsweise innerhalb der gemessenen Kurve drei Maxima. Zu jeder dieser drei Maxima korrespondiert eine jeweilige Bindungsenergie. Durch weiterführende Untersuchungen mit unterschiedlichen Aufheizraten bei der TDA Messung ist es möglich die Bindungsenergien zu bestimmen und diese den jeweiligen Wasserstofffallen zuzuordnen [39] [67] [68] [69]. Diese Untersuchungen waren jedoch nicht Ziel dieser Arbeit und wurden daher nicht weiterverfolgt.

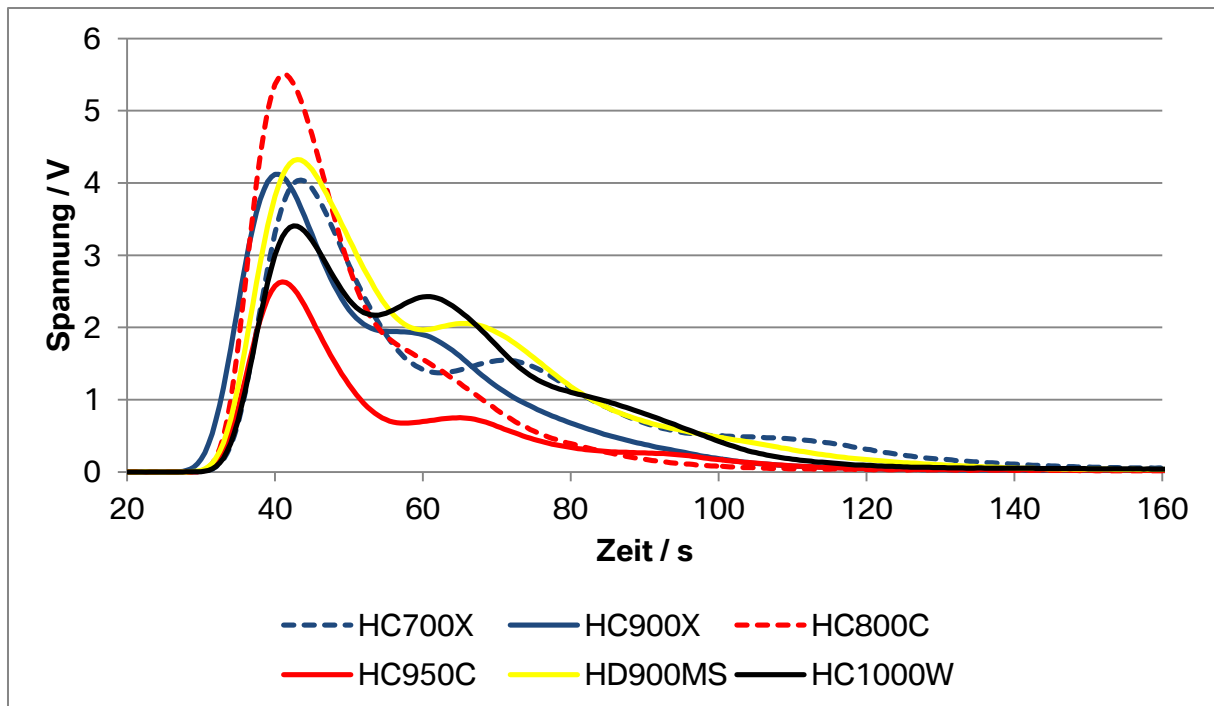


Abb. 43: TDA-Signal der geprüften Stahlgüten nach einer Beladungsdauer von $t=10\text{min}$ bei einer konstanten Stromdichte von $i=0,5\text{A}/\text{dm}^2$. Unterschiedliche Maxima innerhalb eines Spektrums korrespondieren zu unterschiedlichen Bindungsniveaus/Wasserstofffallen.

Im Folgenden wurden unterschiedliche Wasserstoffgehalte durch eine Variation der Beladungsstromdichte erreicht. Die Beladungszeit wurde dabei für alle folgenden Messungen und Prüfungen mit $t = 10\text{ min}$ konstant gehalten.

5.2.2. Permeationsuntersuchungen

Um die Diffusion von Wasserstoff in den unterschiedlichen Stahlgefügen zu untersuchen, wurden Permeationsversuche wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben durchgeführt. Die unterschiedlichen Werkstoffe wurden im unbelasteten Zustand überprüft. Zusätzlich wurde auch der Einfluss einer elastischen und plastischen Verformung mitberücksichtigt. Die Proben wurden zum Teil statisch vorgespannt, aber auch vor der Prüfung plastisch verformt, um den Einfluss der Versetzungsdichte auf die Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff zu ergründen. Im Folgenden (Tab. 10) sind die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen dargestellt.

Tab. 10: Übersicht der geprüften Werkstoffe, der eingestellten elastischen und plastischen Verformung und der korrespondierenden Diffusionskoeffizienten.

Werkstoff	unbelastet D_0 in cm^2/s	elastisch verformt		plastisch verformt	
		Dehnung in %	D_{eff} in cm^2/s	Verformung in %	D_{eff} in cm^2/s
HC600X	$1,5 \times 10^{-7}$	0,3	$2,0 \times 10^{-7}$	3,3	$9,9 \times 10^{-8}$
HC700X	$2,8 \times 10^{-7}$	0,3	$3,4 \times 10^{-7}$	3,3	$9,9 \times 10^{-8}$
HC900X	$2,0 \times 10^{-7}$	0,5	$1,7 \times 10^{-7}$	3,3	$7,4 \times 10^{-8}$
HC600C	$2,0 \times 10^{-7}$	0,3	$2,3 \times 10^{-7}$	3,3	$1,1 \times 10^{-7}$
HC800C	$3,8 \times 10^{-7}$	0,3	$5,2 \times 10^{-7}$	3,3	$1,2 \times 10^{-7}$
HC950C	$5,0 \times 10^{-7}$	0,5	$4,1 \times 10^{-7}$	3,3	$9,3 \times 10^{-8}$
HD900MS	$2,6 \times 10^{-7}$	0,5	$2,1 \times 10^{-7}$	3,3	$7,1 \times 10^{-8}$
HC1000W	$4,9 \times 10^{-7}$	0,5	$2,5 \times 10^{-7}$	3,3	$7,7 \times 10^{-8}$
HC500T	$1,1 \times 10^{-7}$	0,3	$1,1 \times 10^{-7}$	3,3	$8,2 \times 10^{-8}$

In Abb. 44 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine elastische und plastische Verformung der höchstfesten Mehrphasenstähle mit einer Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten einhergeht. Die Diffusionsfähigkeit nimmt beim HC900X, HC950C und beim HD900MS gleichermaßen nach einer elastischen Verformung um 20% ab. Bei einer plastischen Verformung verringert sich der Diffusionskoeffizient um weitere 60 bis 80% im Vergleich zum Ausgangswert im unbeanspruchten Zustand. Differenzierter verhält sich die Veränderung der Diffusionsfähigkeit bei den Stahlgütern geringerer Festigkeit, wie HC600X, HC700X, HC600C und HC800C. Bei diesen Werkstoffen ist nach einer elastischen Verspannung eine gegenläufige Entwicklung der Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff zu erkennen. Generell ist zu erwarten, dass eine elastische Aufweitung der Metallmatrix mit einer Erhöhung der Diffusionsfähigkeit verbunden ist. Dies wird durch die Ergebnisse des HC600X, HC700X, HC600C und HC800C bestätigt. Bei den Werkstoffen mit höherer Festigkeit ist davon auszugehen, dass durch die hohen Spannungen teilweise Bereiche mit geringerer Festigkeit (Ferritin Inseln) die Spannung nicht mehr rein elastisch aufnehmen können und daher plastifizieren. Durch diesen Effekt werden lokal Versetzungen generiert die wiederum die Wasserstoffdiffusion negativ beeinflussen. Bei einer weiteren Verformung des Probenkörpers breitet sich die Versetzungsbewegung auch auf Bereiche höherer Festigkeit aus (Bainit, Martensit) und erniedrigt somit insgesamt die Diffusionsfähigkeit für Wasserstoff. Obwohl die Diffusionskoeffizienten im unbelasteten und nur elastisch verspannten Zustand teils sehr

unterschiedlich sind (Faktor 5), konvergieren die Diffusionskoeffizienten nach einer plastischen Verformung in einen Bereich von 10^{-7} cm²/s. Dies verdeutlicht, dass die Erhöhung der Versetzungsdichte einen wesentlichen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten ausübt.

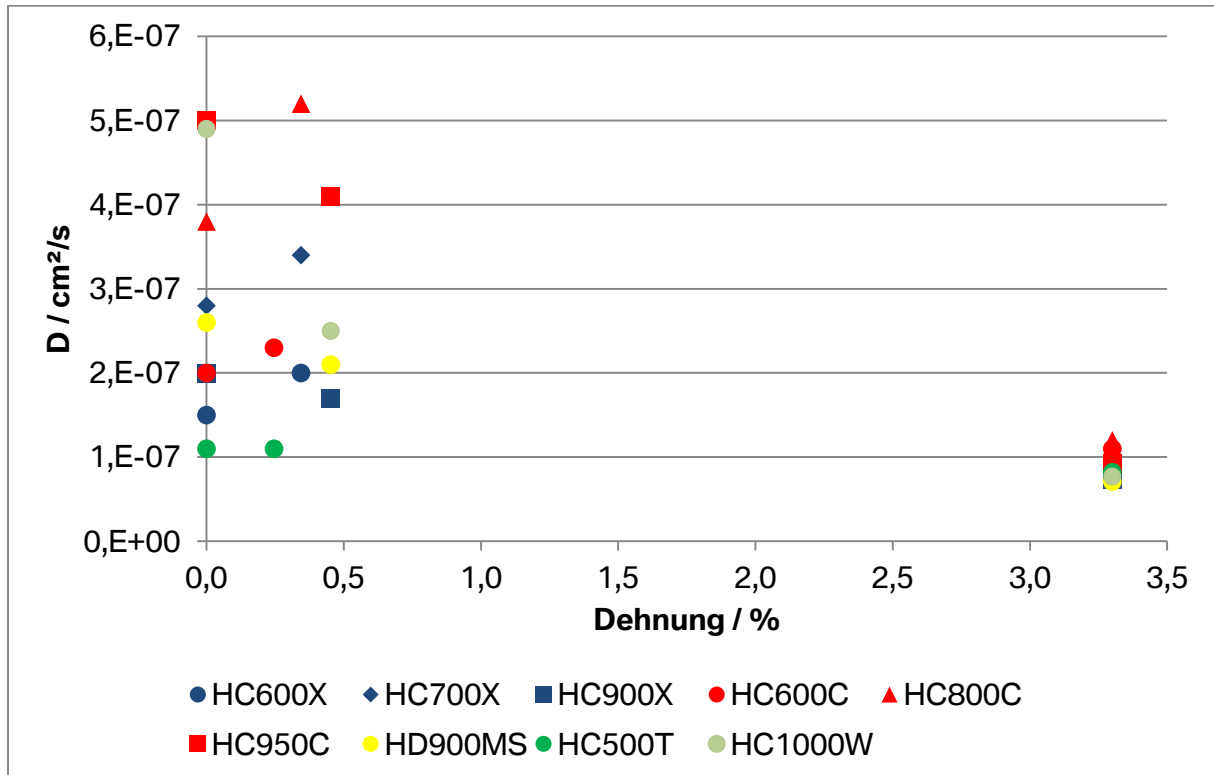


Abb. 44: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Permeationsmessungen der untersuchten Werkstoffe in Abhängigkeit von der elastischen und plastischen Verformung.

In Abb. 45 ist der Diffusionsweg in Abhängigkeit der Zeit graphisch veranschaulicht. Der Darstellung liegt der Einstein'sche Diffusionsweg im eindimensionalen Fall zugrunde ($x^2 = 2Dt$). Es ist zu erkennen, dass die Wasserstoffdiffusion im Fall der elektrolytischen Beladung generell nur oberflächennah erfolgt. In den gewählten Zeiten (10min Beladung und X min Verspannung) ist nicht mit einem Diffusionsausgleich im Probenquerschnitt (Probendicke=1,4mm) zu rechnen.

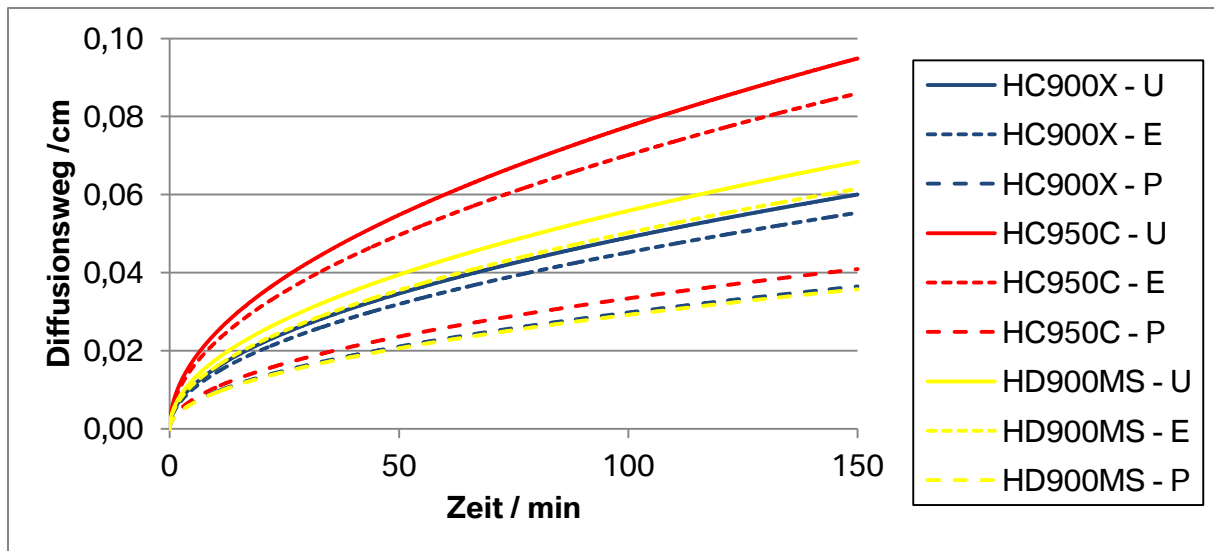


Abb. 45: Darstellung des Diffusionsweges in Abhängigkeit der Zeit der jeweils höchstfesten Stahlgüten nach unterschiedlichen Beanspruchungen (U = unbelastet, E – elastisch verformt, P = plastisch verformt).

Mehrphasenstähle sind aus einem heterogenen Gefüge aufgebaut in welchem Wasserstoff abhängig von den einzelnen Gefügeanteilen (Ferrit, Bainit, Martensit, Restaustenit) unterschiedlich diffusionsfähig ist. Martensitische Stähle weisen im Vergleich zu ferritischen oder bainitischen Stählen eine geringe Diffusionsfähigkeit für Wasserstoff auf. Zusätzlich wirkt sich bei martensitischen Gefügen eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes negativ auf die Wasserstoffdiffusion aus [70]. Ähnlich wirkt sich auch eine Erhöhung der Versetzungsdichte negativ auf die Diffusivität von Wasserstoff aus [71]. Daraus leitet sich beispielsweise das Verhalten von Wasserstoff vor einer Rissspitze ab, da sich in der plastischen Zone, die der Rissspitze vorausläuft, der Wasserstofftransport anders verhält als beispielsweise im elastischen Bereich. Numerische Berechnungen haben ergeben, dass sich in der plastischen Zone vor der Rissspitze hohe lokale Wasserstoffkonzentrationen ergeben [72]. Grund hierfür ist die Zunahme der Wasserstofffallen um mehr als das 200-fache. Wasserstofffallen sind Energiesenken für Wasserstoffatome, die energetisch günstigere Positionen darstellen als interstitielle Gitterplätze.

Die in dieser Arbeit untersuchten Stähle wiesen im Ausgangszustand eine Wasserstoffkonzentration von 0,1 bis 0,2 ppm auf. Eine Ausnahme hierzu stellt der warmumgeformte HC1000W dar mit einem Wasserstoffgehalt in Ausgangszustand von 0,05 ppm. Dieser niedrige Gehalt lässt sich durch den Prozess des Warmumformens wie in Kapitel 3.2 beschrieben erklären, bei welchem die Wärme bei der Umformung (oberhalb Austenitisierungstemperatur) den Wasserstoff austreibt. Der gemessene Wasserstoffgehalt ist jener, der im TDA Messgerät bis 900°C aus der Probe entweicht. Da die Proben im

unbeschichteten Zustand gemessen wurden ist davon auszugehen, dass dieser Wasserstoffgehalt nicht bei Raumtemperatur zur Diffusion beiträgt, sondern in energetisch günstigeren (fester gebundenen) Stellen im Gefüge vorliegt. Der bei einer kathodischen Beladung eingebrachte Wasserstoff trägt daher nicht gesamthaft zur Diffusion bei, da teilweise Wasserstoff während der Diffusion in Fallen abgebunden wird und dort verhartet. Wie in Abb. 43 dargestellt zeigt jeder geprüfte Werkstoff im Desorptionsspektrum drei zeitlich aufeinanderfolgende Maxima. Das erste Maximum liegt bei einer Heizrampe von 20 K/s im Temperaturspektrum bis 325 °C und entspricht somit dem Wasserstoff der bis zu dieser Temperatur hin diffusibel ist. Für die Bewertung des Risikos zur Wasserstoff induzierten, verzögerten Rissbildung ist somit nur jener Wasserstoff von Relevanz, der dem ersten Maximum im Desorptionsspektrum zuzuordnen ist.

Abb. 42 zeigt, dass sich bei der kathodischen Beladung mit fortlaufender Dauer der Wasserstoffgehalt einem Sättigungsniveau zubewegt. Unterschiedliche Werkstoffe zeigen hier unterschiedliche Wasserstoffgehalte bei gleichen Beladungszeiträumen. Der Grund hierfür liegt in einer unterschiedlichen Löslichkeit für Wasserstoff im Gefüge der verschiedenen Stahlgüten. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 43 deutlich bei welchem die unterschiedlichen Maxima der Desorptionsspektren unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Ist beispielsweise bei gleichen Gesamtwasserstoffgehalten zweier Werkstoffe das zweite Maximum höher ausgebildet als beim Vergleichswerkstoff, so kann davon ausgegangen werden, dass jener mit dem größeren Maximum mehr Wasserstoff in Fallen abgebunden hat. Prinzipiell wird die interstitielle Löslichkeit in einer idealisierten Vorstellung durch die Anzahl der Tetraeder- und Oktaederlücken bestimmt. Bei den vorliegenden Werkstoffen wird dies aber durch die Anwesenheit von Gitterfehlern wie Leerstellen, Versetzungen und Korngrenzen relativiert, da sich an diesen Gefügeimperfectionen mehr Wasserstoff anlagern kann und somit eine höhere Wasserstofflöslichkeit ergibt. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Korngröße, den Phasenanteilen von Ferrit, Bainit, Martensit und ggf. Restaustenit kann anhand dieser Arbeit nicht gegeben werden. Auffällig ist jedoch, dass der HC950C bei vergleichbaren Beladungszeiten den geringsten Wasserstoffgehalt aufweisen konnte. Im Vergleich hierzu wiesen DP und MP Stähle die höchsten Wasserstoffgehalte auf. Dies weist darauf hin, dass die hohe Leerstellen bzw. Versetzungsdichte im Martensit einen dominierenden Faktor bei der Wasserstofflöslichkeit darstellt. Zur Erörterung der Zusammenhänge von Mikrostruktur und Wasserstofflöslichkeit bzw. Diffusion in Hinblick auf Wasserstofffallen sei auf die Arbeiten von beispielsweise Kirchheim et. al [73] oder Nagumo et al. [68] verwiesen.

Zusätzlich zu unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten kann für die unterschiedlichen Wasserstoffgehalte nach gleichen Beladungszeiten auch der Unterschied im

Diffusionskoeffizienten beitragen. Grundgedanke ist, dass mit höherem Diffusionskoeffizienten der Wasserstoff bei gleicher Zeit eine höhere Wegstrecke zurücklegen kann und daher auch mehr Fehlstellen im Gefüge besetzen kann. Bei den durchgeführten Permeationsuntersuchungen zeigte sich jedoch im Vergleich zu den Beladungsversuchen ein gegenteiliges Bild, zumal der Complexphasenstahl HC950C mit $5,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ den höchsten und der HC600X mit $1,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ den geringsten Diffusionskoeffizienten aufgewiesen hat. Eine Veranschaulichung des Einflusses des Diffusionskoeffizienten auf den Konzentrationsgradienten in einer Probe der Dicke $d = 1,4 \text{ mm}$ nach 10 minütiger kathodischer Beladung kann Abb. 46 entnommen werden. Die Wasserstoffkonzentration wurde errechnet gemäß der vereinfachten Formel $C(x,t) = (C_L - C_0) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} + C_0$ [74], wobei $C_L = 1$ die Konzentration an der Grenzfläche und $C_0 = 0$ die schon in der Probe vorliegende Wasserstoffkonzentration ist. Als Zeit t wurde 600 Sekunden, also die Dauer der kathodischen Beladung gewählt. Aus der gewählten Darstellung wird klar, dass sich das Integral der jeweiligen Funktionen, also der Gesamtwasserstoffgehalt, beträchtlich unterscheidet.

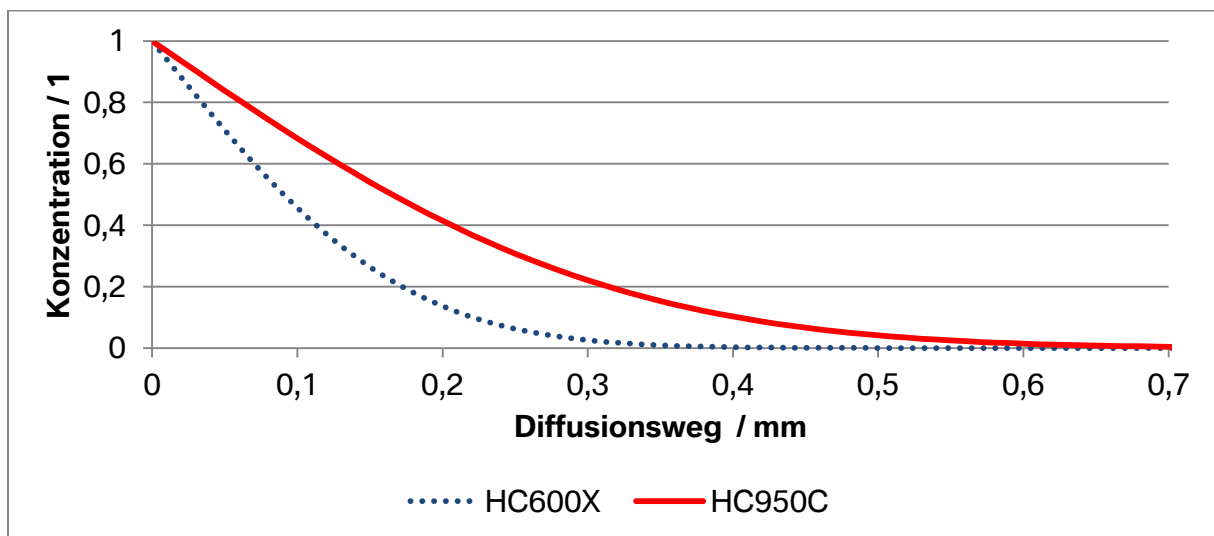


Abb. 46: Konzentrationsgefälle der Wasserstoffkonzentration nach einer 10 minütigen kathodischen Beladung.

Da bei einigen Werkstoffen die nach einer 10minütigen kathodischen Beladung erhaltenen Wasserstoffkonzentrationen nicht in direkter Proportionalität zu den Unterschieden der Diffusionskoeffizienten stehen, kann aus den vorliegenden Ergebnissen interpretiert werden, dass die Mechanismen an der Phasengrenzfläche Metall und Elektrolyt von entscheidender Bedeutung für die Menge des eingetragenen Wasserstoffs sind. Diese Mechanismen sind in erster Linie vom verwendeten Elektrolyten und der darin enthaltenen

Rekombinationsinhibitoren, dem angelegten Potential, aber vor allem auch der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Diese Faktoren beeinflussen wiederum die Aktivität der Wasserstoffatome an der Phasengrenzfläche und folglich direkt die Kinetik der Wasserstoffadsorption und -absorption. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Werkstoffe mit denselben Beladungsbedingungen, denselben Elektrolyten und dergleichen Stromdichte beladen (siehe Kapitel 4.3.1). Daher ist davon auszugehen, dass die Unterschiede im Adsorptionsverhalten alleine durch die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit resultiert. Alle untersuchten Werkstoffe stellen kommerziell erhältliche Stahlgüten dar und sind daher auch an großtechnischen Anlagen hergestellt worden. Die Oberflächeneigenschaften die folglich auch die Kinetik der Wasserstoffadsorption bestimmen, müssen daher als gegeben angenommen werden. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Elementen wie beispielsweise Mn, Si, oder Al und deren Oxide das elektrochemische Potential an der Grenzfläche beeinflussen. Diese Veränderung im lokalen elektrochemischen Potential hat in weiterer Folge eine Beeinflussung der Wasserstoffaufnahme zur Folge.

5.2.3. Wasserstoffaufnahme über den Karosserieherstellungsprozess

Um die Wasserstoffaufnahme über die Prozesskette der Karosserieherstellung zu quantifizieren, wurden Proben im Prozess mitgeführt und danach am TDA Gerät wie in Kapitel 4.3 und 4.4 beschrieben hinsichtlich des vorliegenden Wasserstoffgehaltes analysiert.

Die Wasserstoffgehalte vor und nach dem Schweißprozess sind in Abb. 47 dargestellt. Pro Werkstoff wurden mindestens drei gefügte Blechpaare analysiert. Die Wasserstoffgehalte nach dem Widerstandpunktschweißen sind höher als die Wasserstoffgehalte der unbeladenen Blindproben und zeigen dadurch einen Eintrag von Wasserstoff durch den Schweißprozess auf. Die Messergebnisse der Blindproben, als auch der gefügten Proben, zeigen eine geringe Schwankung.

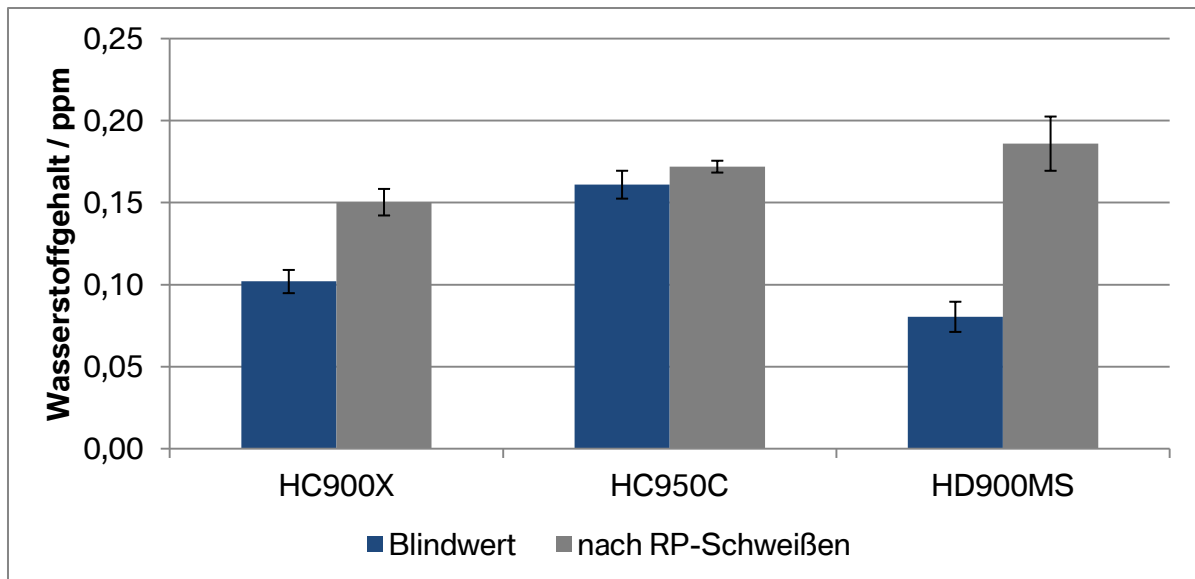


Abb. 47: Vergleich des Wasserstoffgehalts vor und nach dem Widerstandspunktschweißen (RP-Schweißen) mit der Standardabweichung als Fehlerbalken.

Der höchste Wasserstoffgehalt wird beim HD900MS mit 0,19 ppm gemessen. Beim HC900X ist der Wasserstoffgehalt mit 0,15 ppm am geringsten; der Wert des HC950C von 0,17 ppm ist nicht wesentlich größer als der Wert der Blindprobe mit 0,16 ppm. Bemerkenswert ist, dass sich beim HC900X ein Anstieg des Wasserstoffgehalts von ca. 30% und beim HD900MS von mindestens 100% zeigt.

Die Einführung von Blechproben in die Vorbehandlung und kathodische Tauchlackierung der Serienproduktion des Werkes München ermöglicht die produktionsnahe Untersuchung des Wasserstoffeintrags während des letzten Fertigungsprozesses im Karosseriebau. Nach der Vorbehandlung und dem KTL-Prozess sind die Wasserstoffgehalte aller Proben deutlich höher als die der unbeladenen Blindproben, wobei eine Streuung der Messergebnisse nach Prozesseinfluss bemerkenswert ist. Die Wasserstoffgehalte vor und nach der Vorbehandlung und dem KTL-Prozess sind in Abb. 48 dargestellt.

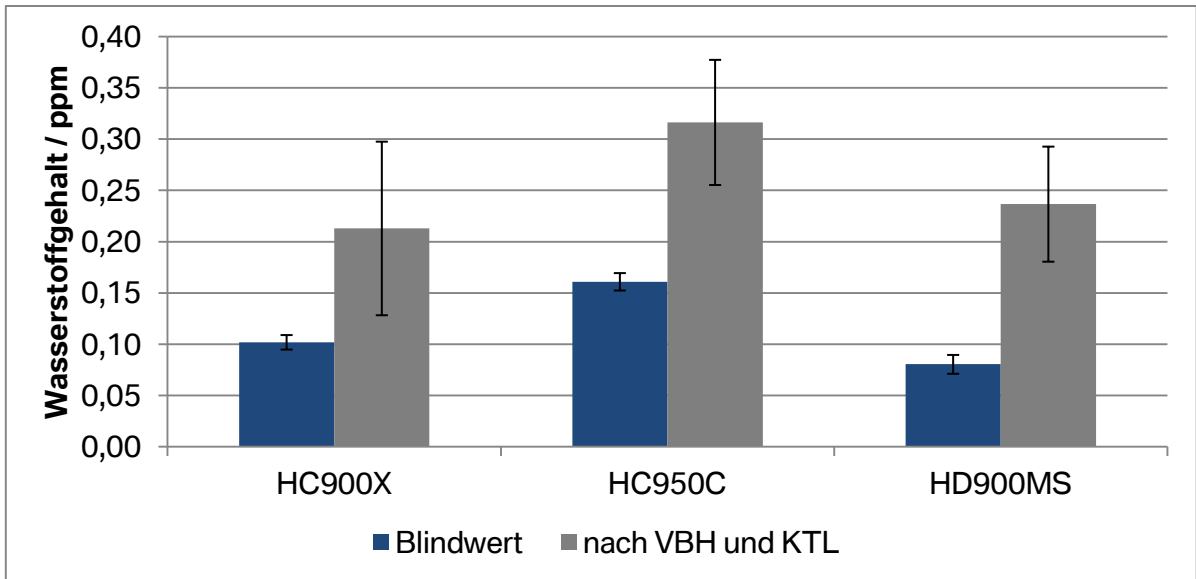


Abb. 48: Vergleich des Wasserstoffgehalts vor und nach VBH und KTL mit der Standardabweichung als Fehlerbalken.

Die höchsten mittleren Wasserstoffgehalte nach Prozesseinfluss zeigen sich beim HC950C mit 0,32 ppm und beim HD900MS mit 0,28 ppm. Beim HC900X ist der Wert mit 0,21 ppm am niedrigsten, wobei hier die Streuung der Messergebnisse am größten ist. Bei Betrachtung der Mittelwerte ist beim HC900X und beim HC950C eine Verdopplung und beim HD900MS eine Verdreifachung des Wasserstoffgehalts nach Prozesseinfluss feststellbar. Beim HD900MS ist der Wasserstoffeintrag durch die VBH und KTL am höchsten.

Der Vergleich der Änderung des Wasserstoffgehalts nach den beiden Fertigungsverfahren Widerstandspunktschweißen, Vorbehandlung und kathodische Tauchlackierung ist in Abb. 49 dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl beim Schweißprozess als auch bei der Vorbehandlung und kathodischen Tauchlackierung Wasserstoff aufgenommen wird. Inwiefern der Wasserstoffgehalt nun für eine verzögerte Rissbildung kritisch ist, kann für die Prozesse der VBH und KTL in Verbindung mit den statischen Verspannungsversuchen beantwortet werden.

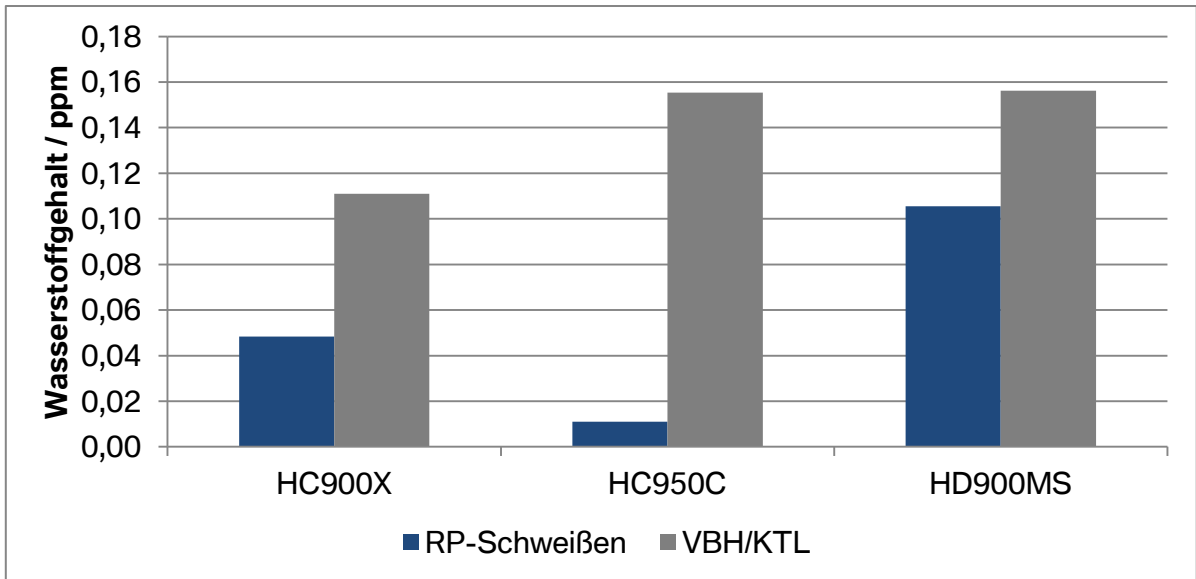


Abb. 49: Vergleich der Änderung des Wasserstoffgehalts nach RP-Schweißen und VBH und KTL.

Wurden die untersuchten Stahlgüten nicht im Labormaßstab beladen, sondern zur Ermittlung des Wasserstoffeintrages während den Prozessen der Vorbehandlung und kathodischen Tauchlackierung mit einer Serienkarosserie durch die Lackiererei geschleust, zeigte sich eine Erhöhung des Wasserstoffgehaltes in den unbeschichteten Stahlproben im Mittel von 0,13 ppm. Die entwickelte Probengeometrie zur Charakterisierung der Wasserstoffaufnahme in der Lackiererei beruht zwar auf unbeschichteten Probenblechen, aber durch das Abdecken des Bereiches, der für die eigentliche Wasserstoffmessung vorgesehen ist, wird eine alleinige Wasserstoffaufnahme über die Blechdicke der Probe erreicht. Somit wird ein vergleichbarer Sachverhalt nachgestellt wie bei verzinkten Blechen, bei denen die Wasserstoffaufnahme auch nur über die Schnittkante möglich ist, da die Zinkschicht eine Diffusionsbarriere für Wasserstoff darstellt. Die verwendete Probe stellt daher eine bestmögliche Annäherung an die Realität dar.

Durch das erschwerte Probenhandling bedingt durch die Probenentnahme während des Serienprozesses unter Einhaltung werkspezifischer Sicherheitsvorschriften war es nicht immer möglich die Zeit zwischen Probendemontage vom Fahrzeug bis zum Tiefkühlen der Proben konstant zu halten. Um eine bestmögliche Aussage über die maximale Wasserstoffansammlung über den Lackierprozess zu ermöglichen wurde versucht die Proben schnellstmöglich nach der Demontage im flüssigen Stickstoff tiefzukühlen. Diese Zeit betrug in der Regel eine bis zu drei Minuten. Bedingt durch diese Unschärfe ergaben sich daher auch relativ hohe Streuungen in den Ergebnissen. Im Vergleich hierzu zeigten die Werte des Wasserstoffeintrages durch den Schweißprozess eine äußerst geringe Streuung auf. Dies kann mit der hohen Reproduzierbarkeit des Schweißprozesses an sich und der immer gleich Zeit

zwischen der Zeit zwischen Fertigung der Proben und Tiefkühlen bzw. Start der Wasserstoffanalyse begründet werden. Die Streuungen der Wasserstoffwerte bedingt durch den Schweißprozess lagen in der Größenordnung der Streuung der Blindproben und können daher mit einer Standardabweichung von kleiner als 0,01ppm als sehr klein bewertet werden.

In Abb. 49 sind die absoluten Werte des Wasserstoffeintrages durch die Prozesse der Karosseriefertigung bei den höchstfesten Vertretern der drei Stahlgüten (DP, CP, MP) dargestellt. Diese Wasserstoffgehalte wurden bei einer Ofentemperatur von 900°C im TDA Gerät ermittelt. Zur Klärung der Frage ob der Wasserstoff diffusibel vorliegt oder in Fallen abgebunden ist wurden zum einen Referenzmessungen mit einer Lagerzeit von einer Woche der Proben an Luft durchgeführt. Bei den Proben zur Ermittlung des Einflusses der Lackprozesse auf den Wasserstoffgehalt verringerte sich nach dieser Zeit der Wasserstoffgehalt wieder auf den Wert der Blindprobe. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der durch die Vorbehandlung und kathodische Tauchlackierung eingebrachte Wasserstoff direkt zu den Mechanismen der verzögerten Rissbildung beitragen kann. Bei den geschweißten Proben zeigte sich hingegen, dass der Wasserstoffgehalt nach einer Woche Lagerzeit an Luft denselben Wert aufwies wie die Proben die unmittelbar nach dem Schweißprozess vermessen wurde. Daher kann daraus geschlossen werden, dass der Wasserstoffgehalt direkt nach dem Schweißen im Gefüge in irreversiblen Fallen abgebunden wird und nicht zu einer Schädigung bei Raumtemperatur beitragen kann.

5.3. Mechanische Werkstoffprüfung

5.3.1. Quasi-statischer Zugversuch unter Druckwasserstoff

In Abb. 50 sind die Festigkeitskennwerte nach Prüfung in Wasserstoff und Helium Atmosphäre unter Druck (100 bar) und Raumtemperatur wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben dargestellt. Beim mikrolegierten Stahl HC260LA ist ein geringfügiges Ansteigen der Dehngrenze zu sehen, was einem mischkristallhärtenden Effekt des Wasserstoffs zugeschrieben werden kann. Alle anderen Werkstoffe zeigen gleichbleibende bis leicht fallende Dehngrenzen unter Wasserstoff. Ähnlich verhält es sich bei den Zugfestigkeitskennwerten. Hierbei ist der signifikante Abfall der Zugfestigkeit bei Prüfung unter Wasserstoffatmosphäre beim TRIP-Stahl HC500T und dem warmumgeformten HC1000W festzuhalten.

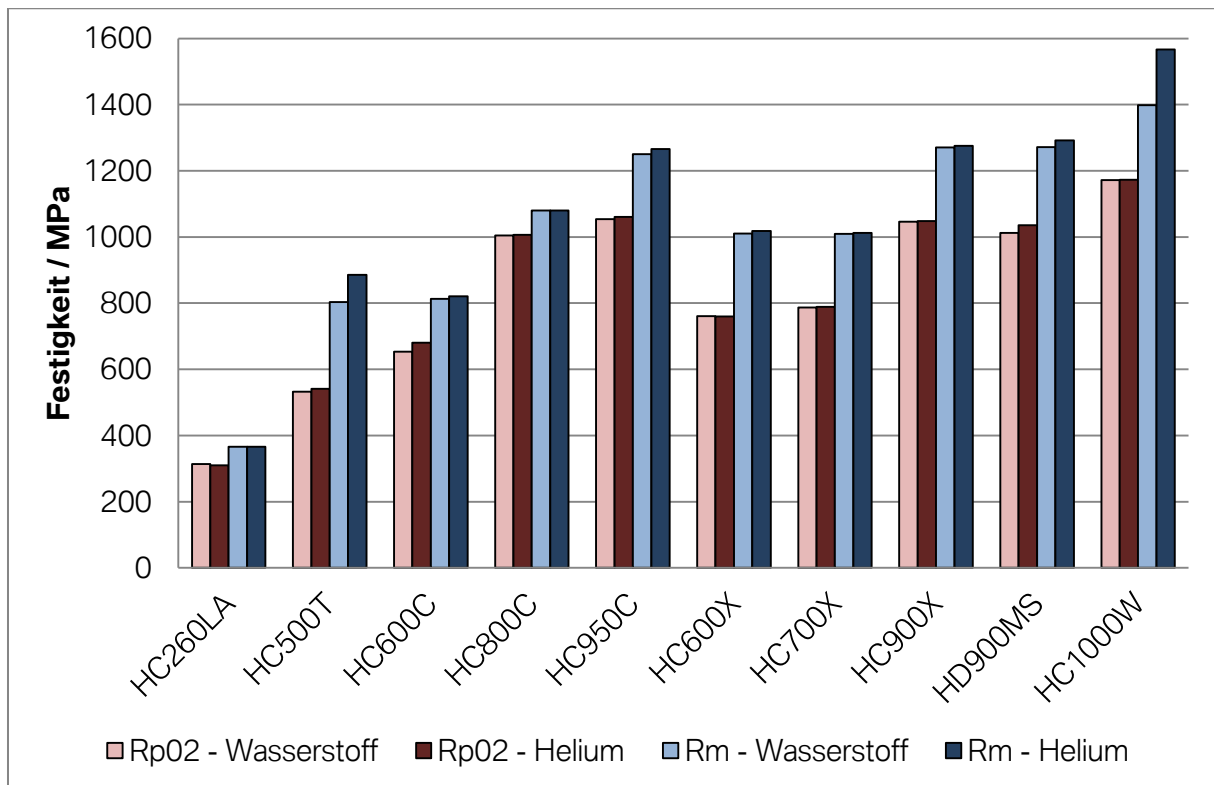


Abb. 50: Festigkeitskennwerte der unterschiedlichen Stahlgüten nach dem quasi-statischen Zugversuch bei Raumtemperatur unter Druckwasserstoffatmosphäre (100 bar).

In Abb. 51 sind die Bruchdehnungswerte der verschiedenen Stahlgüten nach Prüfung in gasförmigem Wasserstoff und Helium zu sehen. Zur Beurteilung der Sensibilität zur Wasserstoffversprödung wird die Bruchdehnung der Proben unter Wasserstoff im Vergleich zu

Helium herangezogen. Hierbei dient der Versprödungsindex S als Bezugsgröße. Üblicherweise wird die Brucheinschnürung als Grundlage zur Berechnung des Versprödungsindex herangezogen. Dies wird vor allem bei Rundzugproben durchgeführt. Bei Flachzugproben, wie in diesem Fall, ist eine genaue Ausmessung der Brucheinschnürung, bedingt durch die Geometrie nicht ohne weiteres möglich.

Der mikrolegierte Stahl zeigt unter diesen Prüfbedingungen trotz seiner geringen Festigkeit Anzeichen von Wasserstoffversprödung. Den größten Versprödungsindex zeigt der TRIP Stahl HC500T, der mit einer Zugfestigkeit von rund 800 MPa laut Norm eigentlich unkritisch ist. Werden die Gruppe der Dualphasen- und der Complexphasenstähle verglichen, so steigen mit ansteigender Festigkeit auch die Versprödungsindizes. Werden Stähle gleicher Festigkeitsklassen (HC950C vs. HC900X vs. HC900MS) verglichen, so zeigt sich hier ein unterschiedliches Verhalten ausgedrückt durch unterschiedliche Versprödungsindizes.

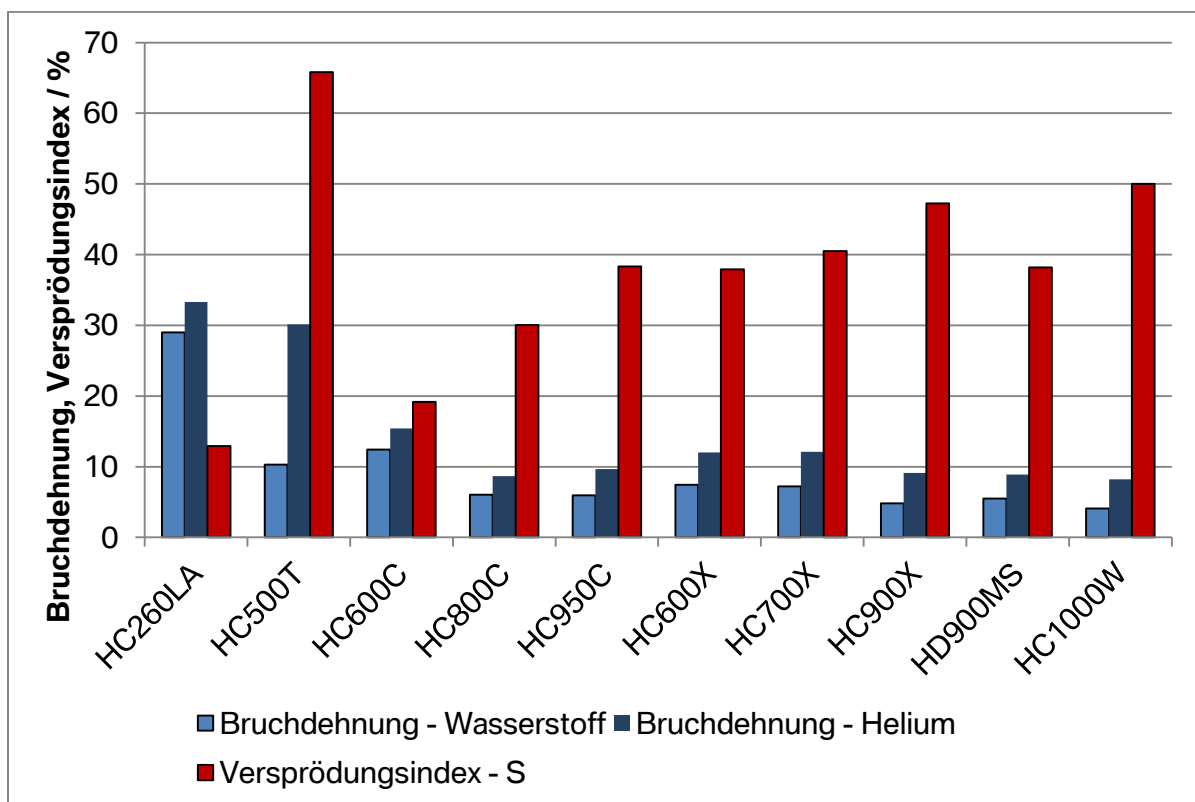


Abb. 51: Dehnungswerte und Versprödungsindex S der untersuchten Werkstoffe nach dem quasi-statischen Zugversuch unter Druckwasserstoffatmosphäre.

Nach den Zugversuchen unter Wasserstoff wurde jeweils eine Probe pro Stahlgüte in einem TDA-Messgerät mit einem Massenspektrometer mit einer Aufheizrate von 0,1 K/s gemessen.

Hier wurden jeweils zwei Maxima detektiert. Das erste Maximum spiegelt den über den Verformungsprozess an neu gebildeten Gleitstufen an der Probenoberfläche adsorbierten Wasserstoff wieder, der interstitiell im Kristallgitter vorliegt und somit diffusibel ist. Das zweite Maximum stellt den Wasserstoff dar, der durch den Stahlherstellungsprozess eingebracht wurde und an Gefügebestandteilen (Ausscheidungen, etc.) gebunden, also nicht mehr diffusibel ist. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 11 aufgelistet.

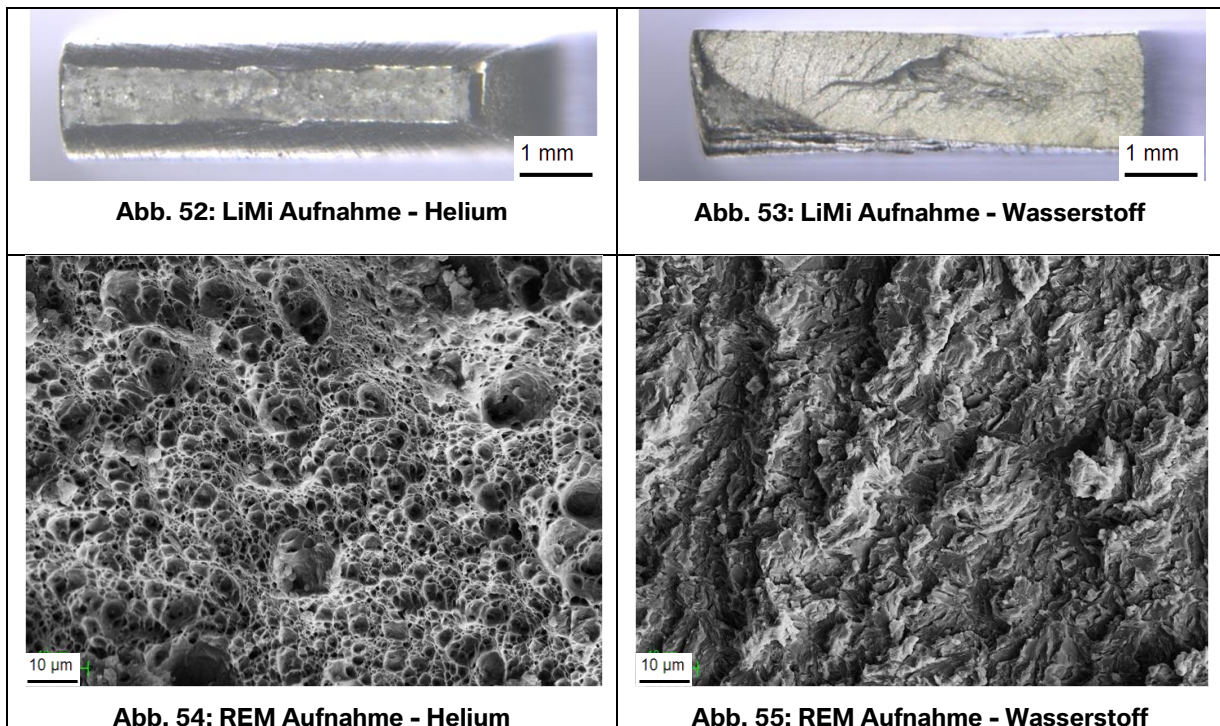
Tab. 11: Übersicht der Wasserstoffgehalte der verschiedenen Werkstoffe unmittelbar nach der Prüfung im quasi-statischen Zugversuch unter Druckwasserstoffatmosphäre.

Stahlgüte	Wasserstoffgehalt in ppm		
	diffusibel	gebunden	gesamt
HC260LA	0,98	1,32	2,30
HC500T	0,34	0,27	0,61
HC600X	0,35	0,56	0,91
HC700X	0,39	0,68	1,07
HC900X	0,20	0,62	0,82
HC600C	0,41	0,48	0,89
HC800C	0,28	0,93	1,21
HC950C	0,20	0,60	0,80
HD900MS	0,14	0,48	0,62

Beim quasi-statischen Zugversuch unter Druckwasserstoff erfolgt die Aufnahme des Wasserstoffs an neugebildeter Oberfläche (Versetzungsstufen) am verformten Bereich der Probe wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Durch Diffusion und Versetzungsbewegung wird das Wasserstoffproton im Versetzungskern in das Grundmaterial eingebracht und dort über Diffusionsvorgänge im Festkörper verteilt.

In der folgenden Tab. 12 und den darin enthaltenen Abbildungen wird anhand des HC950C die Wirkung des Wasserstoffs ersichtlich. Es sind jeweils die Bruchflächen von Zugproben nach Prüfung im quasi-statischen Zugversuch unter Druckwasserstoff und Helium dargestellt. Deutlich erkennt man auf der mittels Lichtmikroskop aufgenommenen Bruchfläche die Unterschiede in der Duktilität. Bei den Aufnahmen mittels REM wird der Unterschied im Versagensbild zwischen duktilem Versagen und sprödem Spaltbruch erkennbar. Die REM Aufnahmen sind jeweils von der Mitte der Bruchflächen, stellen jedoch ein repräsentatives Bild dar, da sich die Bruchflächen der jeweiligen Proben nicht signifikant unterscheiden.

Tab. 12: Darstellung der Bruchflächen des HC950C nach Prüfung im quasistatischen Zugversuch unter Helium und Wasserstoff.



Eine Besonderheit stellt der mikrolegierte und niedrigfeste HC260LA dar, der trotz seiner geringen Festigkeit im Randbereich der Bruchfläche transkristalline Sprödbbruchanteile zeigt, wie sie für Wasserstoffversprödung typisch sind. In Abb. 56 ist der eben erwähnte Sachverhalt veranschaulicht. Ab einer Tiefe von 50 μm geht der transkristalline Sprödbbruch abrupt in einen duktilen Wabenbruch über. Diese relativ geringe Versprödung macht sich hinsichtlich des Versprödungsindex mit $S=12\%$ bemerkbar. Ein Bearbeitungseinfluss, etwa durch Schleifen der Probenoberfläche und daraus resultierend eine lokale Festigkeitssteigerung durch Steigerung der Versetzungsdichte, kann ausgeschlossen werden, da auch im Bereich der drahterodierten Probenseitenfläche dieselben Spaltbruchbereiche zu erkennen sind.



Abb. 56: Spaltbruchanteil im Randbereich der Bruchoberfläche des HC260LA.

Der drastische Einfluss des Wasserstoffs beim TRIP Stahl ist die Ursache der komplexen Interaktion des Wasserstoffs während der Verformung des Stahls. Durch den TRIP-Effekt wandelt sich der Austenit des Stahls verformungsinduziert in Martensit um. Die Löslichkeit für Wasserstoff in austenitischem, kubisch-flächenzentriertem Gitter ist um den Faktor 1000 höher als beim ferritischen kubisch-raumzentrierten Martensit. Deshalb wird bei der Umwandlung schlagartig der gelöste Wasserstoff frei und wirkt im verspannten martensitischen Gefüge schädigend. Ryu et al. [75] haben hierzu ein Erklärungsmodell erarbeitet welches sich durch die metallographischen und fraktographischen Ergebnisse in dieser Arbeit bestätigt.

Ein Vergleich des Verhaltens der Dualphasenstähle zu den Complexphasenstählen zeigt, dass die CP-Stähle zwar höhere Festigkeitskennwerte, aber niedrigere Versprödungsindizes zeigen. Daraus kann geschlossen werden, dass das Gefüge der Complexphasenstähle, bestehend aus Ferrit, Bainit und Martensit nicht derart sensibel auf Wasserstoffeinfluss reagiert wie das Gefüge des Dualphasenstahls. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Gefügeanteile des Ferrits und Martensits große Unterschiede in der Härte bzw. Festigkeit aufweisen und daher lokal zu Spannungskonzentrationen an der Grenzfläche führen können, welche bevorzugt Orte

der Werkstoffschädigung durch Wasserstoff darstellen (siehe Kapitel 3.4.1). Diese Schwachstelle wird beim Complexphasenstahl durch das Vorhandensein von Bainit als „Härtepuffer“ entschärft.

Die martensitischen Stähle HD900MS und HC1000W bestehen beide aus Martensit, liegen aber in verschiedenen Festigkeitsbereichen. Die jeweiligen Versprödungsindizes verhalten sich direkt proportional zu den Festigkeiten. Dieser Sachverhalt zeigt, dass die Prüfmethodik geeignet ist, um verschiedene Stahlgüten, gleicher Mikrostruktur hinsichtlich Wasserstoffversprödung zu vergleichen.

Die Wasserstoffmessungen spiegeln die Theorie der Wasserstoffaufnahme über Gleitstufenbildung an der Probenoberfläche wieder, da mit geringer werdender Bruchdehnung und gleichzeitiger erhöhter Festigkeit die Versetzungswege kürzer werden und daher auch nicht so viel Wasserstoff in den Festkörper transportiert werden kann. Abb. 57 zeigt das TDA-Spektrum einer verformten Zugprobe (Abb. 24) aus HC260LA nach Prüfung in Wasserstoffatmosphäre. Pro Probe wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt. Das Ergebnis der ersten Messung ist das eigentliche Signal des effundierenden Wasserstoffs. Die gemessene Probe wurde ein zweites Mal gemessen und ergab die gestrichelte Kurve in der Abbildung, die als Bezugsebene für die Berechnung des Wasserstoffgehaltes galt. Die zweite Messung stellt das Grundrauschen bzw. den Gerätedrift dar, welcher bei der Berechnung des Wasserstoffgehaltes heraus gerechnet werden muss. Der Wasserstoffgehalt errechnet sich daher aus der Differenz des Integrals der Kurve der ersten Messung und der zweiten Messung. Es sind im Wesentlichen zwei Maxima voneinander zu unterscheiden. Abb. 58 zeigt die Wasserstoffmessung aus dem nicht verformten Teil der Probe und zeigt auch nur ein Maximum welches dem nicht diffusiblen Wasserstoff zuzuschreiben ist. Das erste Maximum wird dem diffusiblen Wasserstoff zugeordnet und das zweite Maximum dem durch die Stahlmetallurgie eingebrachten Wasserstoff, der jedoch gebunden ist und nicht mehr am Schädigungsmechanismus teilnimmt. Die durchgeführten Messungen bestätigen den Sachverhalt, dass Wasserstoff bei Druckatmosphäre an neugebildeten Versetzungsstufen des verformten Materials eingebracht wird.

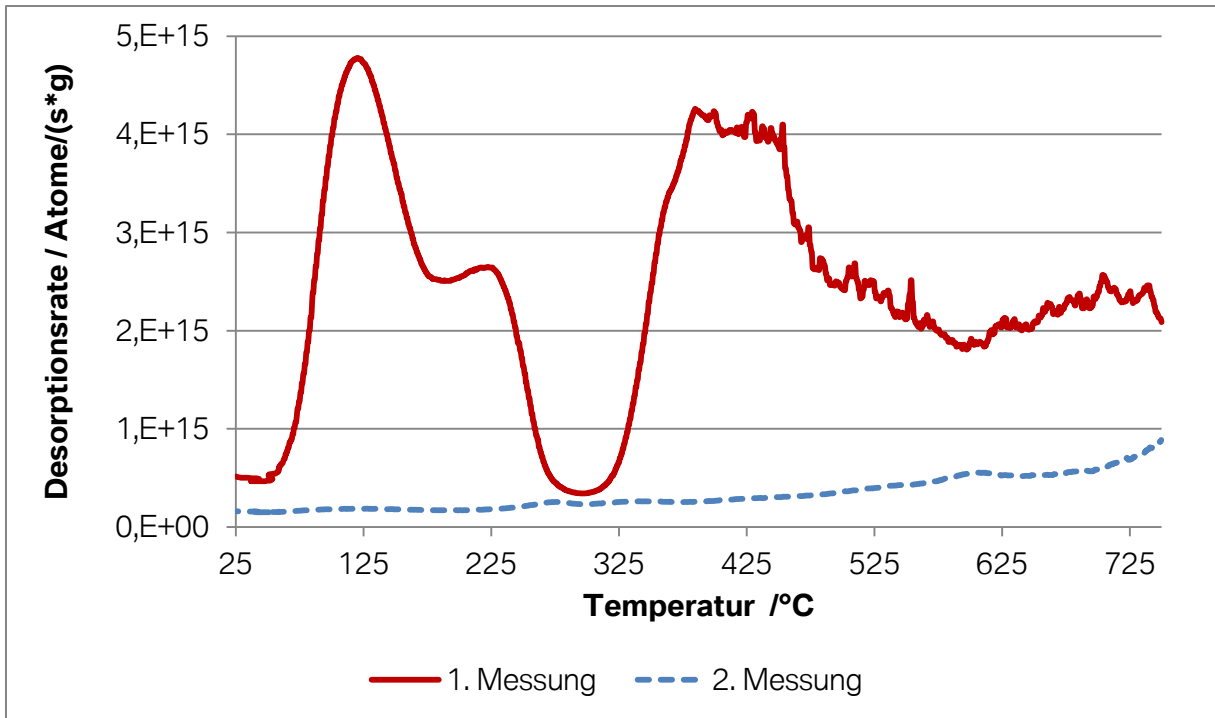


Abb. 57: TDA-Spektrum des HC260LA aus dem verformten Probenstück der geprüften Zugprobe.

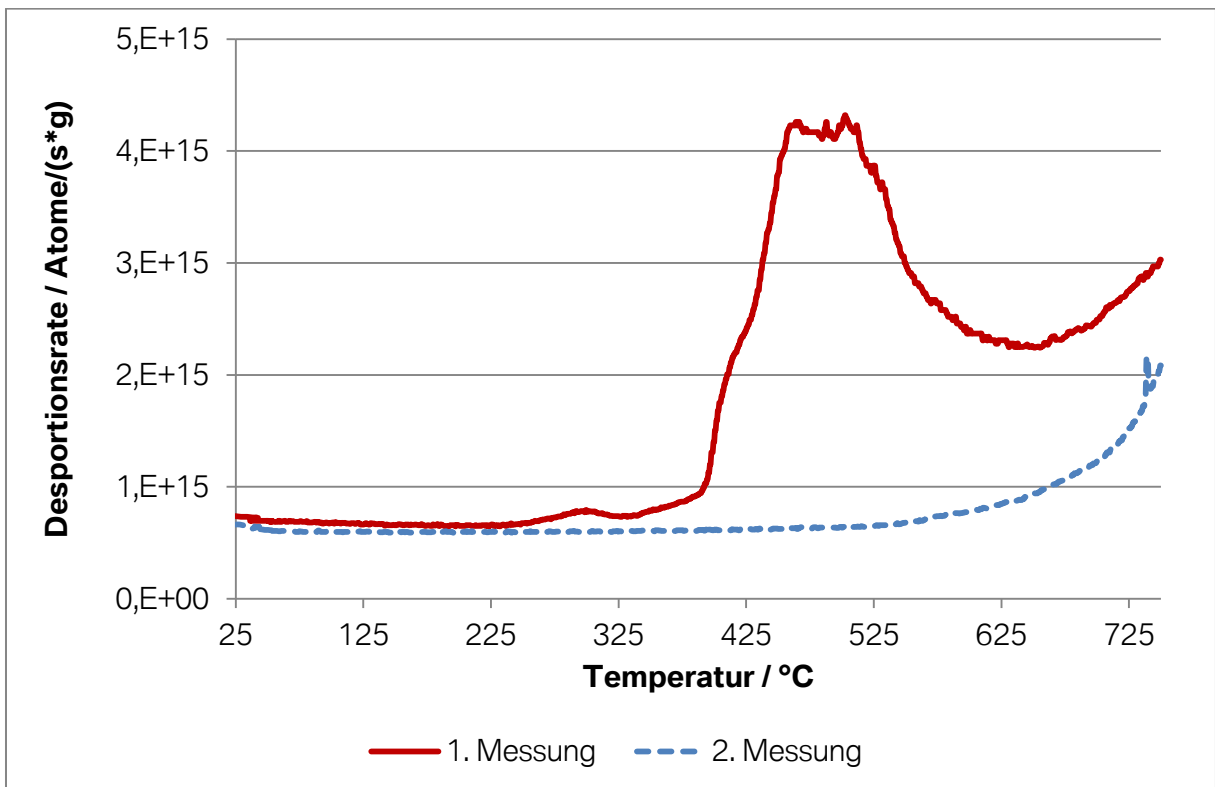


Abb. 58: TDA-Spektrum des HC260LA aus dem unverformten Probenstück der geprüften Zugprobe.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass schon bei einem diffusiblen Wasserstoffgehalt von 0,15 bis 0,30 ppm, wie in Tab. 11 zusammengefasst, ein komplett anderes Schädigungsverhalten eintritt als bei Proben, die unter Helium geprüft wurden.

Über den Versprödungsindex S kann also, unter den genannten Einschränkungen, eine Reihung der Werkstoffe hinsichtlich ihrer Sensibilität auf Wasserstoffversprödung während einer Umformung dargestellt werden. In Abb. 59 ist dieser Sachverhalt graphisch dargestellt. Anhand dieser Darstellung wird klar, dass der Versprödungsindex S und die Dehngrenze $R_{p0,2}$ der untersuchten Stahlgüten in einer direkten Proportionalität zueinander stehen. Der in der Abbildung dargestellten Trendlinie liegen alle Werte, außer derer des HC500T zugrunde, da im Falle der Umformung des TRIP Stahls unter Druckwasserstoffatmosphäre andere Mechanismen wirken, als bei den konventionellen Mehrphasenstählen und daher ein Vergleich nur bedingt Sinn macht. Eine weitere Auffälligkeit ist der relativ hohe Versprödungsindex des mikrolegierten HC260LA, der bedingt durch die Versprödung im Randbereich der Probe resultiert. Nichtsdestotrotz fügt sich der Versprödungsindex S des HC260LA in den Verlauf der Trendlinie ein und bestätigt somit wiederum den linearen Zusammenhang der Größen S und $R_{p0,2}$.

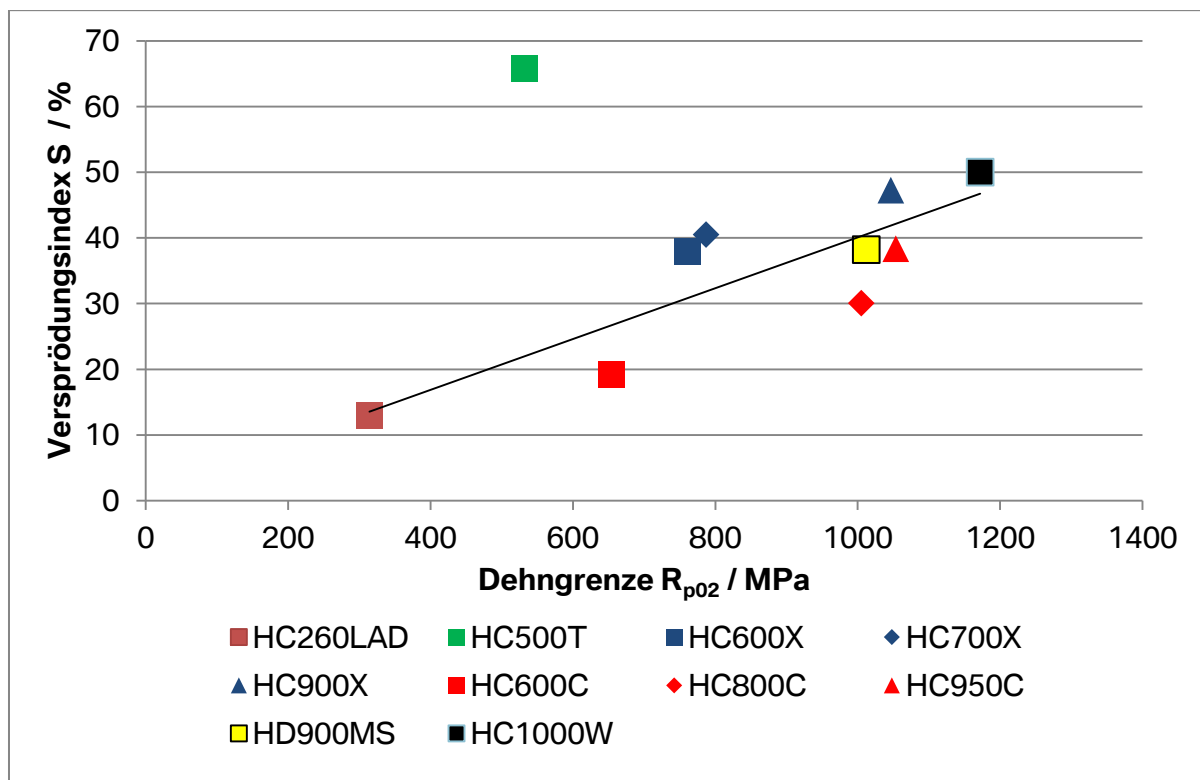


Abb. 59: Gegenüberstellung des Versprödungsindex S zur Dehngrenze $R_{p0,2}$ der unterschiedlichen Stahlgüten.

Wichtig an dieser Stelle ist jedoch die Beobachtung, dass die Neigung zur Wasserstoffversprödung nicht allein von der Festigkeit des Werkstoffes bestimmt wird, sondern augenscheinlich auch durch die Mikrostruktur. Dies ist in Abb. 59 durch die Lage der Wertepaare der DP- und CP-Stähle relativ zur Trendlinie dargestellt. Alle geprüften DP-Stähle liegen oberhalb der Trendlinie, wogegen die CP-Güten unterhalb derer liegen. Daher zeigt sich anhand dieser Darstellung deutlich, dass die Dualphasenstähle das größte Potential zur Wasserstoffversprödung aufzeigen, gefolgt von den Complexphasen- und Martensitphasenstählen. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen weiterer Forschungsarbeiten [52]. Ungewöhnlich in dem Zusammenhang erscheint das Verhalten des HC500T, der momentan schon im Automobil Verwendung findet und auch nicht im Feld bzgl. verzögerter Rissbildung auffällig ist, aber anhand dieser Untersuchungsmethode durch den hohen Versprödungsindex S eine hohe Sensibilität zur Wasserstoffversprödung aufzeigt. Da sich dieser Effekt aber nur bei einer quasi-statischen Umformung im Zugversuch, noch dazu unter Druckwasserstoff zeigt und diese Bedingungen in keiner Weise vergleichbar sind mit den Prozessen beispielsweise bei der Umformung des Werkstoffes zu einem Karosserieelement, ist eine Betrachtung des Versprödungsindex S für TRIP Stähle im Anlieferzustand nicht sinnvoll. Diese Tatsache ist vor allem auch für zukünftige Stahlgenerationen von Relevanz, da in Entwicklungskonzepten verschiedener Stahlherstellern an Mehrphasenstählen mit teilweise größeren Anteilen an metastabilem Austenit gearbeitet wird. Neben den klassischen festigkeitssteigernden Effekten (Versetzungsdichte, Kornfeinung, Mischkristallverfestigung und Ausscheidungshärtung) wird dabei zusätzlich der TRIP-Effekt ausgenützt, um ein Maximum der Festigkeit nach Umformung des Bauteils zu gewährleisten. Um TRIP Stähle aber trotzdem in eine derartige Reihung sinnvoll aufnehmen zu können, wäre eine Vorreckung der Proben an Luft und eine nachfolgende Prüfung unter Druckwasserstoff eine Möglichkeit. Hintergrund ist, dass nach der Vorreckung bereits der Austenit in Martensit umgewandelt ist, also jenen Zustand darstellt wie er auch im Fahrzeug vorliegen würde. Zugproben aus bereits vorgereckten Material könnten dann wieder mit konventionellen Mehrphasenstählen verglichen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Versprödungsindex S kein Bewertungskriterium darstellt um einen Werkstoff per se für einen Einsatz in der Karosseriestruktur freizugeben, da die Prüfbedingungen keine praxisrelevanten Bedingungen darstellen. Durch die aufgezeigte Tatsache, dass schon geringste Mengen an Wasserstoff die Duktilitätseigenschaften negativ beeinflussen können, kann diese Methode auch zur Bewertung des Wasserstoffeintrages durch elektrolytische Stückgut-Beschichtungsprozesse eingesetzt werden.

5.3.2. Statischer Zugversuch nach kathodischer Beladung

Die prinzipielle Vorgehensweise zur kathodischen Wasserstoffbeladung und die Wasserstoffmessung mittels thermischer Desorptionsanalyse (TDA) wurde in Kapitel 4.5.2 beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass mit gleichen Beladungsparametern bei unterschiedlichen Stählen unterschiedliche Wasserstoffgehalte eingestellt werden, was auf das unterschiedliche Absorptionsvermögen der Werkstoffe hindeutet. Daher wurden von den betrachteten Werkstoffen die Beladungsparameter in Abhängigkeit der Beladungsstromdichte ermittelt ($t=10\text{min}=\text{konstant}$). Dadurch war es möglich reproduzierbare Wasserstoffgehalte im jeweiligen Werkstoff einzustellen. Für die Durchführung des statischen Zugversuchs wurde die Lochzugprobengeometrie (Abb. 60), wie im SEP1970 [53] beschrieben, verwendet. Diese Probengeometrie gilt als gängiger Probenkörper für die Charakterisierung der Wasserstoffversprödung in Karosserieblechen im Anlieferungszustand bei den deutschen Automobilherstellern und europäischen Stahlherstellern. Das mittige Loch dient hierbei als Kerbe, an der die Spannungserhöhung einen kritischen Zustand für die Entstehung für verzögerte Rissbildung darstellt.

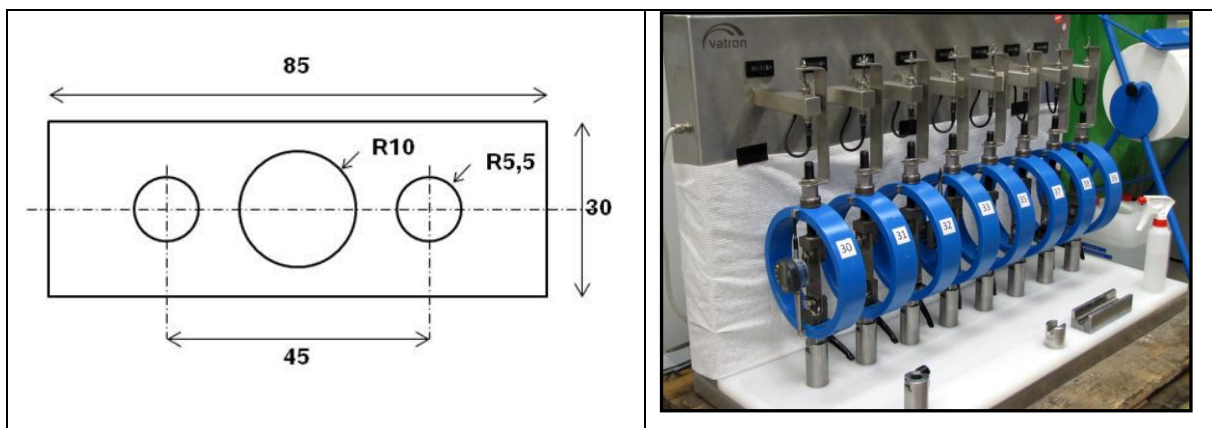


Abb. 60: Lochzugprobengeometrie für die Durchführung der statischen Zugversuche.

Die Proben wurden jeweils, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben für 10min mit einer konstanten Stromdichte beladen und nach einer definierten Wartezeit von 5min in die Prüfapparatur eingespannt. Pro Belastung wurden jeweils mindestens drei Proben verspannt. Pro Beladungszustand wurden auch immer zwei Proben hinsichtlich des tatsächlich eingestellten Wasserstoffgehaltes gemessen. Grund für die Messung des Wasserstoffgehaltes in regelmäßigen Abständen, also jeweils eine Messung vor und nach dem zu verspannenden Proben, ist die abnehmende Wirkung des Elektrolyten bei fortwährender Beladung. Durch

dieses Messintervall konnte ein Rückschluss auf den in den verspannten Proben enthaltenen Wasserstoffgehalt gemacht werden. Da die Proben nach der Beladung nicht verzinkt wurden, konnte der Wasserstoff während der Verspannung nicht nur zu den Orten der Wasserstoffversprödung diffundieren, sondern auch aus dem Material effundieren. Die Entscheidung die Beladezeit mit 10min relativ kurz zu halten und auch die Proben nach der Beladung nicht zu beschichten begründet sich auf der Tatsache, dass dadurch praxisrelevante Bedingungen wie bei der Vorbehandlung und kathodischen Tauchlackierung gewahrt bleiben. Verspannt wurden die Proben mit einer Kraft, die einer Spannung gemäß der $R_{p0,2}$ Dehngrenze im belasteten Querschnitt, also der Nennspannung σ_{nenn} entspricht. Zudem wurden auch Versuche durchgeführt mit einer Spannung die 90% und 80% der Dehngrenze im belasteten Querschnitt entsprechen.

Gemessen wurde jeweils die Zeit bis zum Eintreten eines Risses. Wurde bis zu einer Zeit von 96h kein Riss festgestellt, so wurde die Probe aus der Prüfapparatur entfernt und der Test beendet. In den folgenden Abbildungen sind gesamtheitlich die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. In Tab. 13 sind zur besseren Veranschaulichung der Blindwert (Wasserstoffgehalt im Ausgangszustand) und die mechanischen Festigkeitseigenschaften der betrachteten Stahlgüten dargestellt.

Tab. 13: Übersicht der geprüften Stahlgüten, deren Blindwerte und mechanischen Eigenschaften.

Werkstoff	Blindwert in ppm	$R_{p0,2}$ in MPa	R_m in MPa	Dicke in mm
HC900X	0,10	1017	1218	1,4
HC950C	0,16	1081	1244	1,4
HD900MS	0,08	1040	1169	1,7

Durch die gewählten Verspannungsniveaus, die jeweils auf die Nennspannung σ_{nenn} im Probenquerschnitt bezogen sind, ergibt sich in der Nähe des Stanzlochs eine Spannungserhöhung die über die $R_{p0,2}$ Dehngrenze des Materials reicht und somit eine plastische Verformung im Kerbgrund erzeugt. Mit größer werdender Entfernung von der Stanzkante wird die Höhe der plastischen Verformung kleiner, bis nur noch ein elastisch verspannter Bereich vorliegt. Dieser Sachverhalt konnte durch FEM Berechnungen wie in Abb. 61 dargestellt bestätigt werden. Durch den geringen Kerbfaktor liegt zudem nur bei einer Verspannung von 100% $R_{p0,2}$ eine merkliche plastische Verformung am Lochrand vor. Die Simulation, wie weiter unten dargestellt, wurde repräsentativ anhand der Werkstoffdaten des

HC900X durchgeführt. Das Fließ- und die Verfestigungsverhalten wurden nach dem Gesetz von Ludwik gemäß $\sigma = \sigma_0 + k\rho^n$ approximiert, wobei für die Fließspannung $\sigma_0 = 1017$ MPa, für den Fließkurvenparameter $k = 1176$ MPa und für den Verfestigungsexponenten $n = 0,14$ eingesetzt wurde. Die Krafteinleitung an den kleinen Löchern axial in Probenrichtung erfolgte über Bolzen die als „Rigid Body“-Elemente gerechnet wurden. Die Berechnung erfolgte mit 10 Integrationspunkte über die Probendicke [76].

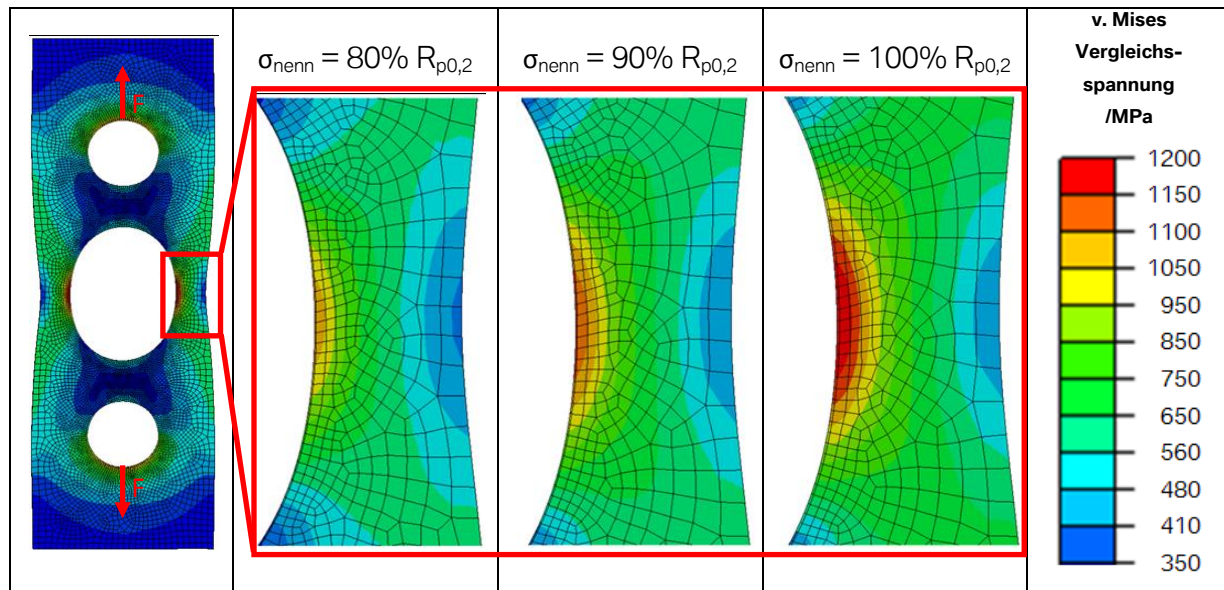


Abb. 61: Berechnung der Vergleichsspannung nach v. Mises im Kerbgrund der Lochzugproben bei unterschiedlichen Verspannungsniveaus.

Die Berechnungen berücksichtigen nicht eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften die durch die Plastifizierung der Randbereiche durch das Stanzen stattgefunden hat. Härtmessungen an einer unbeanspruchten Probe vom Stanzgrat ausgehend zeigen eine beträchtliche Härtesteigerung, die eine plastische Verformung am mittigen Loch beim Aufbringen der statischen Belastung während des Versuchs minimiert. In Abb. 62 bis Abb. 64 sind die Ergebnisse der Härtmessungen dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass der HD900MS mit 22% den größten Härteanstieg verzeichnet. Der HC950C und HC900X zeigen einen minimalen Härteanstieg der für beide Stahlgüten im Bereich von 3% liegt. Die Härtesteigerung ist in einem Bereich bis maximal 100µm ins Probeninnere für alle drei Stahlgüten nachweisbar.

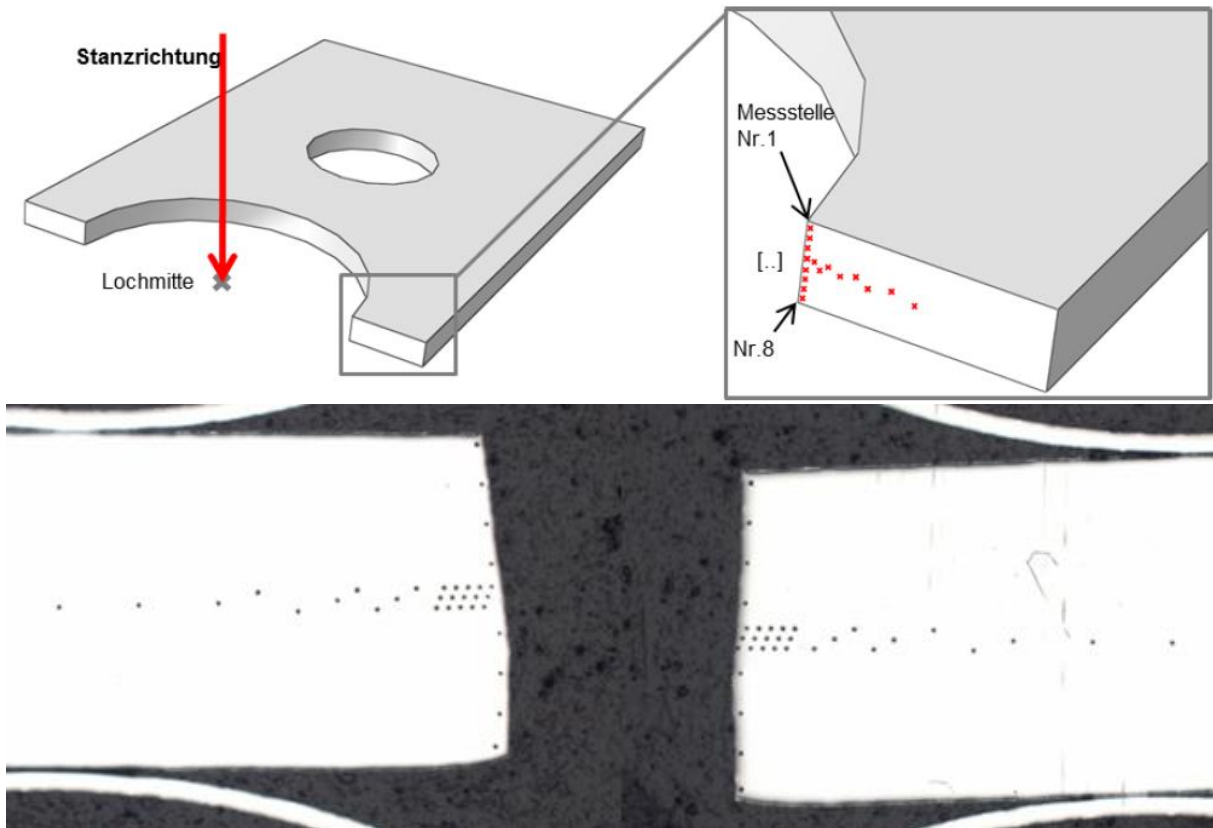


Abb. 62: Darstellung der Schliffentnahme; HD900MS; Schliffaufnahme der Stanzkante und die durchgeführten Härtemessungen (HV0,1). [76]

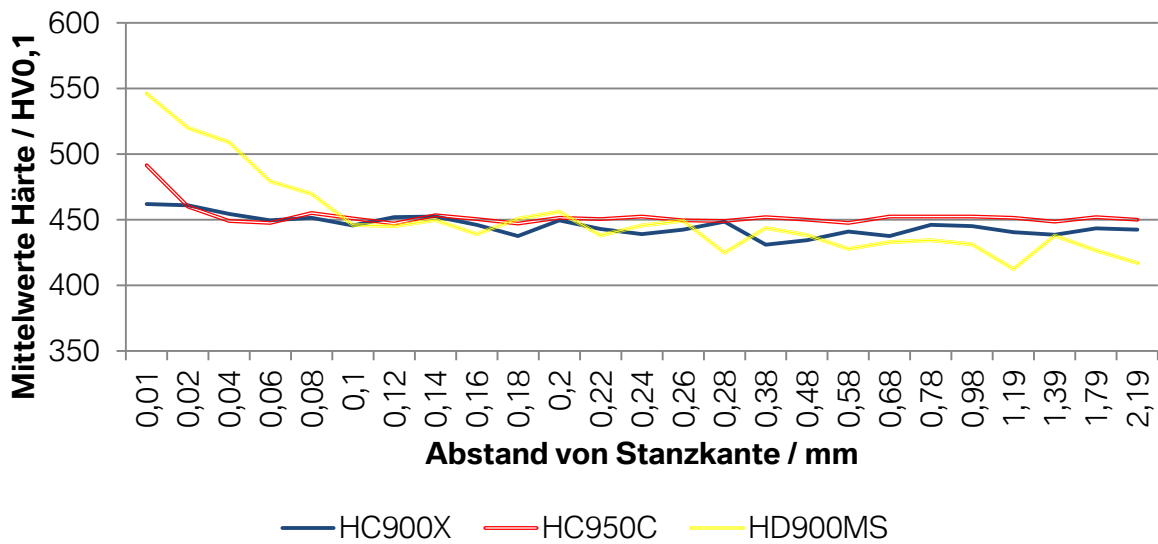


Abb. 63: Härtemessung jeweils in der Probenmitte, beginnend von Stanzkante in das Probeninnere fortlaufend. Der dargestellte Härteverlauf ist jeweils der Mittelwert aus beiden Stegen einer Lochzugprobe [76].

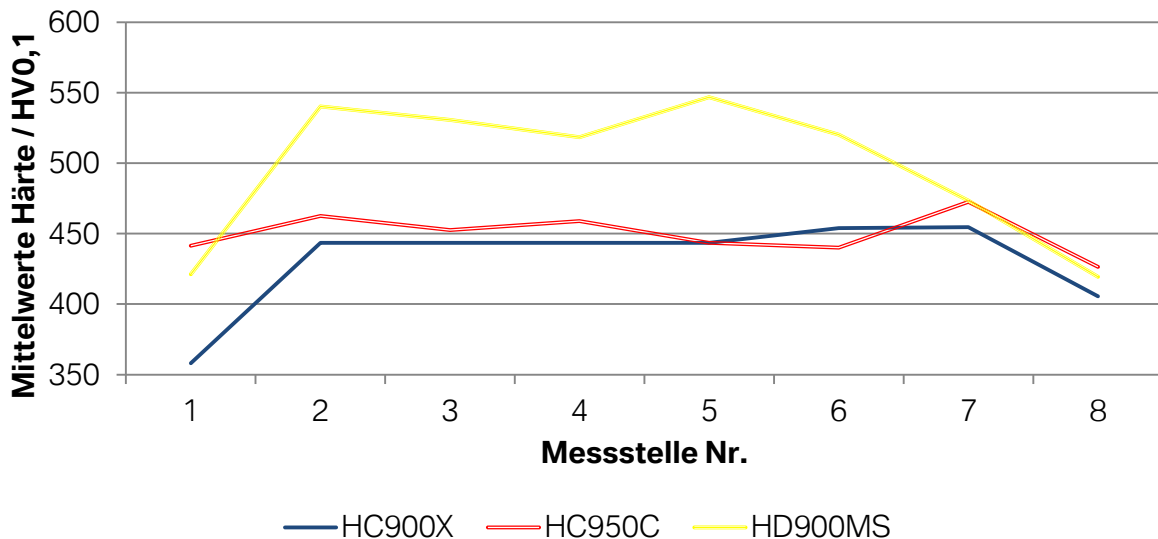


Abb. 64: Härtemessung entlang der Stanzkante (Abstand 0,01mm von Probenrand). Der dargestellte Härteverlauf ist jeweils der Mittelwert aus beiden Stegen einer Lochzugprobe [76].

Abb. 65 zeigt gesamthaft die Ergebnisse der statischen Zugversuche belasteter Lochzugproben. Hierbei wurden jeweils die höchstfesten Stahlgüten geprüft. In den Diagrammen ist jeweils der in den Lochzugproben eingestellt Wasserstoffgehalt über die Zeit bis zur Risseinleitung aufgetragen. Durch die teilweise relativ große Streuung der Standzeiten der einzelnen verspannten Lochzugproben wurde jeweils die minimale Standzeit von Proben mit gleichem Wasserstoffgehalt und Verspannungsniveau als Bewertungskriterium herangezogen. Die jeweiligen minimalen Standzeiten pro Werkstoff für unterschiedliche Wasserstoffgehalte bzw. Belastungsniveaus wurden über eine Linie im Diagramm miteinander verbunden.

Es konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Stähle trotz ähnlicher Festigkeitsniveaus unterschiedliches Verhalten hinsichtlich Wasserstoff induzierter verzögerter Rissbildung aufweisen. Vergleicht man Proben desselben Werkstoffes nach Verspannung bei unterschiedlichen Belastungsniveaus, so erkennt man einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt, Verspannungsniveau und Dauer bis zur Risseinleitung. Je höher die Belastung, desto weniger Wasserstoff ist notwendig um ein Versagen zu verursachen. Beim Vergleich unterschiedlicher Werkstoffe bei gleichem Verspannungsniveau (jeweils 80, 90 und 100% von $R_{p0,2}$) zeigen sich durchgängig Unterschiede der einzelnen Werkstoffe hinsichtlich des Versprödungsverhaltens. Der Dualphasenstahl HC900X zeigt im Vergleich zum HC950C und HD900MS die kürzesten Standzeiten bei vergleichbaren Wasserstoffgehalten. Obwohl der HC900X mit $R_{p0,2} = 1017$ MPa die geringste Dehngrenze der geprüften Stahlgüten aufweist, zeigt dieser Werkstoff die geringste Zeitstandsfestigkeit, wohingegen der

HD900MS mit einer Dehngrenze von $R_{p0,2} = 1040$ MPa im Vergleich die höchsten Zeitstandsfestigkeiten in den jeweils geprüften Verspannungsniveaus aufweist. Im deutlichen Gegensatz zur quasi-statischen Zugprüfung stehen im Übrigen die Ergebnisse des HC500T, der bei keiner der untersuchten Beladungs- und Verspannungsniveaus ein Versagen aufgezeigt hat.

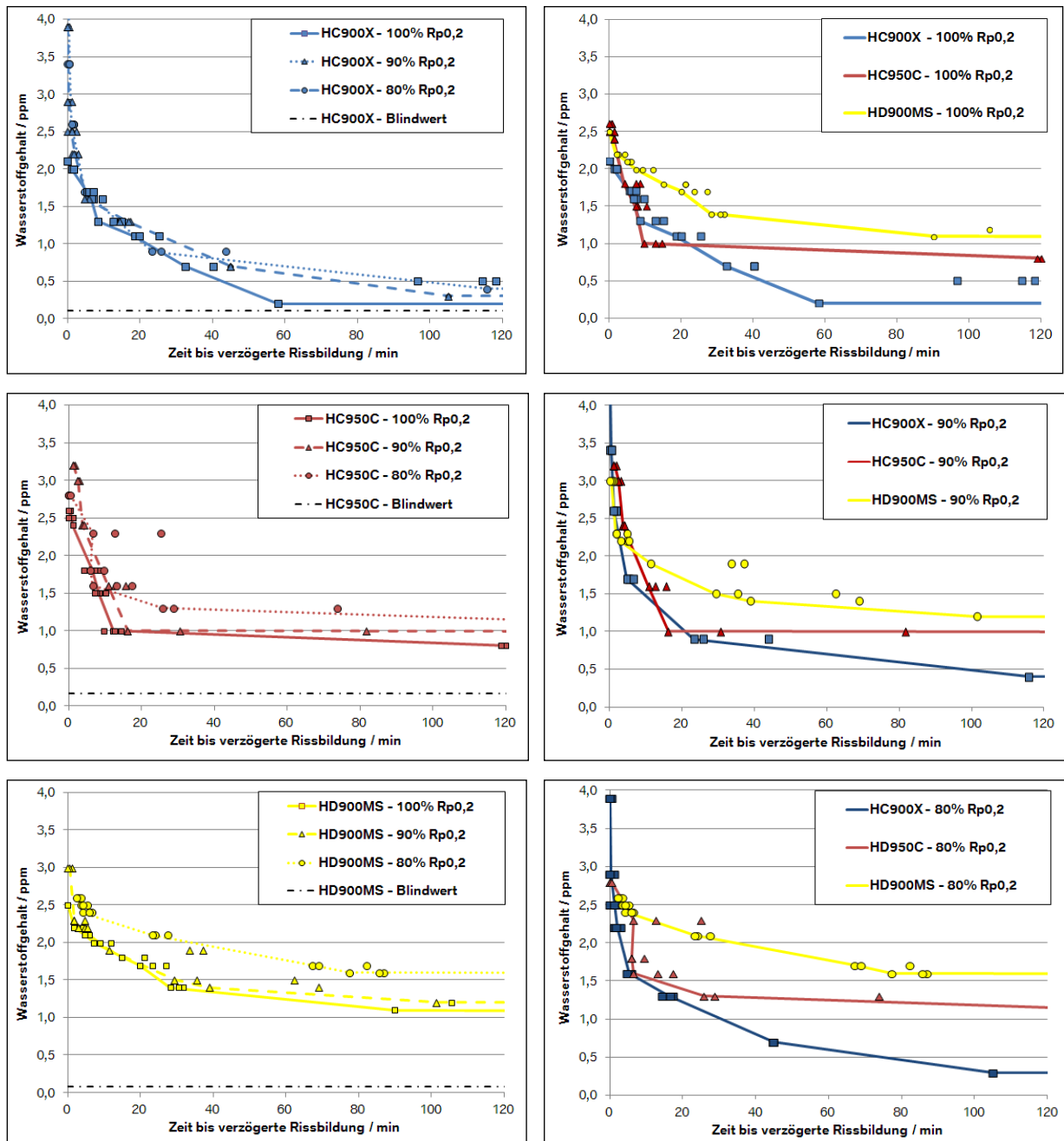


Abb. 65: Darstellung der Wasserstoff induzierten verzögerten Rissbildung in Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes, des Werkstoffes und des Verspannungsniveaus [76].

Werden die Ergebnisse der statischen Verspannungsversuche aus Abb. 65 den Härtemessungen gegenüber gestellt so fällt auf, dass der HD900MS mit der größten Beeinflussung der Festigkeit im Bereich der Stanzkante, die geringste Neigung zur Wasserstoff induzierten verzögerten Rissbildung bei vergleichbaren Wasserstoffgehalten zeigt. Offensichtlich wirkt sich eine lokale Erhöhung der Versetzungsdichte im Bereich der Stanzkante nicht negativ, sondern eher positiv auf das Verhalten hinsichtlich verzögerter Rissbildung aus. Dies kann durch eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit in den verformten Bereichen herrühren. Beachtet man den Einfluss des Gefüges, so ist es auch denkbar, dass beim Dualphasenstahl der Stanzprozess nicht hauptsächlich zu einer plastischen Verformung, also Versetzungsenstehung bzw. -bewegung, führt, sondern zu lokalen Spannungskonzentrationen bis hin zu Materialtrennungen an der Grenzfläche zwischen Martensitinseln und Ferritmatrix. Diese Stellen können zu einem späteren Zeitpunkt bevorzugte Senken für die Wasserstoffatome darstellen und somit gemäß der Adsorptionstheorie nach Petch zur verzögerten Rissbildung führen. Klar wird durch diese Versuche auf jeden Fall, dass die Schnittkantenbeschaffenheit einen wesentlichen Einfluss auf die Neigung zur Wasserstoffversprödung darstellt und dass diesem Punkt in zukünftigen Untersuchungen weiter Beachtung geschenkt werden muss. Dieses Fazit ist auch daher von zentraler Bedeutung, da Vergleichsproben mit gefrästen Kanten und mit gleicher bzw. mit deutlich höheren Wasserstoffgehalten keine Wasserstoffbrüche zeigten.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die aufgetragenen Wasserstoffgehalte in den Diagrammen von Abb. 65 jeweils der Wasserstoffgehalt zum Zeitpunkt der Lastaufbringung war. Die Werte wurden anhand von Messungen an Referenzmaterial, welches parallel beladen wurde, ermittelt. Der Wasserstoffgehalt beim Versagen der jeweiligen Lochzugproben konnte aus logistischen Gründen nicht direkt über die Wasserstoffanalytik bestimmt werden. Diese konnten aber über Simulation der Wasserstoffdiffusion analytisch ermittelt werden. In Tab. 14 ist eine Übersicht über die Wasserstoffverteilung in einer kathodisch beladenen Probe dargestellt. In Abb. 67 ist exemplarisch die Wasserstoffkonzentration nach dem Ende einer 10minütigen Beladung und darüber hinaus in Abhängigkeit vom Abstand von der Probenoberfläche dargestellt. Die Berechnungen der Wasserstoffdiffusion und der daraus resultierenden Konzentrationen erfolgte, wie in Kapitel 4.3.5 beschrieben, mittels Abaqus. Als Basis diente hierzu das standardmäßig in Abaqus implementierte Modell zur Berechnung der Festkörperdiffusion.

Für den Diffusionskoeffizient wurde für alle Werkstoffe jeweils $D_{\text{eff}} = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ zugrunde gelegt. Die Ergebnisse der Permeationsmessungen (siehe Kapitel 5.2.2) haben gezeigt, dass sich unabhängig von der Stahlgüte der Diffusionskoeffizient nach einer plastischen Verformung

auf $D_{\text{eff}} = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ändert. Durch die FEM Berechnung wurde zudem gezeigt, dass bei einer nominellen Belastung im Querschnitt der Lochzugprobe von 80%, 90% und 100% $R_{p0,2}$ die Verformung an der höchstbelasteten Stelle etwa der Verformung wie der in den Permeationsversuchen verformten Proben entspricht.

Tab. 14: Diffusionsberechnung nach 10 Minuten kathodischer Beladung und statischer Verspannung
 $\sigma_{\text{nenn}} = 100 \% R_{p0,2}$; Schnitt A-A.

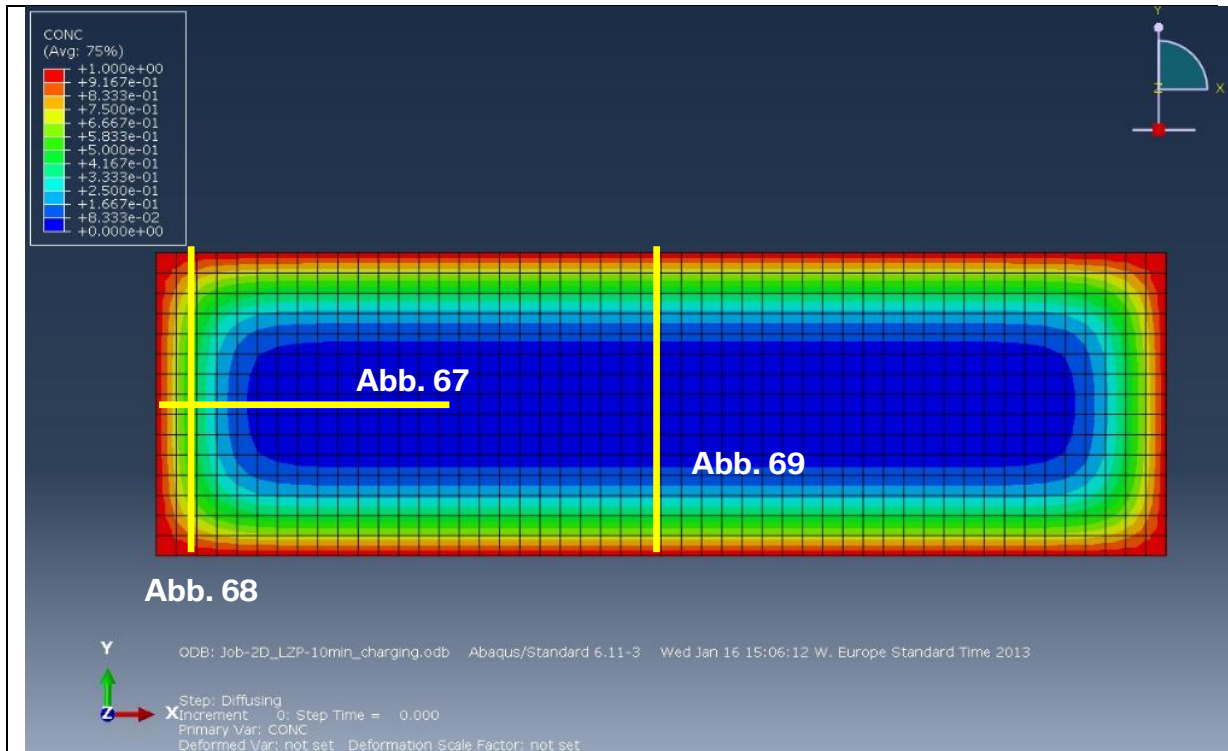


Abb. 66: Wasserstoffkonzentration nach 10 minütiger Beladung

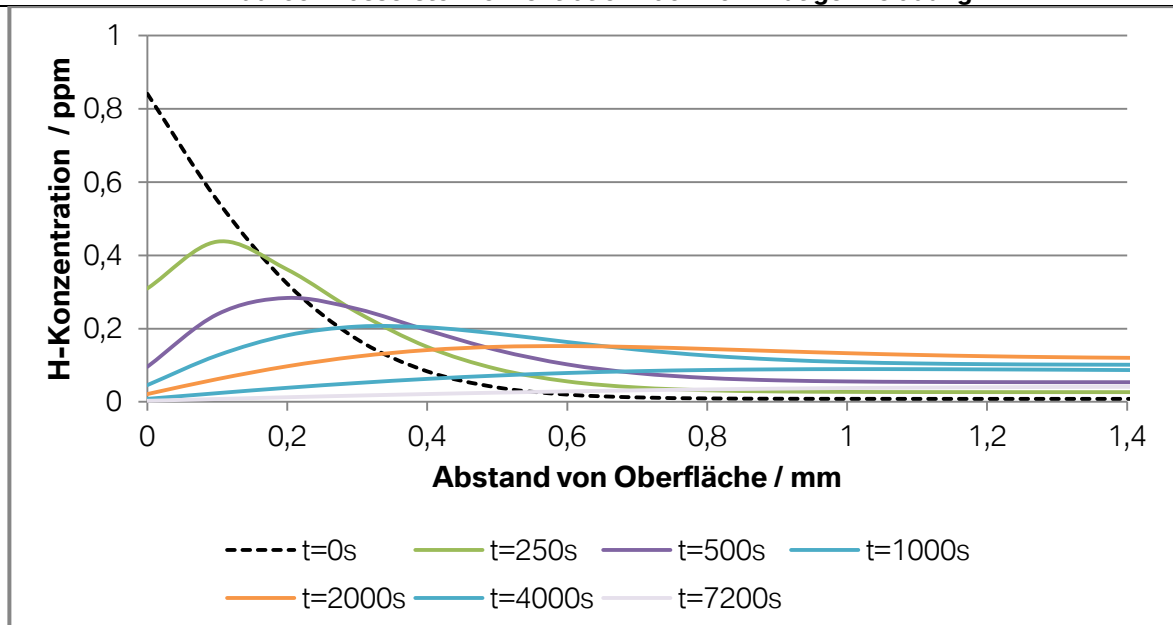


Abb. 67: Wasserstoffkonzentration in einer Probe nach 10 minütiger Beladung (t=0) und nach definierten Zeitabständen nach Beendigung der Beladung.

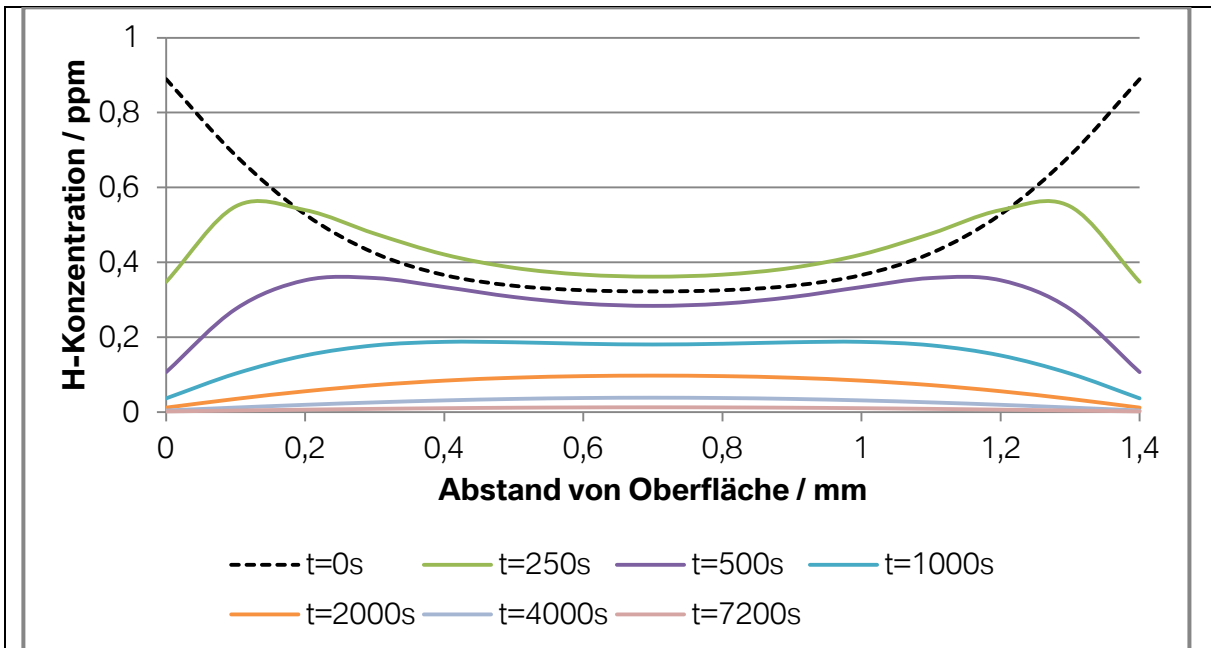


Abb. 68: Y-Schnitt bei 0,25mm von der Stanzkante entfernt. Wasserstoffkonzentration nach 10 minütiger Beladung (t=0) nach definierten Zeitabständen nach Beendigung der Beladung.

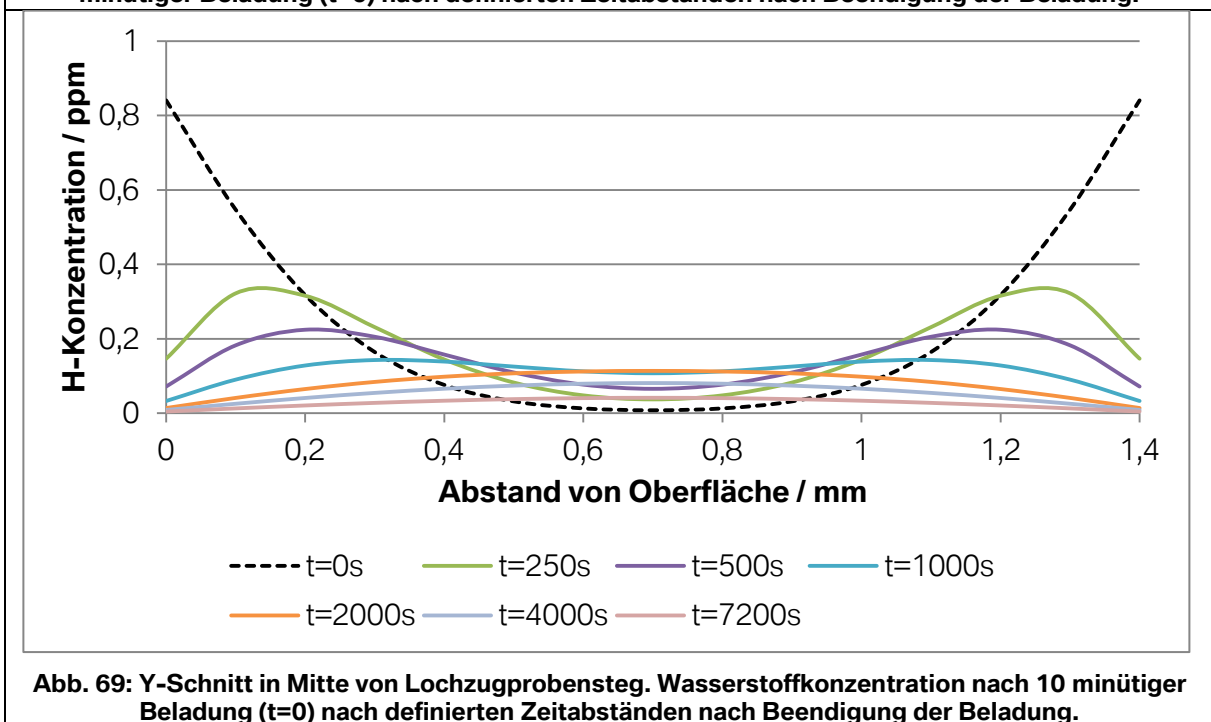


Abb. 69: Y-Schnitt in Mitte von Lochzugprobensteg. Wasserstoffkonzentration nach 10 minütiger Beladung (t=0) nach definierten Zeitabständen nach Beendigung der Beladung.

Die Simulation der Wasserstoffbeladung erfolgte wie in Kapitel 5.2.2 nach der Formel $C(x,t)=(C_L-C_0)\left\{1-\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\}+C_0$ [74], mit den gleichen Randbedingung unter der Annahme einer zeitlich konstanten Oberflächenaktivität des Wasserstoffprotons. Die Kinetik der Wasserstoffaufnahme wurde folglich als konstant über die Beladungsdauer angenommen.

Aus den FEM Berechnungen zur Wasserstoffdiffusion im verspannten Zustand wird aus den Abbildungen der Einfluss der Verspannung erkenntlich. Der Vergleich von Abb. 67 und Abb. 69

zeigt den Einfluss der Spannungskonzentration im Bereich des mittigen Lochs der Lochzugprobe auf die Wasserstoffverteilung auf. Werden gleiche Zeiträume verglichen, so ist die Wasserstoffkonzentration in Abb. 67 höher als in Abb. 69. In Abb. 68 ist zudem die Addition der Wasserstoffkonzentration im Eckbereich der Probe zu sehen, da bei der Beladung die Wasserstoffatome von beiden Seiten erfolgt, ist auch eine dementsprechende Erhöhung der Wasserstoffkonzentration nach Diffusion ins Probeninnere erkenntlich.

Durch Untersuchung der gebrochenen Proben am Rasterelektronenmikroskop wurde versucht eine Korrelation herzustellen zwischen den plastisch bzw. elastisch verformten Bereichen, der errechneten Wasserstoffkonzentration und den Orten an denen Versagen durch Wasserstoffversprödung nachgewiesen werden konnte. Abb. 70 zeigt exemplarisch ein Bruchbild eines HD900MS nach Beladung mit 1,2ppm Wasserstoff und anschließender Verspannung mit $\sigma_{\text{nenn}} = 100\% R_{p0,2}$. Bereich A zeigt eine dreiecksförmige Bruchfläche mit deutlichen Anzeichen für Spaltbruch. Zudem ist auch noch die Verformung durch das Stanzen der Proben deutlich zu sehen. Aufgrund der Bruchfläche kann geschlossen werden, dass hier Wasserstoff induzierte, verzögerte Rissbildung stattgefunden hat. Der Bereich B zeigt einen Mischbruch aus duktilen Brüchen und Spaltbruchflächen. Durch den verringerten Probenquerschnitt aufgrund der stattgefundenen Anrissbildung, kann der verbliebene Probenquerschnitt die Belastung nicht mehr übertragen und versagt durch einen duktilen Restbruch (Bereich C). Der Bereich D zeigt den Randbereich der Probe der überwiegend duktile Bruchanteile aufweist.

Gemäß den FEM Berechnungen sollte sich im Bereich A ein plastischer Bereich ausbilden, der aber durch die Festigkeitssteigerung durch den Stanzprozess verhindert wird. Die weiteren Stahlgüten weisen ein ähnliches Bruchbild auf, wobei bei allen Stählen mit größer werdendem Wasserstoffgehalt die spröden Bruchanteile direkt proportional zunehmen. Durch die relativ kurze Beladung der Lochzugproben von nur zehn Minuten zeigt sich ein steiler Abfall der Konzentration zur Probenmitte hin. Daher liegt Wasserstoff innerhalb einer Lochzugprobe welche nach der 10minütigen Beladung verspannt wurde nicht homogen verteilt in der Probe vor.

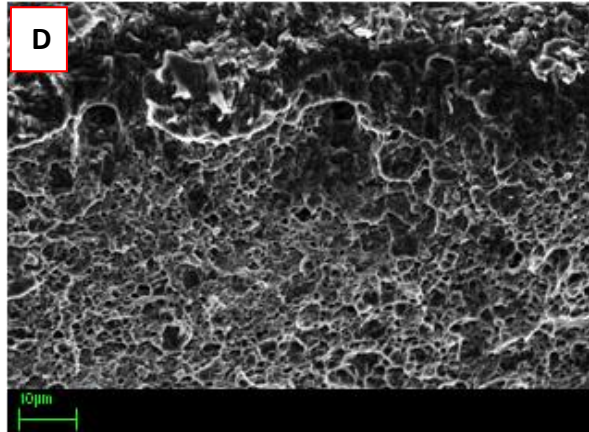
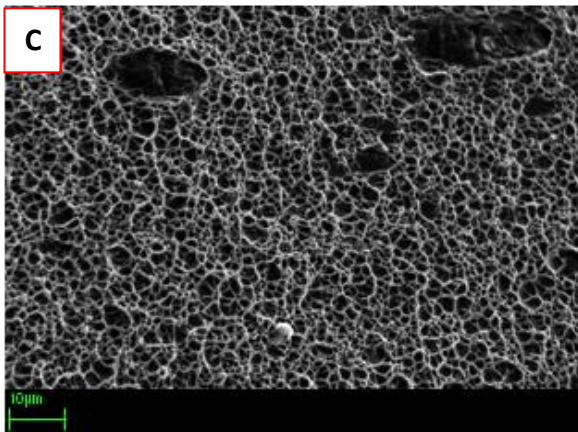
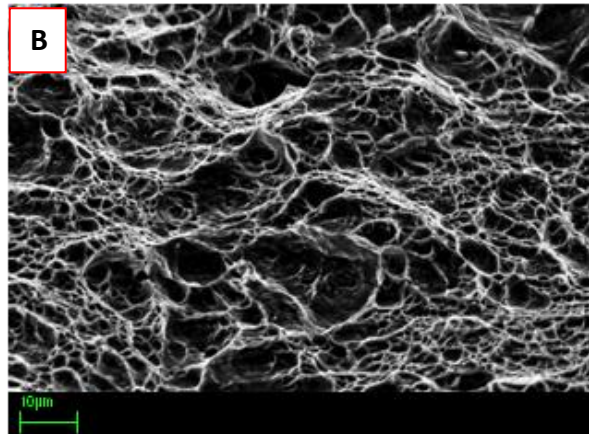
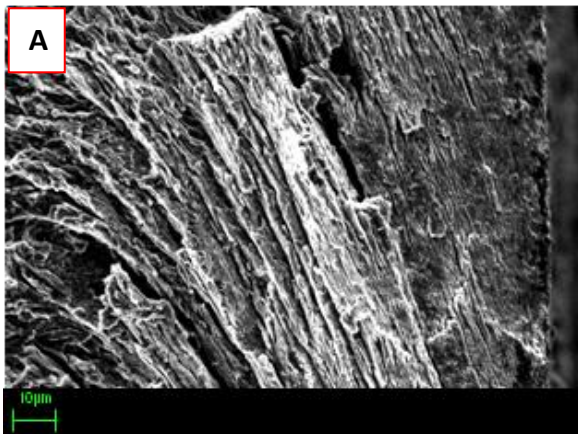
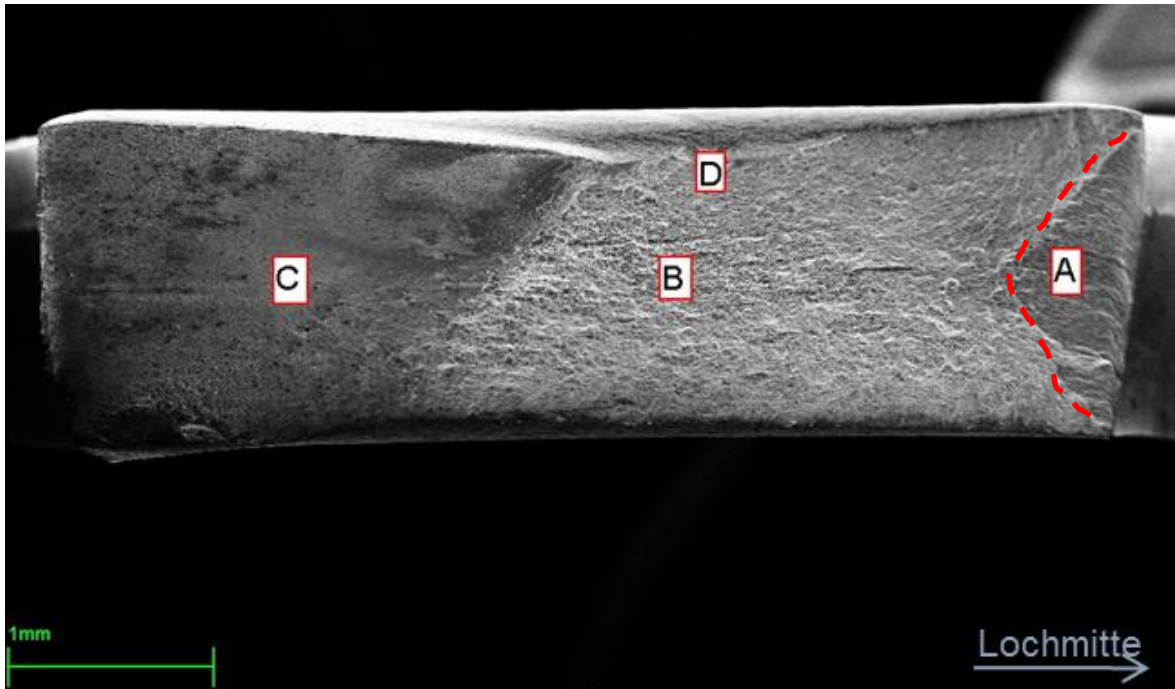


Abb. 70: Fraktographie, HD900MS verspannt mit 100% $R_{p0,2}$ nach Beladung mit 1,2ppm Wasserstoff, Riss nach 90min.

REM Untersuchungen konnten bestätigen, dass der Startpunkt der verzögerten Rissbildung zumeist an der höchstbeanspruchten Stelle in der Nähe der Stanzkante des mittleren Loches der Lochzugprobe befand. Dies war umso wahrscheinlicher je geringer die Belastung im statischen Zugversuch war. Bei Proben die mit einer nominellen Spannung im Querschnitt von 100% $R_{p0,2}$ verspannt wurden, zeigte sich zudem, dass bei einer geringfügigen Überdehnung die Proben nicht mehr im Kerbgrund gerissen sind, sondern auch an der gegenüberliegenden Stanzkante. Alle Proben mit einem Rissausgang von der Außenkante der Lochzugprobe zeigten eine typische Plastifizierung in der Nähe des mittigen Lochs wie in Abb. 71 dargestellt. Der Bereich A stellt den Wasserstoff induzierten Sprödbruch dar und der Bereich B die Umgebung um das gestanzte Loch der Lochzugprobe. Deutlich ist die plastische Verformung in diesem Bereich ausgedrückt durch die Verringerung der Querschnittsfläche zu sehen, wobei die Stanzkante einen gewissen Widerstand gegenüber der Verformung zeigt.

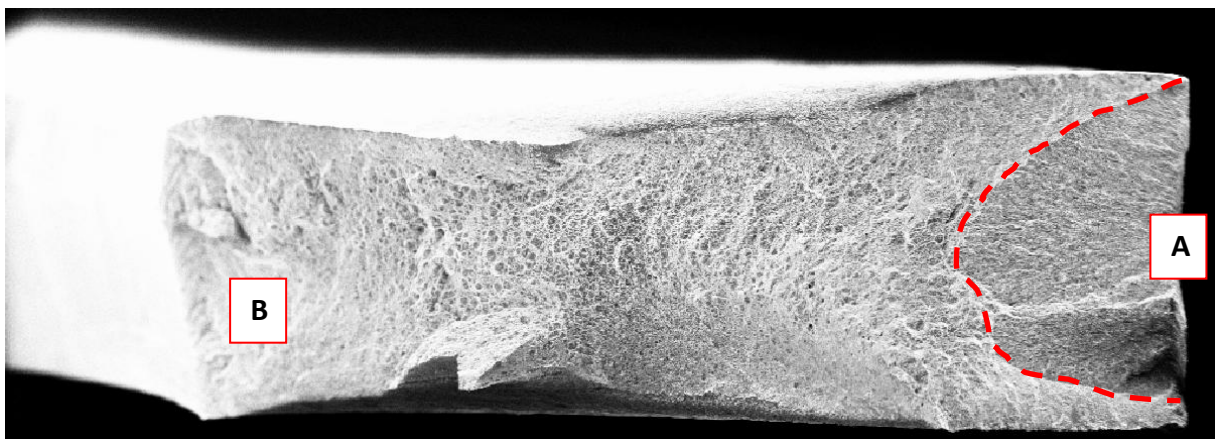


Abb. 71: HD900MS, beladen mit 2 ppm und verspannt bei 100% $R_{p0,2}$, Bruch nach 4,8 Minuten. Brucheinleitung von der Außenkante der Lochzugprobe (Bereich A).

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann daher geschlossen werden, dass eine plastische Verformung und daher auch Verfestigung des Materials zu einer Verringerung der Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung führt. Wesentlich ist demnach das Vorhandensein von elastischen Spannungen, die im Bereich der Dehngrenze des Materials liegen, aber eben nicht darüber. Dieser Sachverhalt gibt auch Aufschluss über die Mechanismen der Wasserstoffversprödung. Da das Versagen nicht bei der Vorformung des Werkstoffs eintritt, wie beispielsweise in Analogie zu den quasi-statischen Versuchen unter Druckwasserstoff, folgt vermutlich das Versagensmodell nicht der HELP Theorie sondern dem HEDE Mechanismus wie von Oriani und Troiano postuliert und in Kapitel 3.4.2 beschrieben.

5.4. Prüfmethodeentwicklung

5.4.1. Napf-in-Napf Prüfung

Wie schon in Kapitel 4.6 erwähnt, stand zu Beginn der Arbeiten rund um die Prüfmethodeentwicklung der Napf-in-Napf Versuch im Zentrum der Diskussionen. Durch die Verbindung ineinander verschobener Näpfe mit unterschiedlichen Durchmessern, die zuvor bis an das Grenzziehverhältnis tiefgezogen wurden, sollte eine Betrachtung unter verschärften Bedingungen möglich werden. Als Bewertungskriterium sollte eine mindestens ertragbare Standzeit bzw. der Vergleich zu einem Referenzwerkstoff dienen. Hauptkritikpunkt war, dass durch die Vielzahl an Einflussfaktoren das Ergebnis der Prüfung nicht eindeutig interpretierbar sei. Im Rahmen eines VDA-VDEh Ringversuchs [77] wurde versucht dieser Argumentation nachzukommen und den Einfluss der Geräte zur Herstellung der Proben, aber auch den menschlichen Einfluss bei der Beurteilung und schlussendlich Interpretation der Ergebnisse durch den Mitarbeiter zu beschreiben. Bei einem unabhängigen Institut (IFU - Universität Stuttgart) wurden jeweils die Innennäpfe für den Ringversuch gefertigt. Die Innennäpfe wurden aus einem HC340LA +ZE ($t=2,0$ mm) gefertigt und bis zu einem Ziehverhältnis $\beta = 2,0$ umgeformt. Alle Außennäpfe wurden bei Teilnehmer B gefertigt. Eine Übersicht der berücksichtigten Werkstoffe kann Tab. 15 entnommen werden.

Tab. 15: Übersicht der untersuchten Werkstoffe für den Ringversuch zur Klärung des Einflusses der Geräte zur Probenherstellung und des Beurteilers [77].

Werkstoff	Dicke t in mm	Ziehverhältnis β
HD900MS +ZE	1,5	1,7
HC900X +ZE	1,5	1,9
HC700T +ZE	1,5	1,9
HC600X +ZE	1,6	1,9
HC340LA +ZE	1,5	1,9

Die Schweißungen wurden nach SEP1220-2 für höchstfeste Stähle mit einer Dicke $t = 1,5$ mm durchgeführt. Direkt nach dem Schweißen und nach einer Wartezeit von 4 Wochen (Lagerung der Näpfe bei Raumtemperatur und Luft) wurden die Näpfe hinsichtlich Rissbildung am jeweiligen Schweißpunkt untersucht. Die Bewertung der Risse wurde bei zwei Firmen durchgeführt und danach verglichen.

Es konnte gezeigt werden, dass zwischen den beiden Teilnehmern im Ringversuch die von Rissen betroffenen Schweißpunkte direkt nach dem Schweißen und nach 4 Wochen Wartezeit nicht vergleichbar sind. In Abb. 72 sind die Ergebnisse dieses Vergleichs graphisch dargestellt. Nach 4 Wochen Lagerung wurden in beiden Häusern um bis zu 16 % mehr Risse dokumentiert.

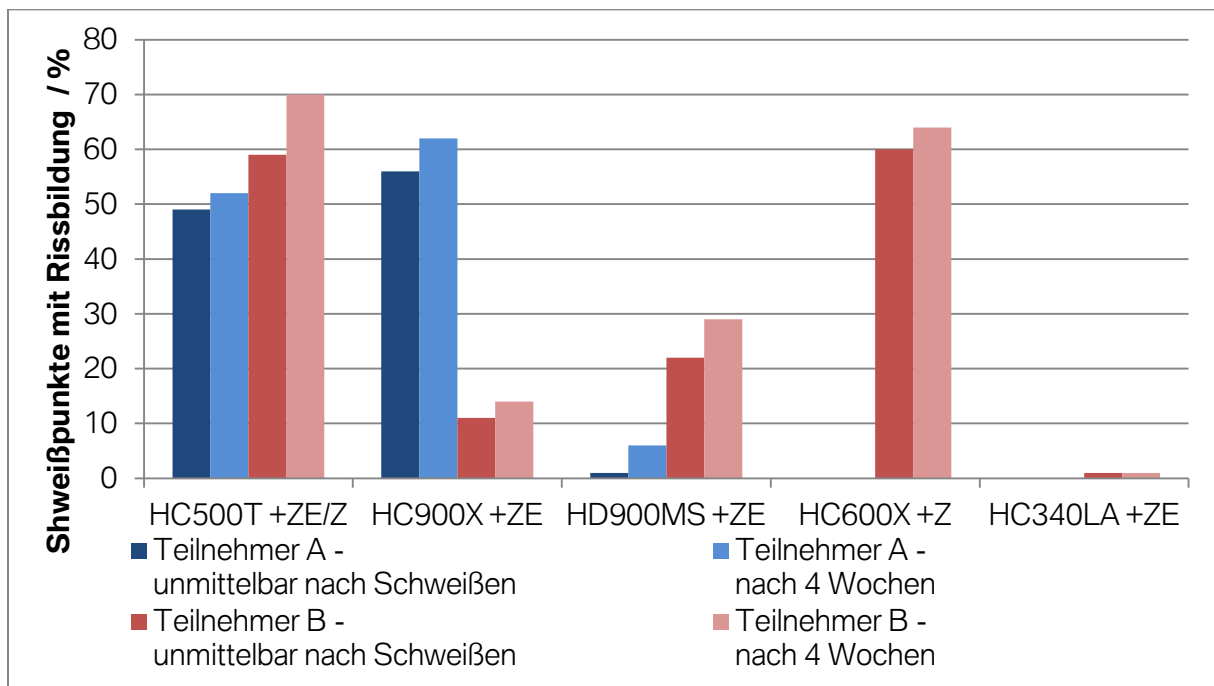
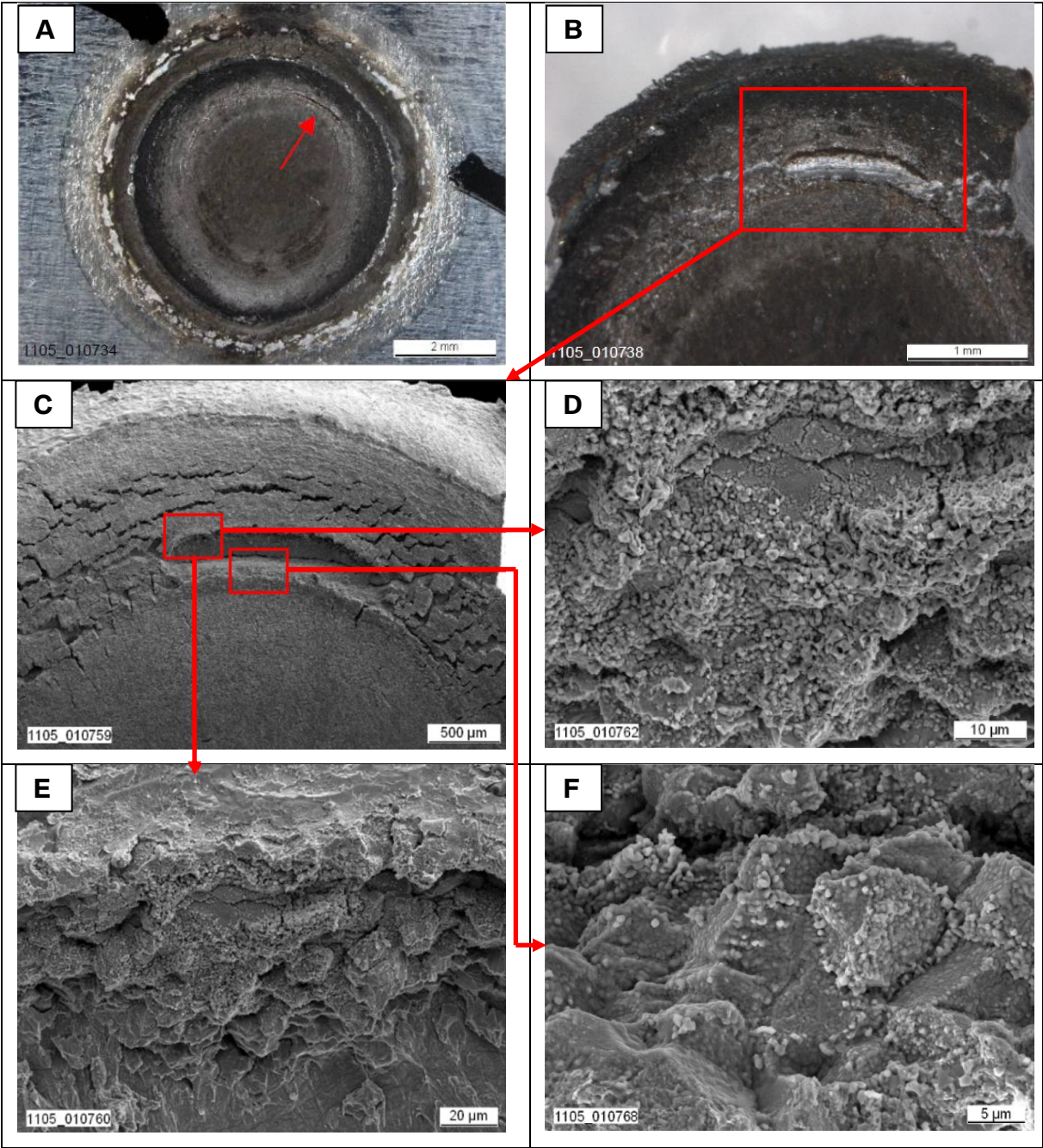


Abb. 72: Übersicht der Ergebnisse zur Bewertung der Risse direkt nach dem Schweißprozess auf der Schweißlinse und nach 4 Wochen Lagerung an Luft. Die angeführten Stahlgüten sind jeweils die Außennäpfe. Als Innennapf wurde stets ein HC340LA +ZE, 2mm verwendet. [78]

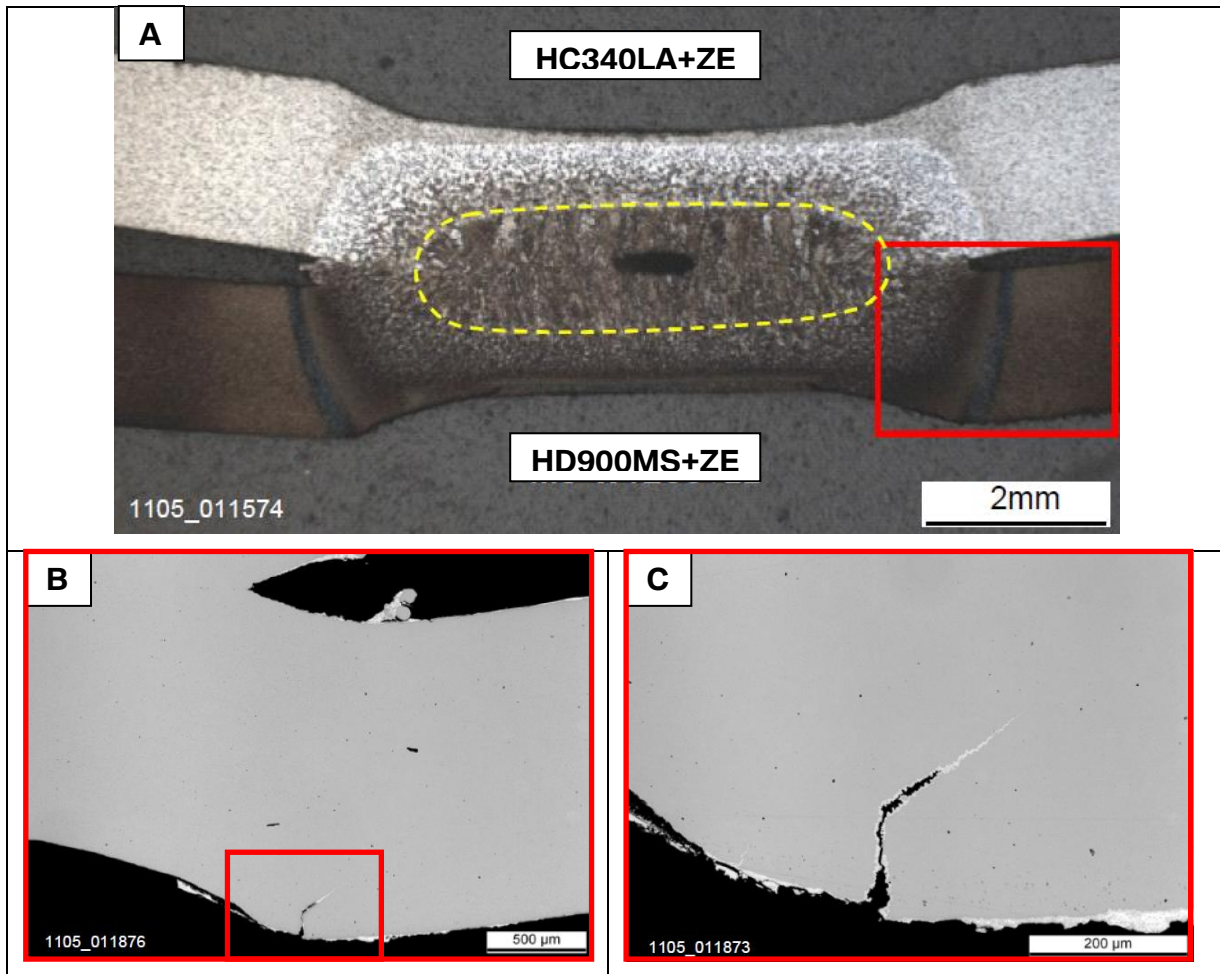
Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass der Grund für die zusätzlichen Risse am Schweißpunkt nicht auf Wasserstoff, sondern auf Lottrissigkeit zurückzuführen ist. Ergebnisse hierzu sind aus Tab. 16 zu entnehmen. In Bild A und B ist ein nachträglich aufgetretener Riss dokumentiert. Dieser Riss trat bei einer Napf-in-Napf Probe auf, deren Außennapf aus HD900MS +ZE gefertigt wurde. Die Probe wurde zur genaueren Beurteilung des Schadensbildes auch noch im REM untersucht. Ergebnisse hierzu sind in den Bildern C bis D dargestellt. Auf der Oberfläche des interkristallinen Bruchbildes wurden mittels EDX Analyse Reste von Zn und Cu, wie sie für Lottrissigkeit typisch sind, detektiert. Zn stammt aus der Beschichtung und Cu vermutlich von den Schweißelektroden. Auch die weiteren im Napf-in-Napf Versuch untersuchten Werkstoffe zeigten das gleiche Schädigungsbild.

Tab. 16: Bild A: Ein nach 4 Wochen zusätzlich detektiierter Riss; Bild B: Detail von Bild A; Bild C: Bereich im Bild B nach weiterem Öffnen des Risses. Bild D bis F: Detail von Bild C wie eingezeichnet. [78]



In Tab. 17 ist ergänzend die Schliffaufnahme einer Schweißpunktes aus einer Napf-in-Napf Probe dargestellt. Deutlich ist der Lotriss zu sehen der bis zur Risssspitze mit Zink belegt ist.

Tab. 17: Schliffaufnahmen eines Schweißpunkts einer Napf-in-Napf Probe. Innennapf HC340LA +ZE, Außennapf HD900MS. Bild A: Übersichtsaufnahme; Bild B: Detail von Bild A, Lottrissigkeit am Außennapf; Bild C: Detail von Bild B. [78]

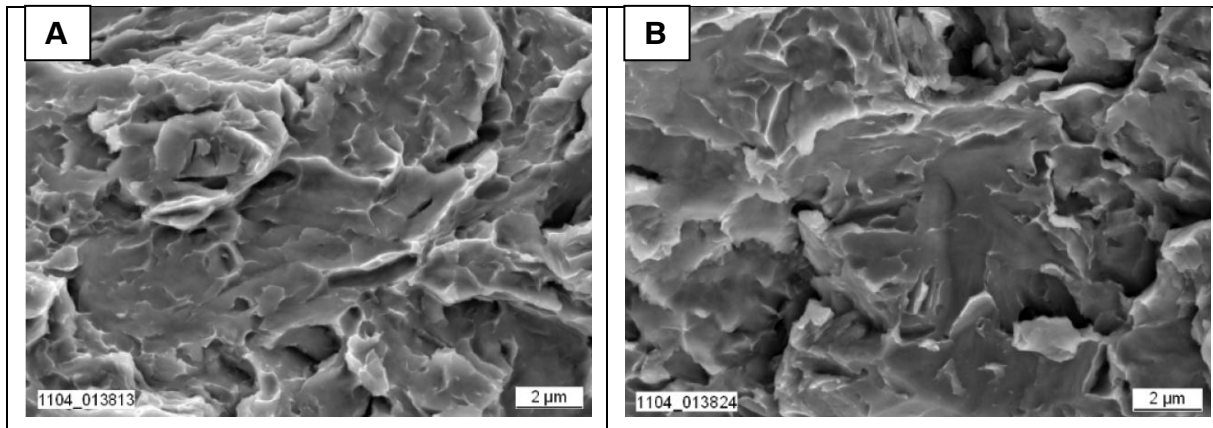


Eine parallele Prüfserie wurde nach der zweiten Beurteilung der Schweißpunkte in Wasser und 5%iger NaCl Lösung gelagert. Die Zeit bis zum Auftreten von Rissen innerhalb der 4 Wochen wurden dokumentiert. Zum Vergleich wurden auch nicht verschweißte Nöpfe ausgelagert und ausgewertet. Es zeigte sich, dass die nicht verschweißten Nöpfe in kürzeren Zeiträumen (innerhalb der ersten 24 Stunden) und in höherer Anzahl Risse ausbildeten. Die Rissinitiation erfolgte in allen Fällen vom Napfrand. Die Napf-in-Napf Probe zeigte vor allem Risse im Bereich zwischen dem neunten und zehnten Schweißpunkt, also denjenigen Bereich in dem die größte Eigenspannung anzunehmen ist. Nöpfe aus dem Material HC500T +ZE zeigten unter allen Bedingungen keine Risse.

In Tab. 18 sind beispielhaft die Bruchflächen zweier Nöpfe aus einem HD900MS +ZE und einem HC900X +ZE dargestellt. Das Bruchbild zeigt einen transkristallinen Bruch mit duktilen Ausziehungen („Krähenfüßen“) wie sie für Wasserstoff induzierte Rissbildung oft beobachtet

wird. Näpfe die in Wasser oder in 5%iger NaCl Lösung ausgelagert wurden zeigten das gleiche Schädigungsbild und konnten fraktografisch nicht unterschieden werden.

Tab. 18: Bruchflächen von Rissen von Näpfen nach Auslagerung in 5%iger NaCl Lösung. Bild A: HD900MS +ZE; Bild B: HC900X +ZE. [78]



Zur Bewertung der Wasserstoffaufnahme durch die Prozesse der Lackiererei wurde ein Teil der Näpfe und Napf-in-Napf Proben serienmäßig bei BMW KTL beschichtet. Keine der beschichteten Probenkörper wies danach Risse auf.

Untersuchungen anhand der Napf-in-Napf-Probe haben aber gezeigt, dass durch die Vielzahl von Parametern die für die Fertigung der Probe erforderlich sind, keine vernünftige Vergleichsbasis erarbeitet werden konnte, um einen Werkstoff per se als kritisch auf Wasserstoffversprödung beurteilen zu können. Ringversuche innerhalb des VDA-VDEh [77] mit der Absicht den Einfluss der Schweißparameter (Napffertigung zentral, aber Schweißen der Näpfe in unterschiedlichen Häusern) und der Interpretationsmöglichkeit in der Auswertung zu bestimmen haben bestätigt, dass dieser Versuch für eine vergleichende Beurteilung nicht tauglich ist. Je nach verwendeter Schweißapparatur und Erfahrungsgrad der Begutachter wurden unterschiedliche Ergebnisse erreicht. Ein weiteres Ausschlusskriterium weswegen der Napf-in-Napf-Test innerhalb der VDA Arbeitsgruppe „Wasserstoff induzierte Rissbildung“ nicht weiter verfolgt wurde war, dass es durch die gewählte Probengeometrie nicht möglich war, das Versagen beim Napf-in-Napf-Test eindeutig auf den Einfluss von Wasserstoff zurückzuführen. Da durch das Schweißen ohnehin eine Gefügebildung stattfindet, ist der Einfluss einer eventuellen vorangegangenen Verformung (Einfluss der Versetzungsdichte auf die Wasserstofflöslichkeit) auf eine eventuelle stattfindende verzögerte Rissbildung als vernachlässigbar anzusehen. Als Konsequenz wurde die getrennte Betrachtung der Umformung und des Schweißprozesses anhand unterschiedlicher Probengeometrien weiterverfolgt.

5.4.2. Napf Prüfung

In Tab. 19 ist eine Übersicht der im Napfversuch geprüften Werkstoffe zusammengefasst. Die Näpfe wurden jeweils zum Grenzziehverhältnis gezogen und danach nicht weiterbearbeitet.

Tab. 19: Übersicht der im Napfversuch geprüften Werkstoffe, deren Bezeichnung, Blechdicke und Ziehverhältnis.

Werkstoff	Blechdicke in mm	Ziehverhältnis
HC600X +ZF	1,0	1,9
HC700X +ZE	1,0	1,8
HC900X +ZE	1,5	1,8
HC900X +U	1,5	1,8
HC600C +ZE	1,0	2,1
HC800C +ZE	1,0	1,8
HC950C +ZE	1,5	1,8
HD900MS +ZE	1,7	1,8
HC500T +ZE	1,5	2,0
HC340LA +ZE	2,0	2,0

Die Näpfe wurden allesamt am IFU der Universität Stuttgart hergestellt. Nach der Herstellung wurden die Näpfe teils an Luft, teils in Leitungswasser und teils in 5%iger NaCl gelagert. Die Näpfe wurden täglich hinsichtlich aufgetretener Risse untersucht.

Zur Bewertung der Eigenspannungen in den tiefgezogenen Näpfen wurden röntgenographische Eigenspannungsmessungen bei der Volkswagen AG und der Opel AG durchgeführt. Die Messungen wurden in beiden Häusern an einem Gerät der Fa. Seifert, XRD 3000 durchgeführt. Es wurden jeweils zwei lineare Messbahnen an der Mantelfläche der Näpfe parallel zur Napfachse und 90° versetzt zueinander durchgeführt. Vor der Messung wurde partiell die Zinkschicht elektrolytisch entfernt. Die folgenden Abbildungen zeigen von den jeweils höchstfesten Stahlgüten der drei Stahlklassen (DP, CP und MP) die Ergebnisse der röntgenografischen Eigenspannungsmessungen. Startpunkt der Messung ($x=0$) war bei allen Näpfen in der Nähe des Napfbodens, dort wo der Radius in die Mantelfläche übergeht. Beim HC900X +ZE und dem HC950C +ZE wurde zudem auch repräsentativ eine Messung der Eigenspannung über die Blechdicke durchgeführt. Dabei wurde die Wanddicke mit einer gezielten Abtragung über Ätzen in 50 bzw. 100 μ m Schritten reduziert. Anhand dieser Technik

war es möglich eine Tiefeninformation bis 500µm, also annähernd bis zur Mitte des Bleches, zu erhalten. Bei weiterem Abtrag der Wanddicke trat ein Versagen des Napfes auf. Es konnte festgestellt werden, dass die Spannungen im Napf über die Mantelfläche und auch in die Tiefe nicht konstant sind. Die Axial- und Tangentialspannungen lagen zwischen -600 bis +600 MPa. Über die Blechdicke verdoppelt sich zudem stellenweise die Spannung im Vergleich zur Oberfläche. Zusätzlich wurden auch noch XRD Messungen am Synchrotron durchgeführt um den gemittelten Spannungswert über die gesamte Blechdicke zu erhalten. Die Messungen am Synchrotron konnten hierbei die Ergebnisse der XRD Messung bestätigen.

In Abb. 73 bis Abb. 75 sind die Eigenspannungsverläufe von tiefgezogenen Nöpfen an der Mantelfläche bzw. punktuell in die Tiefe dargestellt. Es zeigt sich über alle untersuchten Werkstoffe, dass die Tangentialeigenspannung entlang der Napfoberfläche tendenziell höher ist als die Axialeigenspannung. Die Tangentialeigenspannung liegt im Bereich von -100 bis über 500 MPa. Am Startpunkt der Messung beträgt die tangentielle Zugeigenspannung unabhängig vom Werkstoff etwa 200 MPa. Am Napfrand liegt bei allen Werkstoffen außer beim HD900MS +ZE die Spannung im Zugbereich. Auffallend ist, dass die Axialspannung durchgehend durch alle geprüften Nöpfe der unterschiedlichen Werkstoffe ein Minimum bei etwa ein Viertel der Napfhöhe durchläuft. Das Minimum liegt hierbei bei 0 MPa bzw. beim HD900MS +ZE auch darunter. Bei den Messungen, die 90° versetzt zu der ersten Messreihe durchgeführt wurden, zeigte sich, dass die Eigenspannungen in einem Streubereich von +/- 100 MPa voneinander abweichen. Diese Abweichung ist aber entweder homogen in den positiven bzw. negativen Bereich hin verschoben, je nachdem welche Messreihe als Ausgangsbasis herangezogen wird.

Beim HC900X +ZE und beim HC950C +ZE wurden exemplarisch die Spannungen in die Tiefe ermittelt. Durch abwechselnden elektrolytischen Abtrag mit darauffolgender XRD-Spannungsmessung wurde ein Tiefenprofil bis in eine Tiefe von 500µm ermittelt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die auftretenden Spannungen bis zu 1000 MPa erreichen können. Auch hier liegt die Tangentialeigenspannung tendenziell höher als die Axialeigenspannung. Es ist zu erwarten, dass die Eigenspannungen im weiteren Verlauf wieder an der Napfaußenseite in den Druckbereich wandern, da die Gesamtsumme der Spannungsverteilung über die Blechdicke im Gleichgewicht sein muss.

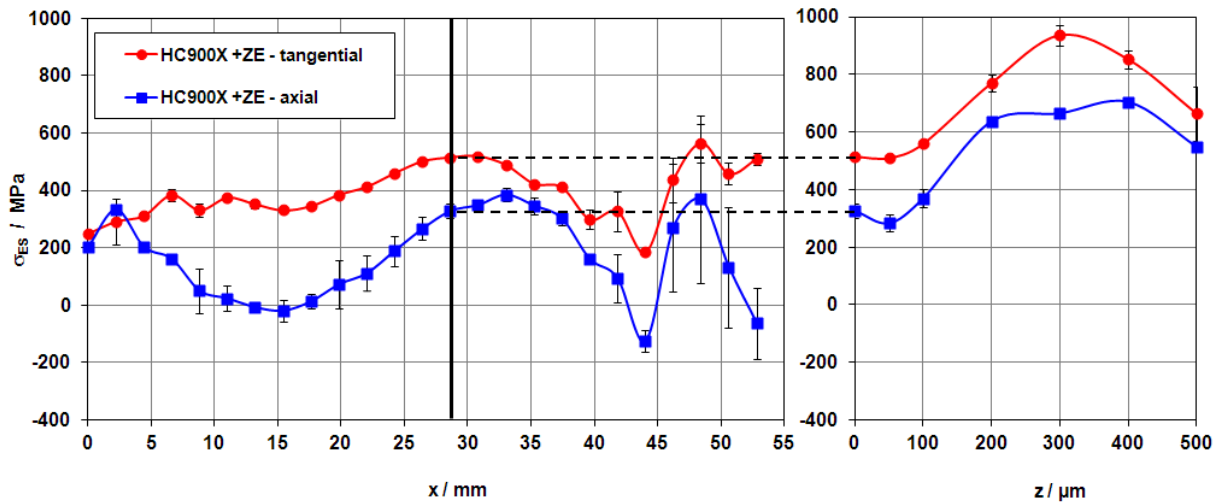


Abb. 73: HC900X +ZE: Eigenspannungsverlauf an der Blechoberfläche und in die Tiefe bei $x = 28\text{mm}$. [79]

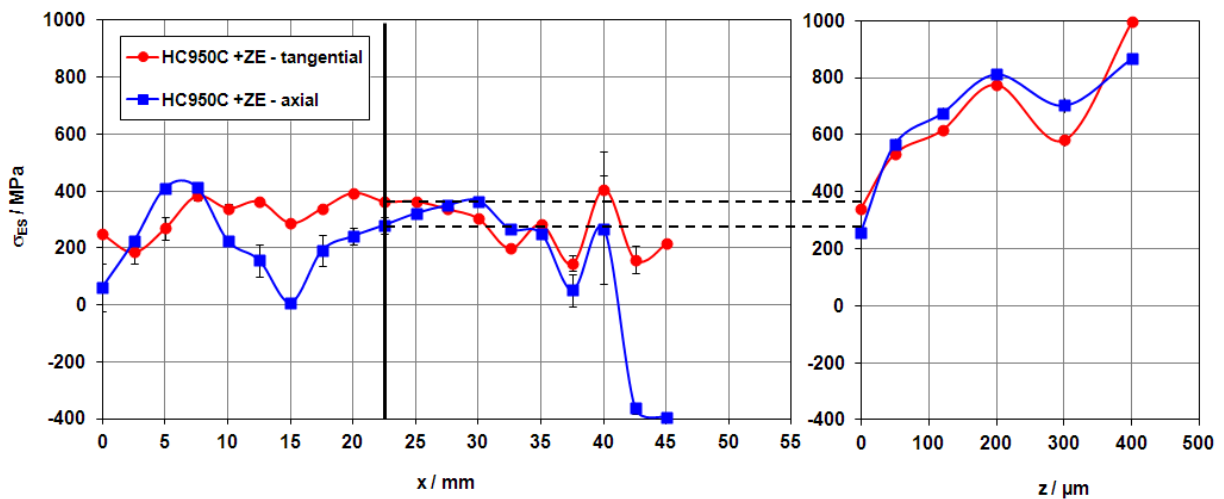


Abb. 74: HC950C +ZE: Eigenspannungsverlauf an der Blechoberfläche und in die Tiefe bei $x = 22,5\text{mm}$. [79]

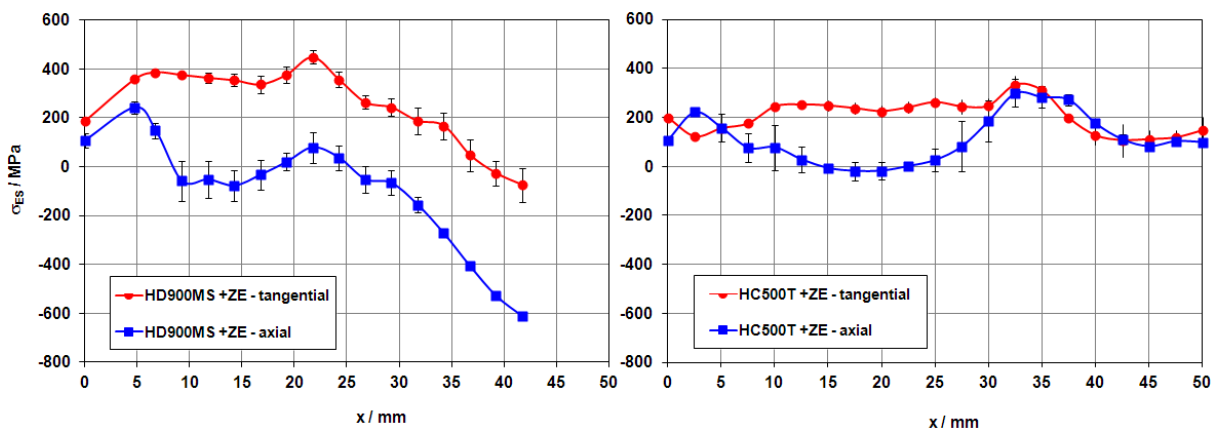


Abb. 75: HD900MS +ZE und HC500T +ZE: Eigenspannungsverlauf an der Blechoberfläche. [79]

In Tab. 20 sind die Ergebnisse der Auslagerungsversuche der tiefgezogenen Näpfe dargestellt. Die Auslagerung in Wasser und 5%iger NaCl Lösung erfolgte ohne Belüftung und bei einem pH-Wert von pH7. Die Näpfe wurden täglich hinsichtlich auftretender Risse kontrolliert. Der Beobachtungszeitraum betrug 45 Tage. Bei keinem der an Luft geprüften Näpfe trat im Beobachtungszeitraum ein Versagen ein. Anders bei den in Wasser ausgelagerten Näpfen, wo im Extremfall schon nach 5 Tagen (HC900X +U und HC950C +ZE) Risse detektiert wurden. Wurden die Näpfe in 5%iger NaCl Lösung ausgelagert verkürzte sich die Zeit bis zum Auftreten des ersten Risses teils wesentlich.

Das Versagen trat unabhängig vom Werkstoff, der Auslagerung oder des Tiefziehverhältnisses immer am Napfrand ausgehend ein. Es konnte bei keiner Probe eine Rissinitiierung ausgehend von der Probenmitte, also dort wo teilweise bei den XRD-Spannungsmessungen die höchsten Eigenspannungen auftraten, festgestellt werden.

Tab. 20: Übersicht der Ergebnisse der Napfprüfung. Die Näpfe wurden wie in der vorhergehenden Tabelle tiefgezogen und danach in Luft, Wasser und 5%iger NaCl Lösung ausgelagert. Pro Auslagerungsvariante wurden 5 bzw. 6 Proben untersucht. [80]

Werkstoff	Medium	Getestet/gerissen	Erster Riss in Tagen
HC600X +ZF	Luft	6/0	0
	H ₂ O	6/1	45
	5% NaCl	6/6	4
HC700X +ZE	Luft	6/0	0
	H ₂ O	6/2	45
	5% NaCl	6/6	10
HC900X +ZE	Luft	5/0	0
	H ₂ O	5/5	13
	5% NaCl	6/6	5
HC900X +U	Luft	5/0	0
	H ₂ O	6/6	5
	5% NaCl	6/6	5
HC600C +ZE	Luft	5/0	0
	H ₂ O	5/5	45
	5% NaCl	5/5	4
HC800C +ZE	Luft	6/0	0
	H ₂ O	6/2	45
	5% NaCl	6/6	10

HC950C +ZE	Luft	5/0	0
	H ₂ O	5/5	5
	5% NaCl	6/6	5
HD900MS +ZE	Luft	6/0	0
	H ₂ O	6/0	0
	5% NaCl	6/1	8
HC500T +ZE	Luft	7/0	0
	H ₂ O	5/1	45
	5% NaCl	5/5	4
HC340LA +ZE	Luft	8/0	0
	H ₂ O	6/0	0
	5% NaCl	6/0	0

In Tab. 21 sind exemplarisch die Bruchflächen von gerissenen Näpfen aus den Werkstoffen HC900X +ZE und HC950C +ZE dargestellt. Abb. 76 und Abb. 78 stellen jeweils die Bruchflächen direkt nach Eintreten der verzögerten Rissbildung dar. Zum Vergleich sind in Abb. 77 und Abb. 79 die jeweiligen Bruchflächen derselben Näpfe nach gewaltsamem Öffnen der Bruchoberfläche dargestellt. Deutlich sind die Unterschiede im Bruchbild zwischen Wasserstoff induzierten transkristallinen Spröbruch und des duktilen Wabenbruchs zu erkennen.

Tab. 21: Fraktographische Untersuchung mittels REM der Bruchflächen an tiefgezogenen und unter Einfluss von Wasserstoff gerissenen Näpfen [81].

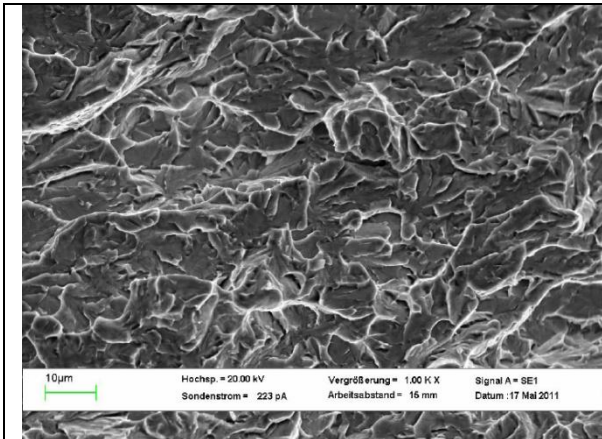


Abb. 76: HC950C +ZE - Spröbruchfläche

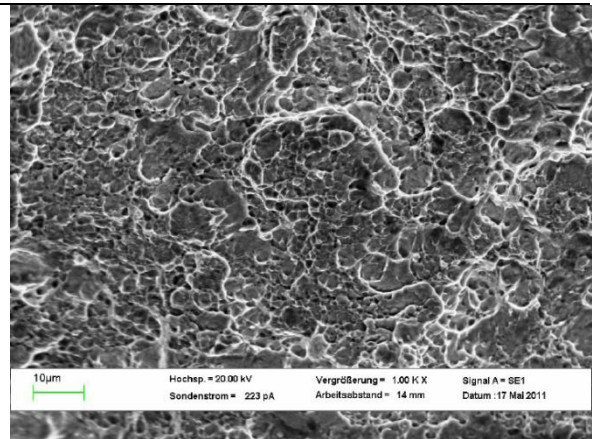


Abb. 77: HC950C +ZE - Duktiler Wabenbruch

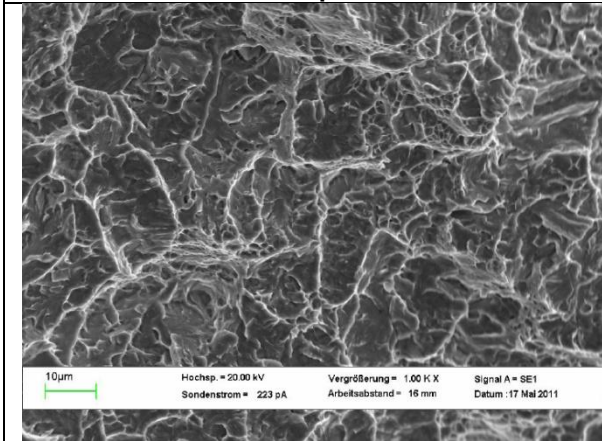


Abb. 78: HC900X +ZE - Spröbruchfläche

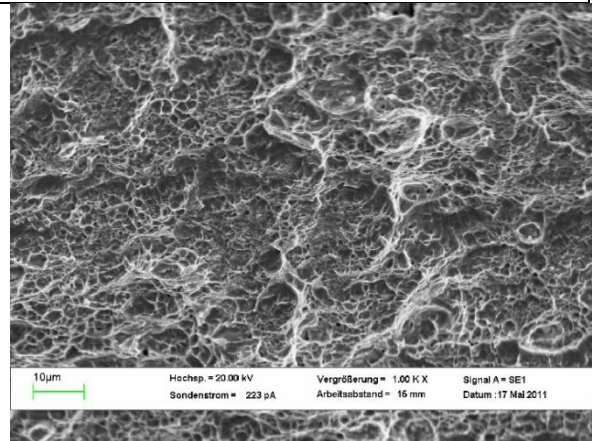


Abb. 79: HC900X +ZE - Duktiler Wabenbruch

Zur Betrachtung des Prozesseinflusses wurden auch Näpfe aus den unterschiedlichen Materialvarianten, die bis zum Grenzziehverhältnis tiefgezogen wurden, serienmäßig bei BMW KTL beschichtet und danach wie die unbeschichteten Näpfe in Luft, Wasser und 5%iger NaCl Lösung ausgelagert. Keiner der beschichteten Näpfe zeigte ein Versagen nach 4 Wochen Auslagerungsdauer. Nach diesem Zeitraum wurde der Versuch beendet.

Die Einzelergebnisse wie in Kapitel 5.4.2 beschrieben wurden mit dem Festigkeitsniveau, beschrieben durch die Dehngrenze $R_{p0,2}$, miteinander in Beziehung gesetzt. Durch diese Darstellung (vergleiche Abb. 80) wird klar, dass keine direkte Abhängigkeit der Festigkeit des Werkstoffes von der Standzeit in Napf-Versuch besteht.

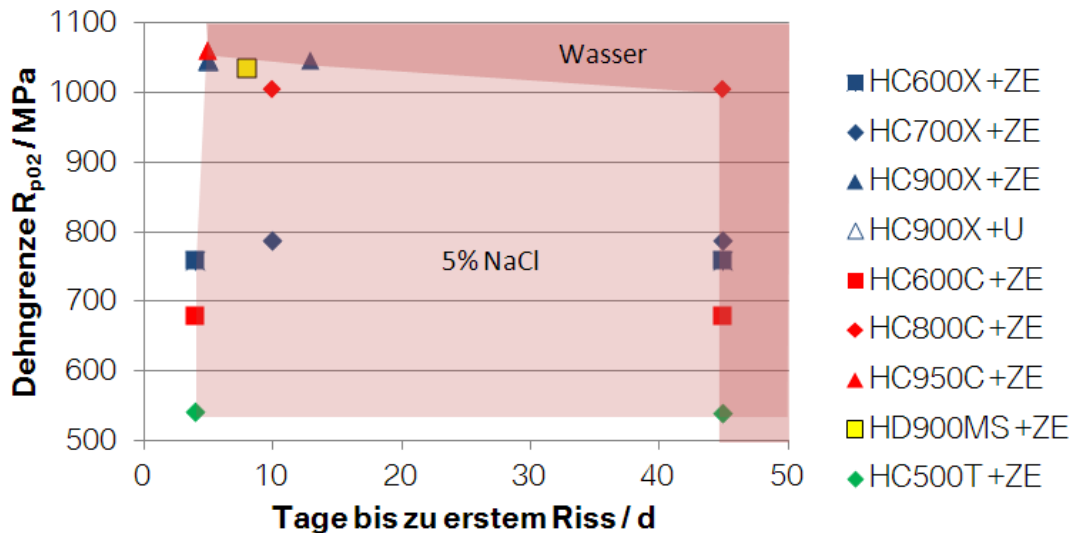


Abb. 80: Darstellung der Ergebnisse der im Napfversuch geprüften Werkstoffe. Es wurde die Dehngrenze $R_{p0,2}$ mit der nach der Auslagerung in Wasser bzw. 5%iger NaCl Lösung ermittelten Zeit bis zum Auftreten des ersten Risses in Verbindung gesetzt.

Eine wichtige Fragestellung bei der Interpretation der Ergebnisse ist der Bezug zur realen Korrosionsbeanspruchung am Fahrzeug im Feld. Da diese Fragestellung naturgemäß nicht einfach zu beantworten ist, muss hier die Verbindung über bereits im Feld befindliche Werkstoffe und den in diesem Versuch erzielten Ergebnissen geschlossen werden. Die Stahlgüten HC600X +ZE, HC700X +ZE, HC600C +ZE, HC800C +ZE und HC500T +ZE werden bereits schon verbreitet im Feld eingesetzt. Diese Werkstoffe zeigten jedoch bisweilen nach einem Gebrauch von mehreren Jahren keine Anzeichen für Wasserstoff induzierte Rissbildung oder dergleichen. Da die genannten Stahlgüten im Napfversuch in Auslagerung in Wasser nach 45 Tagen Risse zeigten bzw. nach Auslagerung in 5 %iger NaCl Lösung bereits nach vier bis fünf Tagen erste Risse auftraten, kann davon ausgegangen werden, dass diese Prüfung die realen Bedingungen überzeichnet.

Um den Einfluss einer Verzinkung auf die verzögerte Rissbildung zu beurteilen, wurden vom HC900X jeweils unverzinkte und verzinkte Näpfe geprüft. Nach den theoretischen Überlegungen wie in Kapitel 3.3.4 dargelegt, müsste bei Korrosion in sauerstoffarmen Elektrolyten bei Vorhandensein eines Zink-Eisen Lokalelements, wie an der Schnittkante eines elektrolytisch verzinkten Blechs der Fall, mit einem erhöhten Wasserstoffangebot und folglich auch einer geringeren Zeit bis zum Bruch beim Napfversuch gerechnet werden. Keine Unterscheidung der verzinkten und unverzinkten Variante des HC900X bzgl. der Zeit bis zum Bruch konnte jedoch aufgezeigt werden. Im Gegenteil ist sogar ein unverzinkter Napf früher gerissen als die verzinkte Variante.

Werden die höchstfesten Vertreter der jeweiligen Stahlklassen miteinander verglichen, so ist die relativ geringe Sensibilität des HD900MS +ZE bemerkenswert. Als einzige Stahlgüte zeigt dieser Werkstoff nach 45 Tagen Auslagerung in Leitungswasser keine Risse und auch der erste Riss in 5 %iger NaCl Lösung zeigt sich erst nach acht Tagen. Wichtig ist an dieser Stelle auch noch festzuhalten, dass die fünf weiteren Näpfe die in 5%iger NaCl Lösung ausgelagert wurden bis zum Ende der Auslagerung (also 45 Tagen) keine weiteren Risse mehr aufzeigten. Eine Begründung für dieses Verhalten kann in der Verteilung der Eigenspannungen nach dem Tiefziehen gefunden werden. Da die Rissinitiierung in allen geprüften Näpfen am Napfrand stattgefunden hat, ist die Eigenspannungsverteilung in diesem Bereich von besonderem Interesse. In Abb. 75 ist der Spannungsverlauf an der Mantelfläche vom Napfboden ausgehend bis zum Napfrand dargestellt. Am Napfrand bewegen sich sowohl die Tangential- als auch Axialspannung in den negativen, also Druckbereich, und verhindert somit nachhaltig die Entstehung von Wasserstoff induzierten Spannungsrissen. Anders beim HC900X +ZE, HC950C +ZE und auch beim HC500T +ZE, bei denen jeweils die Tangentialspannungen am Napfrand im Zugbereich lagen und daher zusätzlich zur Rissinitiierung beitragen konnten.

Durch den großen Einfluss der Kantenbeschaffenheit auf die Standzeit im Napfversuch wurde beschlossen die Probenbeschaffenheit dahingehend abzuwandeln, dass die Näpfe am Napfrand noch spanabhebend bearbeitet werden oder nicht ganz tiefgezogen werden, sodass ein Flansch mit 3mm Breite zurück bleibt. Simulationsrechnungen, durchgeführt bei ArcelorMittal, konnten bestätigen, dass durch diese Vorgehensweise an der Position an der vom Napfrand ausgehend die Mantelfläche beginnt, also dort wo bei komplett durchgezogenen Näpfen ehemals der Napfrand war, sich eine vergleichbare Eigenspannungssituation wie in Abb. 73 bis Abb. 75 über die Blechdicke einstellt.

Der Vorteil dieser Herangehensweise ist zum einen den realen Fall in einer Automobilkarosserie zu erfassen, und zum anderen, dass die Eigenspannungen im Grundmaterial und nicht beeinflusst durch Kanteneffekte charakterisiert werden können. Die so gefertigten Näpfe können nun serienmäßig KTL beschichtet werden und danach mit einem Anritz an der Mantelfläche parallel zur Napfachse versehen werden. Durch den Anritz bis an das Stahlsubstrat, wirkt bei einer korrosiven Beanspruchung der offen gelegte Stahl als Kathode an dem bei Sauerstoffverarmung Wasserstoff entsteht. An der Zinkoberfläche erfolgt, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, der anodische Teilschritt der Reaktion. Dadurch ist es möglich, die lokale Wasserstoffproduktion und an einem linearen Zink-Eisen Lokalelement zu ermöglichen und somit gezielt unterschiedliche Werkstoffe, ungeachtet etwaiger Kanteneffekte, bei maximalen Umformbedingungen zu vergleichen.

5.4.3. Statische Scherzugprüfung

Die Widerstandpunktschweißverbindungen zur Fertigung der Scherzugproben wurden mit den Parametern wie in Tab. 22 dargestellt gefertigt.

Tab. 22: Übersicht der Schweißparameter für die Fertigung der Scherzugproben.

Werkstoff	HC900X + U	HC900X + ZE	HC950C + ZE	HD900MS + U	HD900MS + ZE
Dicke in mm	1,45	1,45	1,4	1,7	1,7
Schweißmaschine	DC (1 Puls), C-Zange				
Elektrodenkappe	F16x8		F16x6	F16x8	
Elektrodenkraft F in kN	4,5				
Schweißstrom I_{\max} in kA	6,00	6,98	6,20	6,59	6,80
Schweißzeit t_s in P	16		19	16	
Vorpresszeit t_v in P	30		20	30	
Nachpresszeit t_n in P	10		15	5	

Zur Ermittlung der Lastniveaus für die statische Verspannung der Scherzugproben wurden zu Beginn artgleich verschweißte Scherzugproben im quasi-statischen Scherzugversuch gemäß DIN EN 14273 zerstörend geprüft. Als Grundlage für die Einstellung der statischen Belastung wurde zu Beginn die Belastung bei $F_{p0,2}$ multipliziert mit einem Faktor von 0,8 aufgebracht. Der Faktor 0,8 wurde so gewählt, dass eine Belastung der Proben im elastischen Bereich sichergestellt wurde. $F_{p0,2}$ entspricht analog zum Zugversuch der Belastung bei der die Scherzugprobe eine Verformung von 0,2% aufweist. In Abb. 81 sind die ermittelten mechanischen Festigkeitskennwerte dargestellt. Pro Material wurden mindestens drei Proben geprüft. Bei allen Werkstoffen liegt die ermittelte $F_{p0,2}$ nur knapp unter F_{\max} . Eine Ausnahme hierzu stellt der unbeschichtete HD900MS dar, bei dem eine Differenz von 5 kN vorliegt.

Tab. 23: Übersicht der mechanischen Festigkeitseigenschaften der Scherzugproben nach dem Zugversuch bei Raumtemperatur nach DIN EN 14273.

Werkstoff	F _{max} in kN			F _{p0,2} in kN		
	Mittelwert	Min.	Max.	Mittelwert	Min.	Max.
HC900X +U	24,7	24,4	25,0	24,6	24,4	24,9
HC900X +ZE	25,0	24,5	25,6	24,8	24,3	25,0
HC950C +ZE	23,8	23,1	24,3	23,5	22,7	24,1
HD900MS +U	29,7	28,8	30,6	25,0	23,8	26,1
HD900MS +ZE	22,4	20,7	23,4	21,9	20,0	23,0

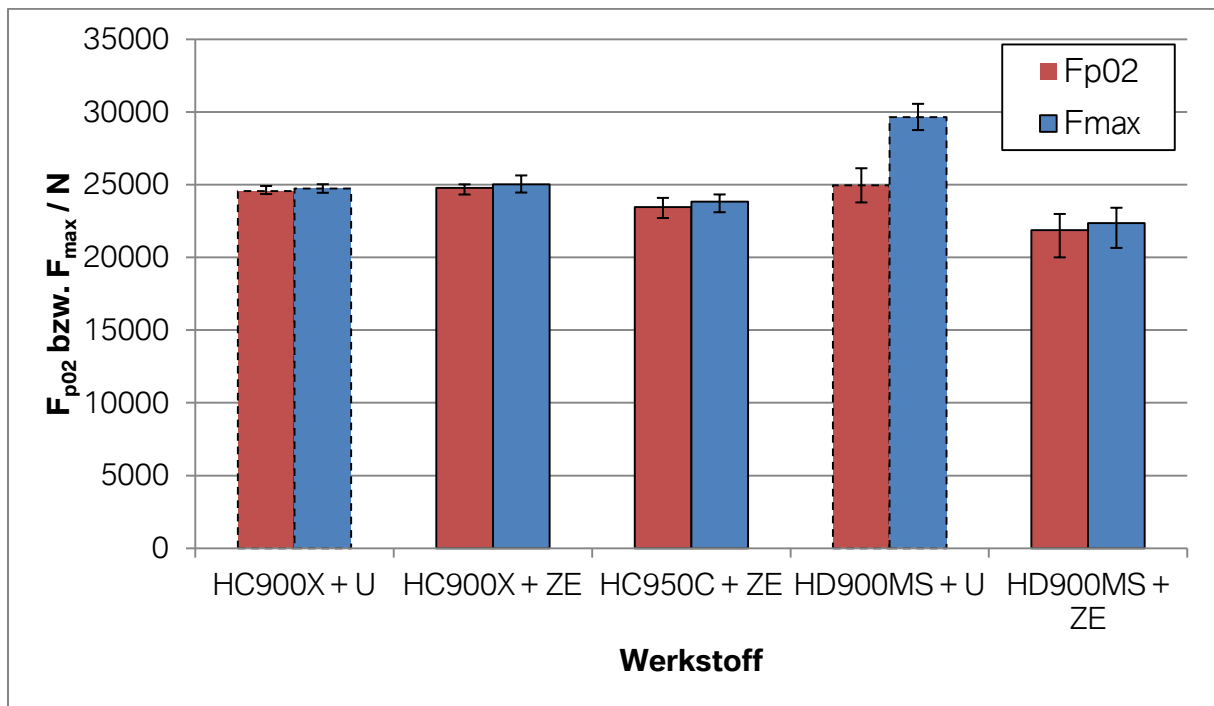


Abb. 81: Darstellung der im Scherzugversuch ermittelten Dehngrenze F_{p0,2} und der Bruchlast F_{max}.

Im Vorfeld der Versuche wurden auch teils bis zur Gleichmaßdehnung vorgereckte Probenbleche miteinander verschweißt und danach im Scherzugversuch geprüft. Hintergrund war, den Einfluss der Verformung einer beispielsweise tiefgezogenen Platine mit anschließender Punktschweißung zu berücksichtigen. Es hat sich aber gezeigt, dass eine am Probenblech vorangegangene Verformung keinen Einfluss auf die Festigkeit der Schweißpunktverbindung im Scherzugversuch hat.

Von den verschweißten Probenblechen wurden neben den Scherzugversuchen auch noch im Vorfeld Härteverläufe im Schweißpunkt dokumentiert. Die Durchführung der Härteprüfung erfolgte gemäß den Anforderungen der DIN EN ISO 14271. Die Ergebnisse der Härteprüfung sind in Abb. 82 zu sehen. Die Härte im Ausgangsmaterial liegt bei allen untersuchten

höchtfesten Mehrphasenstählen im Bereich von knapp unterhalb von 400HV1. Innerhalb der Wärmeeinflusszone sinkt die Härte über alle Werkstoffklassen auf Werte zwischen 250HV1 und 300HV1. Ein deutlicher Unterschied zwischen den unterschiedlichen Werkstoffen ergibt sich jedoch innerhalb der Schweißlinse. Der HD900MS weist sowohl in der unbeschichteten (+U) als auch verzinkten Form (+ZE) Härtewerte von 380HV1 bis 420HV1 auf. Mit mehr Aufhärtung im Schweißpunkt musste beim HC900X +U/+ZE aufgrund des höheren Kohlenstoffequivalents gerechnet werden. Die Härte im Schweißpunkt beträgt bei den DP-Stählen zwischen 425HV1 und 450HV1. Die höchste Aufhärtung konnte beim HC950C+ZE dokumentiert werden, welche sich im Bereich von 450HV1 bis 485HV1 bewegt.

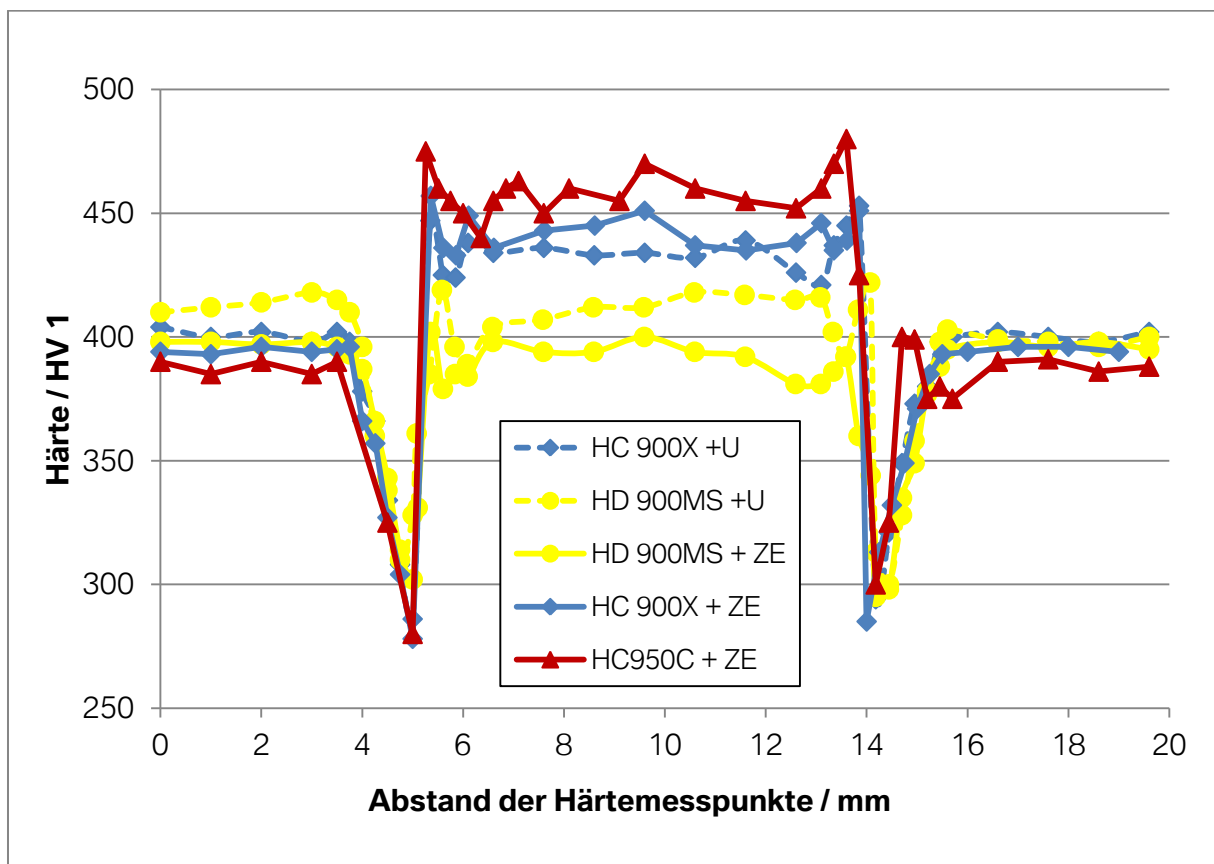


Abb. 82: Kleinlasthärteverlauf (HV1) am Querschliff einer Schweißlinse der unterschiedlichen Werkstoffen.

Die Fertigung der Scherzugproben für die statische Verspannungsprüfung erfolgte wie in Kapitel 4.6.3 beschrieben. Das Verspannungsniveau für die statischen Zugversuche wurde relativ zu F_{max} gewählt. Hierbei wurde jeweils das Verspannungsniveau in 10% Schritten von F_{max} reduziert bis im Beobachtungszeitraum von 192h kein Versagen mehr aufgetreten ist.

Durch den Lackeinbrennprozess (ca. 180°C, 20min) nach der kathodischen Tauchlackierung wurde die Schweißpunktfestigkeit nicht signifikant verändert. Es konnte zwar zum Teil eine Aufhärtung des Grundmaterials bedingt durch den Bake-Hardening Effekt in Härtemessungen nachgewiesen werden [82], da aber die Schweißpunktfestigkeit durch die Aufhärtung im Schweißpunkt bestimmt wird, wurde diesem Umstand nicht weiter Berücksichtigung geschenkt. Unmittelbar nach dem Lackierprozess wurden die Proben statisch belastet und mit einer 3%igen INKA Lösung wie in Kapitel 4.6.3 beschrieben besprüht. Pro Belastungsstufe wurden mindestens drei Proben geprüft. Es zeigte sich, dass die unbeschichteten Varianten (+U) bei der gewählten Belastungshöhe kein Versagen zeigten. Die Proben des HC900X + U und des HC900MS + U zeigten innerhalb von 192h keine Risse. Von den elektrolytisch verzinkten Varianten sind von den HC900X + ZE und dem HC950C + ZE innerhalb von zwei Stunden die ersten Risse aufgetreten. Die restlichen Proben versagten innerhalb der ersten acht Stunden. Beim HD900MS + ZE zeigt sich eine etwas differenziertere Situation: Nur eine Probe brach nach 36 Stunden. Die beiden restlichen Proben überstanden die 192 Stunden Prüfdauer. Es zeigte sich, dass die korrosive Belastung mit der Höhe der gewählten Belastung für die verzinkten Stähle eine kritische Kombination darstellt. Besonders gilt es hervorzuheben, dass die Scherzugproben mit einem Versagen von kleiner als acht Stunden schon nach dem ersten Besprühen versagt haben.

Die Versuche wurden zum Teil mit Proben durchgeführt, die bei Audi verschweißt und beschichtet wurden und danach an der Ruhr Universität Bochum bzw. am Ford Forschungszentrum in Aachen geprüft und ausgewertet wurden. Analog dazu wurden Proben bei BMW in Dingolfing verschweißt und KTL beschichtet und bei BMW in München statisch belastet. Die Ergebnisse sind Tab. 24 zu entnehmen.

Tab. 24: Übersicht der Ergebnisse des Zeitstandsversuch unter Korrosion, $F_{stat} = 0,8 \times F_{p0,2}$.

Werkstoff	Getestet/gerissen	Erster Riss nach X Stunden
HC900X + U	3/0	kein Riss nach 192h
HC900X + ZE	3/3	2h
HC950C + ZE	3/3	2h
HD900MS + U	3/0	kein Riss nach 192h
HD900MS + ZE	1/3	36h

Nach korrosiver Belastung zeigte sich also ein wesentlicher Zusammenhang zwischen der Oberflächenbeschaffenheit (blank oder verzinkt) der geprüften Proben und der Standzeit im

Scherzugversuch unter korrosiven Einfluss. Dieses Ergebnis bestätigt wiederum den wesentlichen Einfluss von Zink in Verbindung mit Wasserstoff induzierter Rissbildung wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben. Zur Erklärung: Bei einer statischen Belastung einer Scherzugprobe und gleichzeitiger korrosiver Belastung entsteht in der Nähe des Schweißpunktes ein Spalt, der am Spaltgrund, also am Schweißpunkt, durch den Schweißprozess keine Zinkbeschichtung mehr aufweist. Genau an diesem Punkt, in der Nähe der Wärmeeinflusszone, entsteht dadurch ein Eisen-Zink Lokalelement, welches durch die Armut von Sauerstoff im Elektrolyten, bevorzugt Wasserstoff, produziert. In diesem Fall liegen im Übrigen noch extremere Bedingungen den Sauerstoffgehalt betreffend vor, als im Vergleich bei einer Napfprobe die in einer unbelüfteten 5%igen NaCl Lösung ausgelagert wird, da durch das relativ große Badvolumen die Möglichkeit besteht, dass Sauerstoff aus der Umgebung wieder über Diffusionsprozesse im Elektrolyten antransportiert wird und dadurch Sauerstoffkorrosion der dominierende kathodische Korrosionsmechanismus wird. Aufgrund dieser Beobachtung wurden fortan nur noch die verzinkten Varianten der höchstfesten Stahlgüten untersucht.

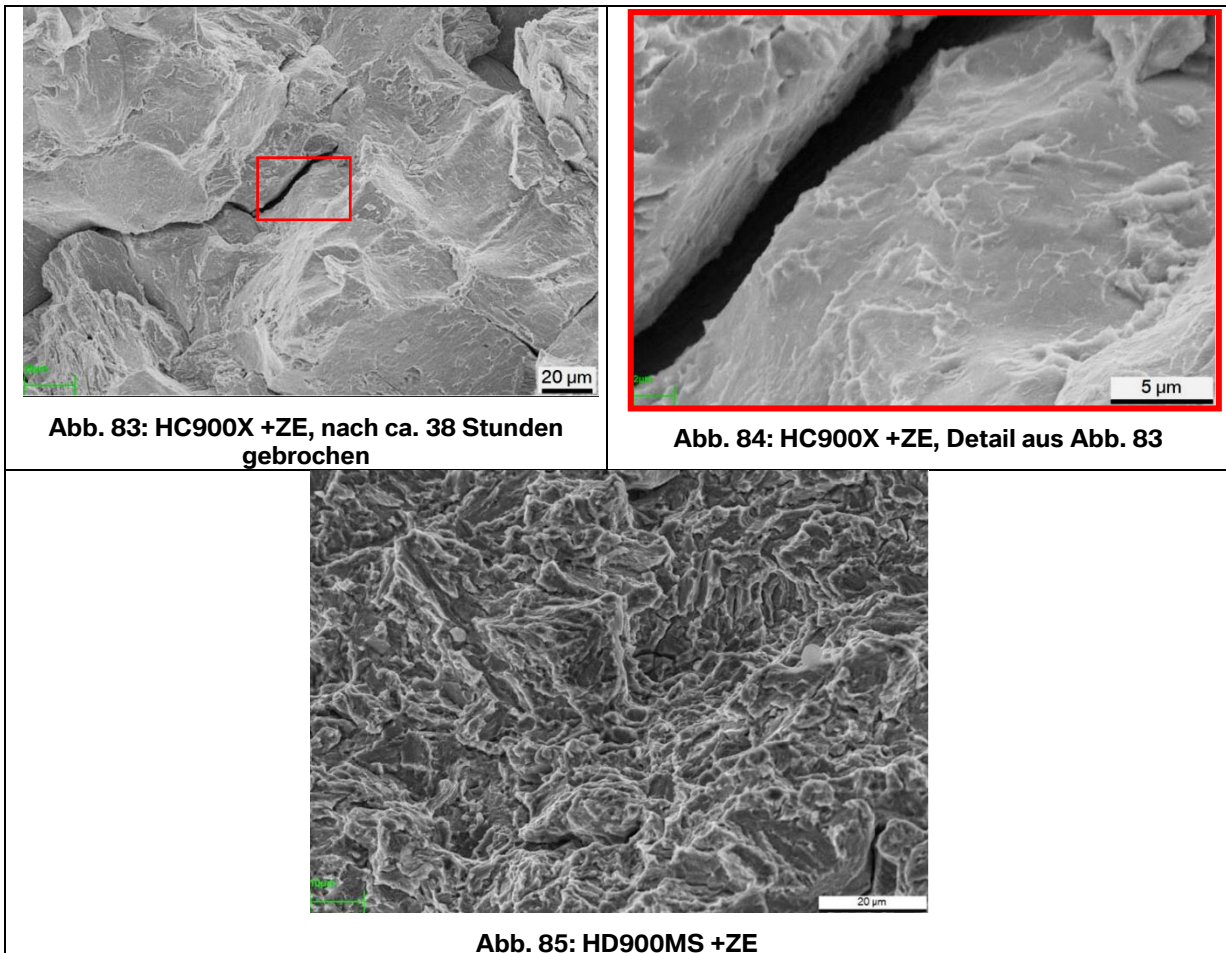
Zur weiteren Klärung des Einflusses der Belastungshöhe im statischen Scherzugversuch wurden weitere Untersuchungen bei BMW und TKSE durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden nur an elektrolytisch verzinkten Werkstoffen durchgeführt. Trat in einer der Proben bis zu einer Dauer von 192h ein Riss ein wurde der Test als nicht bestanden beurteilt und eine weitere Prüfserie mit einer um 10% geringeren Belastung durchgeführt. Der Versuch galt als bestanden, wenn alle drei Prüflinge eine Zeitdauer von 192h unbeschadet überstanden haben. In Tab. 25 sind die ermittelten Grenzwerte relativ zu F_{max} und in absoluten Werten dargestellt. Dazu wurde auch die im Bereich der Rissentstehung ermittelte Mikrohärtung angeführt. In diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass sich die Grenzlast invers zu der Härte im Schweißpunkt verhält.

Tab. 25: Übersicht der ermittelten Grenzlasten relativ zu F_{max} und in absoluten Werten und die dazu korrespondierenden Härtewerte im Bereich der Rissentstehung.

Werkstoff	Grenzlast relativ zu F_{max}	Grenzlast absolut in kN	Härte im Schweißpunkt im Bereich Rissausgang in HV1
HC900X + ZE	30%	7,5	ca. 460
HC950C + ZE	30%	7,5	ca. 460
HD900MS + ZE	60%	13,75	ca. 420

In Tab. 26 sind exemplarisch Bruchflächen von im statischen Scherzugversuch gebrochenen Proben dargestellt. Beim HC900X + ZE sind wie in Abb. 83 ersichtlich Großteils interkristalline Brüche mit mikroduktilen Ausziehungen an den Korngrenzen vorherrschend.

Tab. 26: Fraktographische Analyse der Bruchflächen von Proben die im statischen Scherzugversuch unter Korrosion versagten mit den klassischen Anzeichen für Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion.



Beim HD900MS + ZE kommt dieses Schädigungsbild zwar auch vor, jedoch oft auch in Verbindung mit Bereichen, die ein transkristallines Bruchbild zeigen (siehe Abb. 85). Eine weitere wesentliche Erkenntnis, neben dem Einfluss der Verzinkung auf die Standzeit konnte durch Härtemessung im Schweißpunkt von Referenzproben gemacht werden. Es konnte dabei eine direkte Korrelation der im statischen Scherzugversuch maximal ertragbaren Kraft zur maximalen Härte im Schweißpunkt erstellt werden. Die Scherzugproben wurden gemäß SEP 1220-2 hergestellt und repräsentieren daher Schweißparameter wie sie auch in der Serienproduktion Einsatz finden. Durch Veränderung der Schweißparameter, wie beispielsweise die Verlängerung der Nachwärmzeit, ist es möglich die Härte im Schweißpunkt durch eine lokale Wärmebehandlung zu senken. Dadurch können wiederum die im statischen

Zugversuch maximal ertragbaren Kräfte unter Korrosion erhöht werden. Die statische Scherzugprüfung ist somit ein Instrument um den Schweißprozess an sich auf die Auswirkungen hinsichtlich eines Risikos zur Wasserstoff induzierten Spannungsrisskorrosion zu beurteilen, nicht jedoch um ein Material per se für seine Sensibilität zur Wasserstoff induzierten Rissbildung zu bewerten. Für die Auslegung von Karosseriestrukturen wird aber unter anderem mit den minimal zu ertragenden Scherzugkräften in einem Schweißpunkt gerechnet. Zur Berücksichtigung des Einflusses der Korrosion kann daher diese Prüfmethodik dazu beitragen eine minimale statische Scherzugfestigkeit zu bestimmen.

5.4.4. Keilprüfung

Zur Beurteilung der mechanischen Festigkeit der Keilproben im Kopfzugversuch gemäß DIN 14272 wurden die höchstfesten Vertreter der verschiedenen Stahlklassen (DP, CP, MP) verschweißt und anschließend im quasi-statischen Kopfzugversuch geprüft. Um den Einfluss einer vorhergehenden statischen Verspannung zu berücksichtigen wurden in die verschweißten Proben seitlich Keile wie in Kapitel 4.6.4 beschrieben eingefügt. Die statische Belastung im Schweißpunkt wurde auf 1 kN festgelegt und die Biegespannung auf eine Höhe von maximal 0,8-mal der Dehngrenze des zu prüfenden Werkstoffes beschränkt. In der nachfolgenden Tabelle (Tab. 27) sind im Detail die einzelnen Parameter und die daraus ermittelten Werte, wie Eindringtiefe t und halbe Keildicke f , aufgelistet.

Tab. 27: Übersicht der Vorgaben und die analytisch bestimmten Parameter für die Erstellung der Keilprobe für die geprüften Stahlgüten.

Bezeichnung	Symbol	Einheit	HC950C +ZE	HC900X +ZE	HD900MS +ZE
E-Modul	E	N/mm ²	210000		
Blechbreite	b	mm	50		
Zugkraft	F	N	1000		
Biegespannung	σ_b	N/mm ²	852	854	884
Blechdicke	s	mm	1,4	1,4	1,7
Trägheitsmoment	J	mm ⁴	11,4	11,4	20,5
Widerstandsmoment	W	mm ³	16,3	16,3	24,1
Biegemoment	M	Nmm	13916,0	13948,7	21289,7
Keilabstand	l	mm	55,7	55,8	85,2
Eindringtiefe	t	mm	47,2	47,1	32,4
Halbe Keildicke	f	mm	0,75	0,75	1,5

Teilweise wurden Proben auch durch die kathodische Tauchlackierung im BMW Werk Dingolfing geführt und danach wieder im quasi-statischen Kopfzugversuch geprüft um einen Einfluss des Lackierens auf die mechanischen Festigkeitseigenschaften zu ermitteln. Diese Versuche wurden sowohl mit verspannten als auch nicht verspannten Proben durchgeführt. Für die nicht verspannten Proben wurden jeweils mindestens drei Proben im quasi-statischen Zugversuch geprüft. Bei den verspannten Keilproben wurden zehn Proben im statischen und darauf folgenden quasi-statischen Kopfzugversuch geprüft. Die Zeit zwischen dem Verkeilen der Probe und der quasi-statischen Prüfung bzw. Start der KTL Beschichtung betrug 12 respektive 14 Tage. Die Proben wurden in dieser Zeit an Luft gelagert. Nach Beendigung des KTL Durchlaufs wurden die Proben 42 Tage vor der quasi-statischen Prüfung an Luft gelagert. Keine der verschweißten Proben zeigte an Luft eine verzögert Rissbildung durch komplette Trennung der Probenbleche.

In der nachfolgenden Abbildung (vgl. Abb. 86) sind die Ergebnisse in einem Diagramm zusammengefasst. Die Fehlerindikatoren stellen jeweils die Schwankungsbreite zu den minimalen und maximalen Kräften dar.

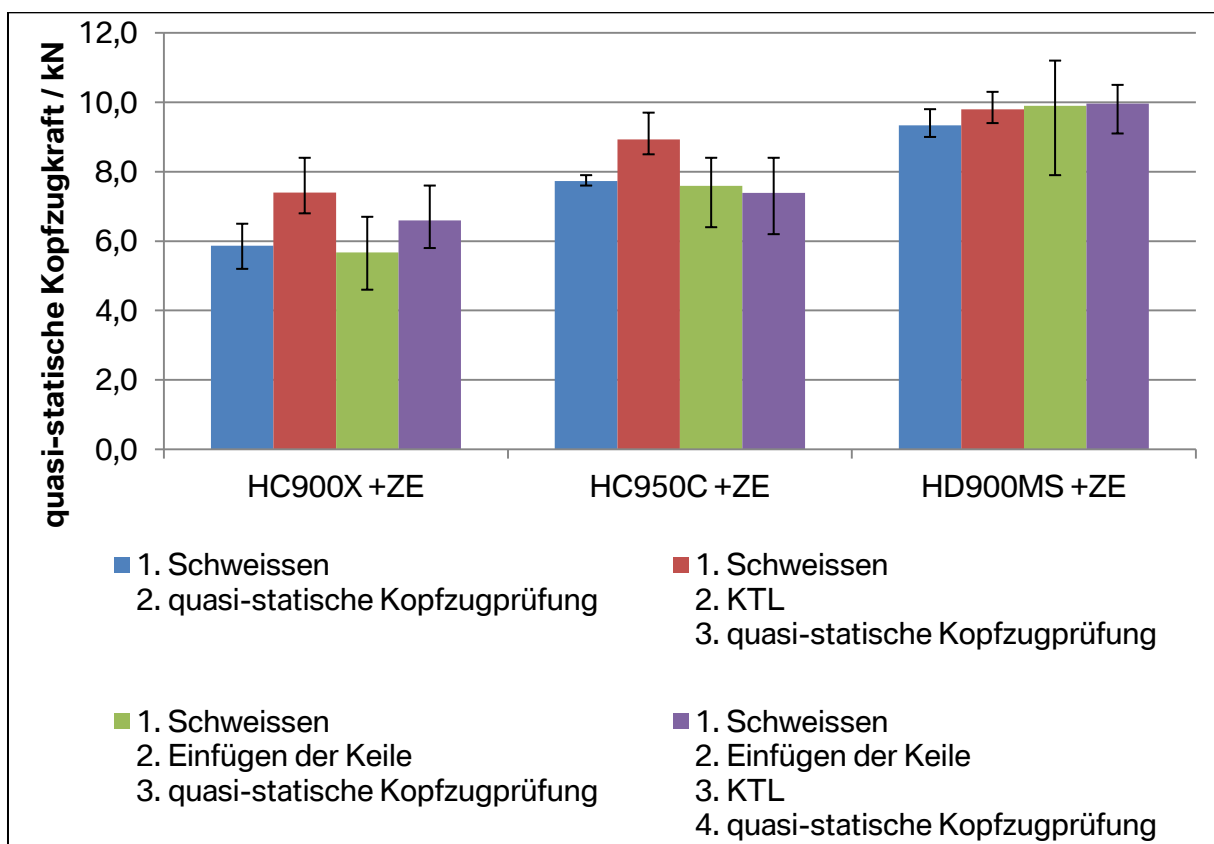


Abb. 86: Ergebnisse der quasi-statischen Kopfzugversuche nach DIN 14272 der teils statischen verspannten und/oder KTL beschichteten Keilproben.

Es zeigte sich in Abb. 86, dass bei den nicht statisch beanspruchten (verkeilten) Proben eine KTL Beschichtung eine Erhöhung der quasi-statischen Kopfzughaltekraft zur Folge hatte. Dieser Effekt konnte bei den Proben die vor der quasi-statischen Prüfung bzw. vor dem KTL-Durchlauf verkeilt wurden nicht durchgehend bestätigt werden. Es zeigte sich zwar eine tendenziell höhere quasi-statische Kopfzughaltekraft, jedoch lagen die ermittelten Werte innerhalb der jeweiligen Schwankungsbreiten zueinander. Beim HC900X +ZE und beim HC950C +ZE zeigten die verkeilten Proben tendenziell kleinere Festigkeitswerte im Kopfzugversuch als nicht verkeilte Proben. Beim HD900MS +ZE wurde dieser Sachverhalt nicht beobachtet. Das Bruchverhalten der unterschiedlichen Stahlgüten nach den verschiedenen Prozessschritten und der quasi-statischen Kopfzugprüfung wurde untersucht. Bei den Proben aus dem HD900MS +ZE wurden durchwegs Ausknöpfrübrüche festgestellt. Beim HC950C +ZE zeigten die nicht statisch belasteten Proben nach dem Kopfzugversuch sowohl ohne als auch mit KTL Beschichtung Ausknöpfrübrüche. Nach einer vorangegangenen statischen Belastung mittels seitlich eingefügter Keilen änderte sich das Bruchverhalten zu Mischbrüchen mit Anteilen von Scher- und Ausknöpfrübrüchen. Ähnlich verhielt sich auch die Situation beim HC900X +ZE. Hier zeigten die unbelasteten Proben jedoch sowohl Ausknöpf-, Scher- und Mischbrüche. Bei den vorbelasteten Proben traten durchgängig Mischbrüche auf. Eine Darstellung der Erscheinungsformen des unterschiedlichen Bruchverhaltens kann Abb. 87 entnommen werden. Hier wurden jeweils repräsentative Bruchflächen von beiden Schweißpunkthälften mit und ohne statischer Vorbelastung wie in Tab. 27 zusammengefasst bzw. KTL Beschichtung dargestellt.

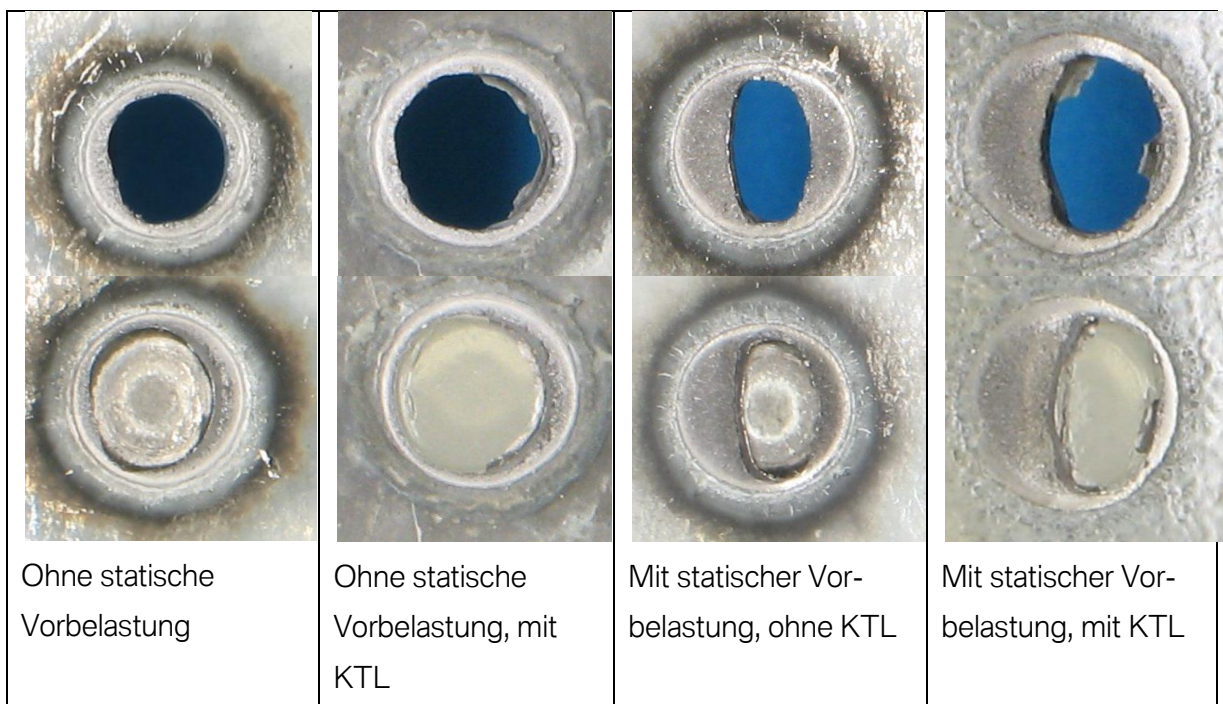


Abb. 87: Darstellung des unterschiedlichen Bruchverhaltens von Keilproben die nach den einzelnen Prozessschritten im quasi-statischen Kopfzugversuch geprüft wurden.

Das Bruchverhalten änderte sich von einem klassischen Ausknöpfrbruch bei den nicht statisch vorbelasteten Proben sowohl mit als auch ohne KTL zu einem Mischbruch mit einem bis zu 30-40 prozentigen Scherbruchanteil bei den statischen vorbelasteten Proben.

Zur Bewertung des Einflusses der Biegespannung wurde eine weitere Versuchsserie auf Grundlage des HC950C +ZE durchgeführt. Die Biegespannung in der Randfaser des Bleches im Bereich der Punktschweißverbindung wurde auf $\sigma_b = 1030$ MPa festgelegt. Die Versuche wurden im Gegensatz zur ersten Versuchsserie mit Blechen der Dicke $d = 1,1$ mm durchgeführt. Hierfür ergab sich eine Belastung von $F = 1140$ N im Schweißpunkt bei einer Keildicke $2f = 2$ mm und einer Eindringtiefe $t = 56,8$ mm. Die gefertigten Proben wurden lackiert und anschließend in 5%ige NaCl Lösung getaucht und eine zweite Versuchsserie dazu analog zu den Scherzugproben zweimal täglich mit einer INKA-Lösung wie in Kapitel 4.6.3 beschrieben besprüht. Es zeigte sich über Schliiffuntersuchungen, dass alle ausgelagerten Proben unabhängig vom Korrosionsmedium innerhalb von 192 Stunden einen Bruch in der Fügeebene aufwiesen. Bei einigen Proben zeigte sich schon vor der Schliiffuntersuchung makroskopisch das Versagen durch einen deutlichen Knick auf der Schweißlinse, der durch einen Bruchverlauf wie in Abb. 89 dargestellt verursacht wurde. Diese Proben wurden nicht weiter untersucht. Alle anderen Proben wurden nach dem Auslagerungsversuch metallographisch untersucht. Hier zeigte sich, dass auch Proben die makroskopisch keinen Riss aufwiesen im Mikroskop sehr wohl Anrisse im Bereich der Fügeebene zeigten. Um festzustellen, ob die Risse schon nach dem Eindringen der Keile vorlagen, wurden auch Schliiffuntersuchungen an Proben vor Korrosion durchgeführt. In Abb. 88 ist zu sehen, dass auch in diesem Fall schon Anrisse vorliegen. Diese Anrisse liegen jedoch im Bereich der Haftzone, also in jenem Bereich in dem noch keine tatsächliche Verbindung über den Schweißprozess stattgefunden hat und hier die beiden Blechoberflächen zusammen einen Spalt vor der Schweißlinse bilden. Eine Verringerung der Eindringtiefe als auch der Dicke der verwendeten Keile konnte eine Anrissbildung in der Haftzone nicht verhindern. Eine gewisse Vorschädigung durch das Eintreiben der Keile muss also als gegeben hingenommen werden. Durch das Vorliegen einer Haftzone wird aber wiederum beim Eintreiben von Keilen durch den Kerbradius am Ende der Haftzone eine Spannungskonzentration verursacht, die einen kritischen Zustand für die Entstehung von verzögerter Rissbildung an der Schweißlinse darstellt. Dieser eingebrachte Spalt ist auch die Erklärung für das kritische Verhalten unter Korrosion, da dies ideale Voraussetzungen für das Wirken von Spaltkorrosion ist, welche analog wie bei der Scherzugprobe unter Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt und somit die Wasserstoffkorrosion beschleunigt. Schon kurze Belastungszeiten unter Korrosion reichen aus um ein Versagen durch Rissbildung in der Schweißlinse zu verursachen. Ein Beispiel hierfür wird in Abb. 89 dargestellt. Bei den dargestellten Proben hat einmaliges Besprühen mit INKA

Lösung ausreicht um ein Versagen auszulösen. Ein Vergleich zwischen den Korrosionsmedien 5%iger NaCl und INKA Lösung ergab keinen signifikanten Unterschied in der Dauer bis zum Eintreten Korrosions-induzierter Spannungsrisse.

Tab. 28: Vergleichende Darstellung von Keilproben im Schliff nach Belastung mit einem 2mm Keil, aber vor KTL Behandlung (Abb. 88) und einer KTL beschichteten Probe die danach in 5%iger NaCl Lösung ausgelagert wurde (Abb. 89).

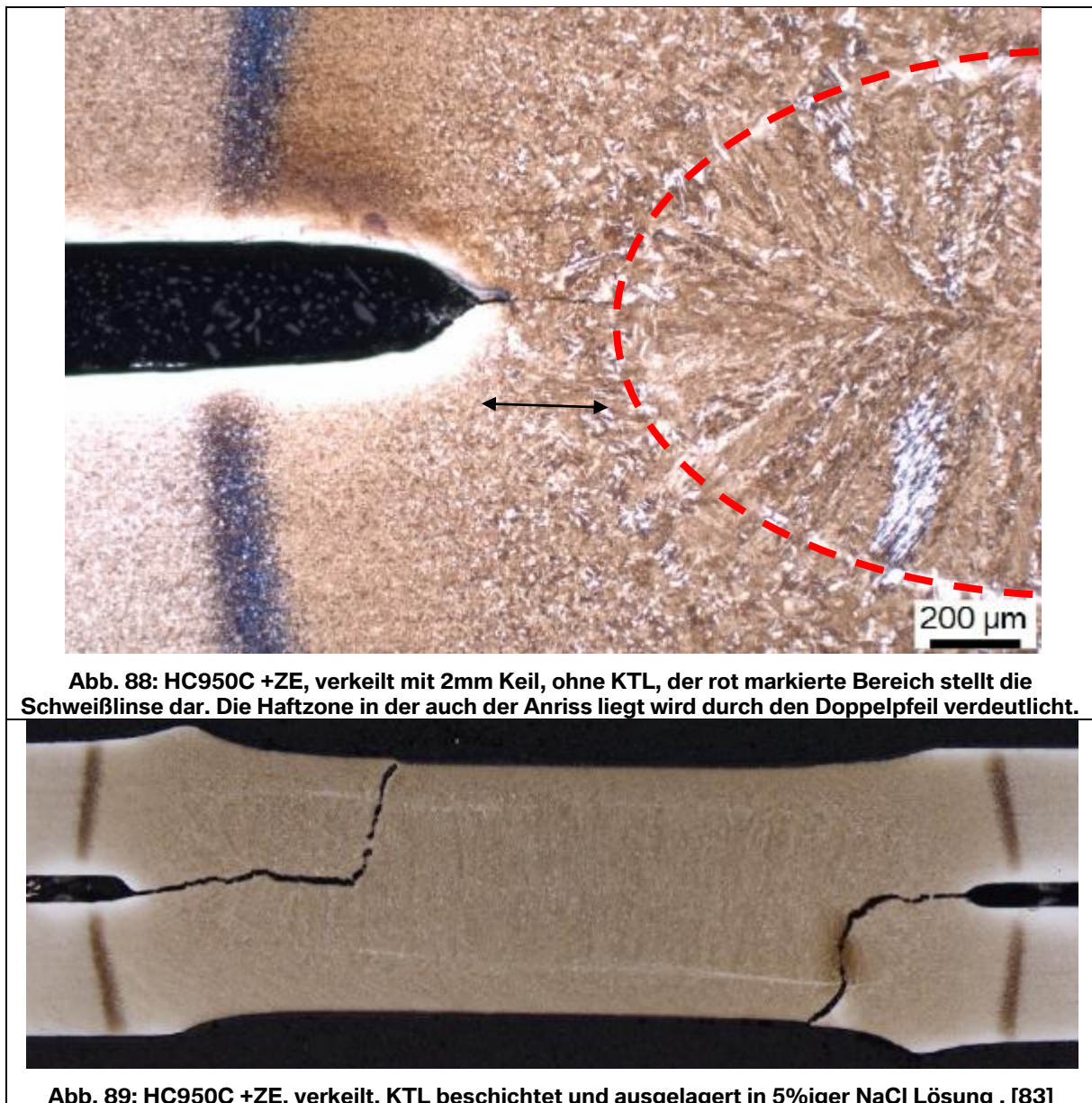


Abb. 88: HC950C +ZE, verkeilt mit 2mm Keil, ohne KTL, der rot markierte Bereich stellt die Schweißlinse dar. Die Haftzone in der auch der Anriss liegt wird durch den Doppelpfeil verdeutlicht.

Abb. 89: HC950C +ZE, verkeilt, KTL beschichtet und ausgelagert in 5%iger NaCl Lösung . [83]

Die Ergebnisse zu einer nachfolgenden korrosiven Belastung zeigen, dass diese Probengeometrie zu scharfe Bedingungen darstellt, als dass unterschiedliche korrosive Beanspruchungen (Tauchen in 5%iger NaCl oder Besprühen mit INKA-Lösung) differenziert dargestellt werden können. Das teils sehr schnelle Eintreten der Schädigung nach Korrosion

zeigt jedoch auch, dass die eingestellten Verspannungen kritisch sind um unter Anwesenheit von atomarem Wasserstoff rissauslösend zu wirken. Dabei spielt es keine Rolle, ob der Wasserstoff durch die kathodische Korrosionsreaktion im Spalt entsteht, oder durch die Prozesse der VBH und KTL angeboten wird. Die Keilprobe stellt insofern eine Probengeometrie dar um die schädliche Wirkung eines Wasserstoffeintrages während der VBH und KTL zu beurteilen.

Die im Rahmen dieser Arbeit geprüften Keilproben unterschiedlicher Werkstoffe zeigten beim Durchlauf durch die Lackiererei im Werk Dingolfing kein Versagen in dem Sinn, dass eine komplette Trennung der gefügten Probenbleche in der Fügeebene erfolgt ist. Daher wurden die Proben anschließend im quasi-statischen Kopfzugversuch zerstörend geprüft um eine möglicherweise Schädigung des Schweißpunktes durch eingebrachten Wasserstoff über eine Veränderung der Kopfzughaltekräfte zu zeigen. Ein solcher Zusammenhang konnte jedoch nicht gefunden werden. Es zeigte sich aber eine Veränderung in der Brucherscheinung von einem vollständigen Ausknöpfbruch der unverkeilten Proben hin zu Ausknöpfbrüchen mit Mischbruchanteilen bei den verkeilten Proben. Da jedoch keine Probe nach dem Lackdurchlauf eine verstärkte Schädigung aufgewiesen hat, kann von diesem Standpunkt aus gesehen der Einfluss des Wasserstoffs auf die strukturelle Integrität von höchstfesten Schweißpunktverbindungen aus den Lackierereiprozessen zumindest für das BMW Werk Dingolfing als unkritisch erachtet werden

6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Phänomen der Wasserstoff induzierten verzögerten Rissbildung stellt einen limitierenden Faktor für den Einsatz von höchstfesten Mehrphasenstählen in der Automobilkarosserie dar. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die wesentlichen Zusammenhänge zwischen der Wasserstoffaufnahme im Fertigungsprozess der Karosserie, die Wirkung des Wasserstoffs unter mechanischer Belastung und den Einfluss unterschiedlicher Gefügestände zu charakterisieren und daraus abgeleitet eine Prüfmethode zur Beurteilung und gegebenenfalls Qualifizierung von Mehrphasenstählen zu erarbeiten. Die Testmethode sollte sensibel genug sein um die Wirkung von Wasserstoff bei werkstoffspezifischen Unterschieden zu differenzieren. Zudem sollte die Prüfung die realen Bedingungen hinsichtlich mechanischer Spannung und Menge von diffusiblen Wasserstoff, wie bei einer realen Fahrzeugkarosserie vorliegend, abgebildet werden. Zusätzlich sollte die Prüfmethode einfach in der Durchführung sein. Dieser Anforderungsbogen wurde über eine dreistufige Betrachtungsweise gelöst.

Die erste Stufe stellt die Charakterisierung der unterschiedlichen Gefüge und daraus resultierend Festigkeitsniveaus im standardisierten quasi-statischen Zugversuch unter Druckwasserstoff dar. Hierbei wurde ein Verfahren gewählt, welches mit scharf definierten Randbedingungen (Probengeometrie, Temperatur, Druck, Verformungsgeschwindigkeit) und einer hohen Reproduzierbarkeit den Einfluss von atomar im Gefüge vorliegendem Wasserstoff auf die Duktilität des Werkstoffes charakterisiert. Eine prinzipielle Abhängigkeit der Versprödungsneigung eines Werkstoffes von der Streckgrenze bzw. der Festigkeit konnte bestätigt werden. Zusätzlich wurde der Einfluss des Gefüges verschiedener Stahlgüten und unterschiedlicher Stahlklassen bei gleicher Festigkeit wie folgt beschrieben:

- Dualphasenstähle reagieren im quasi-statischen Zugversuch sensibler auf die Anwesenheit von Wasserstoff als Complex- oder Martensitphasenstähle.
- Stähle, die einen erhöhten Anteil an metastabilen Austenit und somit über einen TRIP-Effekt verfügen sind im Ausgangszustand mit konventionellen hoch- und höchstfesten Mehrphasenstählen nicht zu vergleichen und daher gesondert zu betrachten.
- Wasserstoffmessungen durchgeführt an höchstfesten Stahlgüten (HC900X, HC950C, HD900MS) direkt nach der quasi-statischen Zugprüfung unter Wasserstoff zeigten einen diffusiblen Wasserstoffgehalt im verformten Bereich von 0,14ppm bis 0,20 ppm. Die hochfesten Stähle (HC600X, HC700X, HC600C, HC800C) zeigten zum Zeitpunkt des Versagens im quasi-statischen Zugversuch einen diffusiblen Wasserstoffgehalt von 0,28 bis 0,41 ppm.

- Schon geringste Mengen an diffusiblen Wasserstoff resultierten in einen Unterschied in der Duktilität, die anhand des Bruchbildes eindeutig festgestellt werden konnten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Versprödungsindex S kein Bewertungskriterium darstellt um einen Werkstoff per se für einen Einsatz in der Karosseriestruktur freizugeben, da die Prüfbedingungen keine praxisrelevanten Bedingungen darstellen. Unterschiede in der Mikrostruktur hinsichtlich der Sensibilität auf Wasserstoffversprödung können aber aufgezeigt werden. Durch die Tatsache, dass schon geringste Mengen an Wasserstoff die Duktilitätseigenschaften negativ beeinflussen können, kann diese Methode auch zur Bewertung des Wasserstoffeintrages durch elektrolytische Stückgut-Beschichtungsprozesse eingesetzt werden.

Die zweite Stufe stellt der statische Zugversuch von Lochzugproben dar, der es erlaubt die realitätsfernen Bedingungen des quasi-statischen Zugversuchs durch eine in der Fertigung (VBH und KTL) analogen Einbringung von Wasserstoff in das Grundmaterial zu ergänzen. Zudem wird durch die Kantenbeschaffenheit, mechanischer Spannungskonzentrationen und dem Wettbewerb von Diffusion und Effusion einer praxisbezogenen Werkstoffprüfung Rechnung getragen. Zusätzlich wurde über Wasserstoffmessung an Referenzproben die Wasserstoffaufnahme für die Prozesse des Widerstandspunktschweißens, der Vorbehandlung und kathodischen Tauchlackierung bestimmt.

- Beim Punkschweißen konnte zwar eine Wasserstoffaufnahme festgestellt werden, jedoch liegt der Wasserstoff nicht diffusibel, sondern in Wasserstofffallen abgebunden vor und trägt bei Raumtemperatur deshalb nicht zum Schädigungsverhalten bei.
- Bei den Prozessen der VBH und KTL konnte ein Wasserstoffeintrag von insgesamt maximal 0,16 ppm nachgewiesen werden.

Durch die Kombination von definierten Wasserstoffgehalten und Spannungsniveaus konnten anhand des statischen Zugversuchs an Lochzugproben sogenannte Versprödungslandkarten erstellt werden. Dadurch war es möglich unterschiedliche Stahlgüten unter realitätsnahen, jedoch immer noch unter definierten Laborbedingungen, zu untersuchen. Hier konnten die prinzipiellen Zusammenhänge, die für unterschiedliche Gefügearten unter Anwesenheit von Wasserstoff im quasi-statischen Zugversuch gelten, für die konventionellen Mehrphasenstähle bestätigt werden. Der Vorteil dieser Prüfmethode ist jedoch einen direkten Vergleich konventioneller Mehrphasenstählen mit TRIP Stählen darzustellen, die im statischen Zugversuch unter keinen Bedingungen (Wasserstoffgehalt und mechanischer Spannungen) Versagen gezeigt haben. Durch die Einstellung eines Wasserstoffgehaltes in der

Lochzugprobe der jenem Wasserstoffgehalt aufgrund der Prozesse der Lackiererei entspricht, können für die geprüften Stahlgüten folgende Folgerungen gemacht werden:

- Dualphasenstähle der Güte HC900X sind für den Einsatz hinsichtlich der Wasserstoffaufnahme während den Prozessen der VBH und KTL als kritisch einzustufen.
- Der Complexphasenstahl HC950C, der Martensitphasenstahl HD900MS, der TRIP Stahl HC500T und alle niederfesteren DP und CP Stähle sind im statischen Lochzugversuch nach vorangegangener Wasserstoffbeladung als unkritisch einzustufen.
- Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass der Kantenbeschaffenheit bei Werkstoffen, die ein Risiko zur verzögerten Rissbildung aufweisen, in Zukunft erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden muss. Eine Kantenbeschaffenheit die durch diverse Fertigungsverfahren (Laserstrahlschneiden, Stanzen, etc...) eingestellt wird, müsste ggf. in Verbindung mit der vorgeschlagenen Probengeometrien eigens validiert werden.

Die dritte Betrachtungsstufe stellt über eine technologische Werkstoffprüfung den Versuch dar, den Verfahrensschritten der Umformung, des Punktschweißens und der Lackapplikation nachzukommen. Zudem wurde über die Auslagerung in einem korrosiven Medium die Korrosion mitberücksichtigt. Dieses Arbeitspaket wurde gemeinschaftlich im VDA-VDEh erarbeitet. Aus den Ergebnissen dieser dreistufigen Betrachtungsweise, unterstützt durch die Charakterisierung der Wasserstoffadsorption, der Diffusion, und punktuell durchgeführten zusätzlichen Untersuchungen bzw. Simulationen, wurde eine Schlussfolgerung und Empfehlung für eine Prüfrichtlinie erarbeitet, die im Folgenden zusammengefasst wird:

- Eine ursprüngliche vorgeschlagene Napf-in-Napf Probe, bei der die Prozesse der Umformung und Widerstandspunktschweißens kombiniert betrachtet werden, muss anhand der in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse abgelehnt werden. Grund ist dabei ein zu hoher Grad an Unbestimmtheit der Probenparameter die eine reproduzierbare Generierung, aber auch Interpretation der Ergebnisse, ausschließt. Aus diesem Grund wurden die Umformung und das Widerstandspunktschweißens getrennt betrachtet. Anhand eines bis zum Grenzziehverhältnis tiefgezogenen Napfes unter besonderer Berücksichtigung der Kantenbeschaffenheit wurde der Umformung Rechnung getragen. Das Widerstandspunktschweißens wurde anhand zweier getrennter Prüfmethode, der Scherzugprobe und der Keilprobe berücksichtigt.

Napf-Probe:

- Es konnte kein Einfluss der Beschichtung auf die Standzeit unter Korrosion nachgewiesen werden.
- Die Belastung von nicht KTL beschichteten Näpfen in 5%iger NaCl Lösung ist als Korrosionsbelastung zu kritisch und daher als nicht zweckmäßig anzusehen.
- Der Martensitphasenstahl HD900MS+ZE zeigt unter den Stahlgüten mit einer Dehngrenze $R_{p0,2} > 1000$ MPa mit Abstand die geringste Neigung zur verzögerten Rissbildung.

Scherzugprobe:

- Beim statischen Scherzugversuch konnte ein drastischer Unterschied zwischen der Standzeit von unverzinkten zu verzinkten Stählen gefunden werden. Unverzinkte Stähle zeigten unter den angeführten Prüfbedingungen kein Versagen. Verzinkte Stähle verhielten sich im Gegensatz dazu höchst empfindlich unter der Einwirkung von korrosionsinduzierten Wasserstoff.
- Eine Abhängigkeit der maximalen Härte im Schweißpunkt von der maximal übertragbaren Kraft im statischen Zugversuch wurde ermittelt. Bei Veränderung der Schweißparameter zur Verringerung der Härte im Schweißpunkt konnte bei Proben des gleichen Grundwerkstoffs eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Probenstandzeit herbei geführt werden.
- Bei Scherzugproben die mit standardisierten Schweißparametern gemäß SEP1220-2 gefertigt wurden, zeigte wiederum der HD900MS+ZE die höchsten ertragbaren Belastungen ($F_{\max} = 13,75$ kN) im statischen Scherzugversuch im Vergleich zum HC900X+ZE und HC950C+ZE (jeweils $F_{\max} = 7,5$ kN).

Keilprobe:

- Die Probengeometrie ist nicht tauglich um einen Einfluss von Korrosionswasserstoff auf die Werkstoffpaarung zu geben, da die Spaltbedingungen in der Nähe des Schweißpunktes korrosive Belastungen überzeichnen und unabhängig vom eingesetzten Medium zum Versagen führen.

- Durch die selbstbeanspruchte Probengeometrie und die hohen Spannungskonzentrationen im Bereich der Haftzone vor der Schweißlinse stellt die Probe eine adäquate Möglichkeit dar um den Wasserstoffeintrag während der Lackierprozesse zu bewerten.

Aus den gesammelten Ergebnissen abgeleitet wurde eine VDA Prüfrichtlinie aufbauend auf die SEP1970 entworfen und derzeit im Rahmen eines Ringversuches unter Teilnahme der deutschen Automobilhersteller und der europäischen Stahlindustrie validiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden aufgrund der Zielsetzung der VDA Arbeitsgruppe singular kaltumformbare Stähle betrachtet. Phasenweise wurden in den Grundsatzuntersuchungen auch Stähle für das Warmumformen (22MnB5 - HC1000W) mit betrachtet. Die Verfahren zur technologischen Werkstoffprüfung, speziell zur Umformung, können zum Teil aber nicht auf warmumformbare Stähle ausgeleitet werden. Da diese Stahlgruppe immer mehr im Fahrzeug verbaut wird und zudem auch schon seitens der Stahlindustrie Festigkeitsklassen von größer als 1900 MPa angeboten werden, muss auch zukünftig an einer Prüfmethode gearbeitet werden um diese Stahlklasse hinsichtlich dem Risiko zur Wasserstoff induzierten Rissbildung zu charakterisieren.

7. Literaturverzeichnis

1. DIN 50969 Beständigkeit hochfester Bauteile aus Stahl gegen wasserstoffinduzierten Sprödbruch. Beuth Verlag, 1990.
2. ASTM F2078-2008 - Standard Terminology Relating to Hydrogen Embrittlement Testing. ASTM International. 208.
3. DIN EN ISO 8044 - Korrosion von Metallen und Legierungen, Grundbegriffe und Definitionen. DIN. 1999.
4. WENDLER-KALSCH, E.; GRÄFEN, H. Korrosionsschadenkunde. Springer-Verlag, v. VDI-Buch.
5. MEIER-WESTHUES, U. Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe. Hannover: Vincentz Network, 2007.
6. GOTTSTEIN, P. D. G. Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2007.
7. LOVICU, G. et al. Hydrogen Embrittlement of Advanced High Strength Steels for Automotive Use. Steely Hydrogen Conference 2011. Gent: OCAS. 2011.
8. BLECK, W.; PHU-ON, K. Grain Refinement and Mechanical Properties in Advanced High Strength Sheet Steels. HSLA Steels 2005, Fifth International Conference on HSLA Steels. Sanya, Hainan, China: The Chinese Society for Metals. 2005. p. 50-57.
9. PFESTORF, M.; LAUMANN, T. Potenziale verzinkter warm umgeformter Stähle. 3. Erlanger Workshop Warmblechumformung. Erlangen: Meisenbach-Verlag Bamberg. 2008. p. 23-40.
10. HELLER, T. et al. Praktische Metallographie Sonderband 36. Frankfurt: Werkstoffinformationsgesellschaft. 2004.
11. PAATSCH, W. Wasserstoffbestimmung und Wasserstoffversprödung - Sinn und Nutzen. Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Januar 2011. 48-55.
12. SPÄHN, H. Druckwasserstoffangriff auf unlegierte und niedriglegierte Stähle im Temperaturbereich oberhalb 200°C. In: KURON, D. Wasserstoff und Korrosion. Bonn: Verlag Irene Kuron, 2000. p. 127-183.
13. WENDLER-KALSCH, E. Grundlagen und Mechanismen der Wasserstoff-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe. In: KURON, D. Wasserstoff und Korrosion. Bonn: Verlag Irene Kuron, 2000. p. 7-53.
14. PÖPPERLING, R.; SCHWENK, W.; VENKATESWARLU, J. VDI-Berichte Nr. 365, 1980.

49-58.

15. BOCKRIS, J. Modern aspects of electrode kinetics. v. 5, 1954.
16. FRUMKIN, A.; POLIANOVSKAYA, N.; BAGOTSKAYA, I. Electrocatalysis and electrode surface properties. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Dez 1971. 319-328.
17. MERTENS, G. et al. Hydrogen absorption and desorption in steel by electrolytic charging. Advanced Materials Research, February 2006. 816-821.
18. MRACZEK, K. Präsentation bei Projekttreffen. Linz. 2009.
19. POHL, M. Wasserstoff in hochfesten Stählen: Schäden. Wasserstoffkolloquium - Wasserstoff in Metallen. Bochum: Ruhr-Universität Bochum. 2011.
20. KIM, S. K. et al. Hydrogen Delayed Fracture of AHSS for Automotive Application. Steely Hydrogen Conference. Ghent: OCAS. 2011. p. 189-196.
21. A. PUNDT, R. K. Hydrogen in metals: Microstructural aspects, 36, n. 555-608, 2006.
22. ZAKROCZYMSKI, T. Elektrochemical Determination of Hydrogen in Metals. v. 475, 1999.
23. GEORGIEV, J. S.; ANESTIEV, L. A. Journal of Nuclear Material, Vol. 249, 1997. 133-141.
24. OLSSON, P.; BAUER, A. D.; ERIKSSON, H. Duplex Stainless Steels 97, 5th World Conference. 1997. p. 607-618.
25. SMITH, L.; CELANT, M.; POURBAIX, A. Duplex America 2000 Conference: Stainless Steel World. 2000.
26. BOELLINGHAUS, T.; KANNENGIESSER, T. Supermartensitic Stainless Steels 2002. Brüssel, Belgien 2002. p. 71-76.
27. ADENNA, C.; TORELLA, R. Hydrogen Transport and Cracking in Metals. NPL - Teddington, UK 13-14 April 1994.
28. BOELLINGHAUS, T. et al. Corrosion '99. Houston, TX, USA: International, NACE. 1999.
29. BOELLINGHAUS, T.; HOFFMEISTER, H. CORROSION 2000. Houston, TX, USA: International, NACE. 2000.
30. BOELLINGHAUS, T.; HOFFMEISTER, H. Numerical Modelling of Hydrogen Assisted Cracking. Houston, TX, USA: NACE International. 2001. p. 17.
31. WOOLLIN, P.; MALIGAS, M. Houston, TX, USA: NACE International. 2003.
32. OLTRA, R.; BOUILLOT, C. Hydrogen Transport and Cracking in Metals. Teddington, UK:

The National Physical Laboratory. 13.-14. April 1994. p. 17-26.

33. GRIFFITHS, A. J.; TURNBULL, A. Corrosion Science, Vol. 37, n. # 11, 1995. 1879-1881.
34. HUTCHINGS, R.; FERRIS, D.; TURNBULL, A. British Corrosion Journal, vol. 28, n. #4, 1993. 309.
35. RIECKE, E.; JOHNEN, B.; GRABKE, H. J. Einflüsse von Legierungselementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Eisen in Schwefelsäure-Teil I: Permeation, Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in binären Eisenlegierungen. v. 36, 1985.
36. KESTEN, M. Wasserstoff und Korrosion. Bonn: D. Verlag I. Kuron, 1986.
37. STROE, M. Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials. Brüssel: Dissertation, 2006.
38. BOSSON, J. C.; COET, J.; CHARLES, J. Etude du dosage de l'hydrogene piege dans les aciers, Recherche technique acier, Communautés Europeennes. 1999.
39. CHOO, W. Y.; LEE, J. Y. Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron. Metallurgical Transactions A, Vol. 13A, 1982. 135-140.
40. LEE, H. G.; LEE, J. Y. Hydrogen trapping by TiC particles in Iron. Acta Metall., n. #1, 1984.
41. OTSUBO, T.; GOTO, S.; SATO, H. Thermal analysis of hydrogen in steel. Hydrogen in metals, 1982.
42. ZAPPFE, C. A.; SIMS, C. E. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel. Trans. AIME, 145, 1941. 225-259.
43. PETCH, N. J. Nature, 169, 1952. 85-92.
44. TROIANO, A. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. Trans. ASM, 52, 1960.
45. ORIANI, R. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. Phys. Chem, 76, 1972. 848-857.
46. ORIANI, R.; JOSEPHIC, P. Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels. Acta Metall., 22, 1974. 1065-1074.
47. MARKWORTH, A. J.; HOLBROOK, J. H. Hydrogen Degredation of Ferrous Alloys. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1985. 535-560.
48. HIRTH, J. P. Hydrogen Induced Fracture. Chemistry and Physics of Fracture, 1987. 538-551.
49. LUNARSKA, E. Effects of Hydrogen on the plastic properties of iron single crystals, whiskers and polycrystals. Hydrogen Degredation of Ferrous Alloys, Park Ridge, New

Jersey, 1985. 437-451.

50. TABATA, T.; BIRNBAUM, H. K. Direct observations of the effect of Hydrogen on the behaviour of dislocations in iron. *Scripta Metall.*, 17, 1983. 947.
51. LYNCH, S. P. "Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. *NACE International Corrosion*. 2007.
52. RONEVICH, J. A.; SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K. Hydrogen Embrittlement of Commercially Produced Advanced High Strength Sheet Steels. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, Vol. 3 No. 1, August 2010. 255-267.
53. SEP1970 - Test of the resistance of Advanced High Strength Steels (AHSS) for automotive applications against production related hydrogen induced brittle fracture. 1. Edition. ed. Düsseldorf: Verlag StahlEisen GmbH, Mai 2009.
54. THIESSEN, R. et al. Influence of microstructure on the susceptibility towards hydrogen embrittlement. *SCT2011*. Salzburg: Verlag Stahleisen GmbH. 2011. p. 496-502.
55. FÜREDER, E. Metallkundliche Charakterisierung von modernen niedriglegierten, bainitischen Stählen. Bochum: 2010.
56. F. VON ZEPPELIN, M. H. M. H. Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids. *Elsevier*, v. 404, 2003.
57. LIU, H. W.; FANG, L. Effects of surface diffusion and resolved shear stress intensity factor on environmentally assisted cracking. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Volume 25, Issue 1, April-May 1996. 31.42.
58. HIRTH, J. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. *Metallurgical Transactions*, Volume 11A, June 1980. 861.
59. DIN EN 10327 - Kontinuierlich schmelztauchveredeltes Band und Blech aus weichen Stählen zum Kaltumformen. Sept 2004.
60. SCHMID, S. et al. „Napf-in-Napf“ Prüfung: Bewertung hochfester Stähle $R_m > 1000$ MPa bezüglich ihrer Neigung zur (verzögerten) Rissbildung. VDA-VDEh - Arbeitsgruppe "Wasserstoff induzierte Rissbildung". München, p. 11. 2010.
61. DIN EN ISO 14273 - Probenmaße und Durchführung für die Scherzugprüfung an Widerstandspunkt-, Rollennaht- und Buckelschweißungen mit geprägten Buckeln. DIN. p. 12. 2002.
62. MRACZEK, K.; HINTERDORFER, J. Spot welded specimen with wedges. VDA-VDEh Arbeitsgruppe " Wasserstoff induzierte Rissbildung ". München, p. 5. 2012.
63. MOHRBACHER, H. Delayed Cracking in Ultra-high Strength Automotive Steels: Damage Mechanisms and Remedies by Microstructural Engineering. *Materials Science and*

Technology (MS&T). Pittsburgh, Pennsylvania: MS&T'08. 2008. p. 1744-1755.

64. PRESSOUYRE, G. M. Metall. Trans. A, 1979. p 1571.
65. ASAOKA, T.; LAPASSET, G. Corrosion, 1978. p 39.
66. ZAEFFERER, S.; ROMANO, P.; FRIEDEL, F. EBSD as a tool to identify and quantify bainite and ferrite in low-alloyed Al-TRIP steels. Journal of Microscopy, Vol. 230, Pt 3 2008. pp. 499–508.
67. NAGUMO, M. Nature of Hydrogen Trapping Sites in Steels Induced by Plastic Deformation. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 293.295, 1999. 310-316.
68. NAGUMO, M. Hydrogen Thermal Desorption Relevant to Delayed-Fracture Susceptibility of High-Strength Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32A, 2001. 339-347.
69. WEI, F. G. Precise Determination of the Activation Energy for Desorption of Hydrogen in Two Ti-Added Steels by a Single Thermal Desorption Spectrum. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 25B, 2004. 587-597.
70. CHAN, S. L. I.; H.L.LEE; YANG, J. R. Effects of carbon and martensitic morphology on Hydrogen occlusivity and effective Hydrogen diffusivity, Hydrogen effects on Material Behaviour. Moody, N.R. and Thompson A.W. (Eds.), 1990.
71. HUTCHINGS, R. B.; TURNBULL, A. The effect of prior mechanical deformation on Hydrogen transport through 13 % chromium martensitic stainless steel. v. 33, 1992. ISBN 713-728.
72. SOFRONIS, P.; R.M., M. Numerical analysis of Hydrogen transport near a blunting crack tip. v. 37, 1989.
73. KIRCHHEIM, R. Hydrogen trapping and its effect on permeation and thermal desorption. Steely Hydrogen Conference. Gent: OCAS. 2011. p. 286-294.
74. ATKINS, P. W. Physikalische Chemie. 4. Auflage. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
75. RYU, J. H.; CHUN, Y. S.; LEE, C. S. Effect of Deformation on Hydrogen Trapping and Effusion in TRIP-assisted steels. Acta Materialia, Volume 60, Issue 10, Juni 2012. 4085-4092.
76. STENGEL, S. Erstellung von Versprödungslandkarten höchstfester Karosseriestähle unter fertigungsrelevanten Gesichtspunkten. Diplomarbeit, München, 2010.
77. RICHTER, A. Verification of the cup-in-cup test - Results of the round robin. Stahlinstitut VDEh. München, p. 23. 2012.

78. RÖSSLER, N.; LAURENZ; KRAUSE. Widerstandspunktschweißen von Napf-in-Napf-Proben / Scherzugversuch nach Entwurf VDA. VDA-VDEh Arbeitsgruppe "Wasserstoff induzierte Rissbildung". München, p. 11. 2011.
79. LACHMANN, C.; FRICKE, M. Röntgenographische Messungen von Eigenspannungen an tiefgezogenen Näpfen. VDA-VDEh Arbeitsgruppe "Wasserstoff induzierte Rissbildung". München, p. 2-8. 2010.
80. SCHMID, S.; HERMANN, M. Auslagerungsversuche. VDA-VDEh Arbeitsgruppe "Wasserstoff induzierte Rissbildung". München, p. 2-32. 2011.
81. MICHLER, T.; RENKEL, D.; KANTEREIT, H. Messung von Eigenspannung an tiefgezogenen Näpfen aus AHSS. VDA-VDEh Arbeitsgruppe - "Wasserstoff induzierte Rissbildung". München, p. 2-8. 2011.
82. WEYAND, S. Wasserstoffversprödungspotential höchstfester, warmumformbarer Karosseriestähle infolge Korrosion. München, 2011.
83. DETTINGER, T. Metallographische Untersuchung - Ringversuch Punktschweißen. VDA-VDEh Arbeitsgruppe "Wasserstoff induzierte Rissbildung". München. 2012.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Matthias Loidl
Geburtsdatum: 19.10.1982
Geburtsort: Linz
Familienstand: verheiratet

Berufstätigkeit

Seit 11/2011: BMW AG, München:
Technische Planung – Korrosionsschutz Material und Verfahren
11/2009 – 10/2011: BMW AG, München:
Entwicklung Gesamtfahrzeug – Karosserie und Fahrwerk
11/2007 – 10/2009: MIBA Gleitlager GmbH, Laakirchen, Österreich:
Materialentwicklung und Industrialisierung

Studium

10/2001 – 06/2007: Montanuniversität Leoben, Österreich:
Werkstoffwissenschaft
01/2006 – 06/2006: University of Arizona, Tucson, USA:
Material Science and Engineering

Schulausbildung

09/1993 – 06/2001: Europagymnasium Auhof, Linz, Österreich