

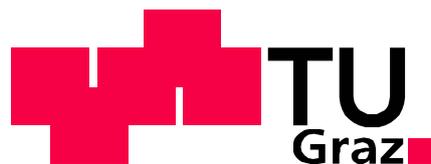
Veronika Rakusch, BSc

**Auswirkungen von Anlassbedingungen auf
die wasserstoffinduzierte
verzögerte Spannungsrisskorrosion
beim Stahl 40CrMoV4-6**

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Advanced Materials Science



Graz University of Technology

Technische Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christof Sommitsch

Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik

Graz, Februar 2012

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am.....

(Unterschrift)

DANKSAGUNG

Ich möchte mich zu allererst beim Vorstand des Institutes für Werkstoffkunde und Schweißtechnik Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christof Sommitsch für die Möglichkeit der Durchführung und die Bereitstellung der nötigen Geräte für diese Masterarbeit und für die Betreuung bedanken.

Weiters gilt mein Dank meinen Betreuern Herrn Dipl.-Ing. Asmir Kuduzović vom Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik und Herrn Dr. Robert Kienreich von Voestalpine Austria Draht GmbH für Ihre Unterstützung.

Herzlicher Dank gebührt auch allen Labormitarbeitern des Instituts für Werkstoffkunde und Schweißtechnik, welche mich immer mit Rat und Tat unterstützt haben.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, die während meiner gesamten Ausbildung hinter mir gestanden sind und mich unterstützt haben. Vor allem möchte ich mich bei meinem Freund Herrn Ing. Matthias Knaus, BSc bedanken, welcher mich während der Masterarbeit kräftig unterstützt hat.

KURZFASSUNG

Seit Anbeginn der Automobilherstellung und Industrialisierung wird an der Weiterentwicklung und Verbesserung der verwendeten Werkstoffe gearbeitet. In den letzten Jahren rückte verstärkt die Reduzierung des Fahrzeuggewichtes und die damit verbundene Treibstoffersparnis in den Fokus der Forschung.

Die in der Automobilindustrie verwendeten Schrauben müssen aufgrund der geforderten Gewichtersparnis sowohl in ihrer Menge als auch in ihrer Dimension (Größe) verringert werden. Hierzu ist es unerlässlich, neue hoch- und höchstfeste Materialien zu verwenden.

Die für diesen Zweck benötigten hoch- und höchstfesten Werkstoffe sind stark anfällig für die wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion. Im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit wird der Werkstoff 40CrMoV4-6 mit zwei bei verschiedenen Temperaturen (400 und 600 °C) angelassenen martensitischen Gefügen untersucht. Die Proben werden in eine dafür konstruierte Biegeprüfmaschine eingespannt und mit Wasserstoff beaufschlagt. Der Wasserstoffeintrag erfolgt durch eine 0,1N Salzsäurelösung, welche mit 4-6 Tropfen/min auf die Kerbstelle der Probe tropft. Zur Ermittlung des besseren Gefüges werden die Ergebnisse in Diagrammform dargestellt. Hierfür wird die Biegespannung [MPa] gegen die Zeit bis zum Bruch der Probe [h] aufgetragen (vgl. Abbildung 5.2 auf Seite 60).

ABSTRACT

Since the beginning of the automotive industry the ambition is to further develop the used materials. Recently, the aim of reducing the vehicle weight and of saving fuel led to strong efforts in research on new materials.

The number and weight of the car's screws has to be reduced in accordance to the required weight reduction. Therefore it is essential to develop and make use of new high- and ultrahigh-strength materials.

Compounds made from these materials are highly susceptible to hydrogen-induced stress corrosion cracking. As part of this thesis, the material 40CrMoV4-6 is examined with two tempered martensitic microstructures at different tempering temperatures (400 and 600 °C). The samples are clamped in an especially constructed bending test machine and exposed to hydrogen. The hydrogen exposure is performed deploying hydrochloric acid solution (0,1N) dropping 4 to 6 drops per minute onto the notch position of the sample. To determine the best structure the bending stress [MPa] is applied versus time [h] to rupture of the sample.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	9
1.1	Ausgangssituation	9
1.2	Aufgabenstellung und Zielsetzung.....	11
1.3	Vorgehensweise.....	12
2	Literaturübersicht	14
2.1	Korrosion.....	14
2.2	Die Härtemessung.....	15
2.3	Die wasserstoffinduzierte Spannungsrissskorrosion.....	18
2.3.1	Die Wasserstoffdiffusion.....	19
2.3.2	Die Dekohäsionstheorie	21
2.3.3	Die Drucktheorie	23
2.3.4	Die Adsorptionstheorie	24
2.3.5	Die Versetzungstheorie	25
2.3.6	Die Wasserstoffaufnahme.....	26
2.4	Untersuchung des Wasserstoffgehaltes	27
2.4.1	Die Wasserstoffbestimmung.....	27
2.4.2	Die Schmelzextraktionsanalyse.....	28
2.4.3	Die Heißextraktionsanalyse.....	30
2.5	Der Werkstoff 40CrMoV4-6	31
2.5.1	Die Vergütung	31
2.6	Der Versuchsaufbau.....	33
3	Versuchsvorbereitung	35
3.1	Die Probengeometrie – konstruktiver Aufbau	35
3.2	Der Einfluss des Durchmessers auf die Biegespannung	37
3.3	Die Kerbwirkung.....	39

4	Die Versuchsdurchführung	42
4.1	Die Wärmebehandlung.....	42
4.1.1	Herstellung der angelassenen martensitischen Proben.....	43
4.1.2	Die Härtemessung	44
4.1.3	Das martensitische Gefüge	45
4.2	Die Prüfung des verzögerten Bruchs.....	47
4.2.1	Versuche unter Einwirkung der Säure	47
4.2.2	Versuche ohne Säureeinwirkung.....	48
4.3	Die Probenvorbereitung für die mikroskopischen Analysen	49
4.3.1	Die lichtmikroskopische Untersuchung	51
4.3.2	Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung.....	53
5	Ergebnisse und Interpretation.....	56
5.1	Auswertung der Ergebnisse	57
5.2	Lichtmikroskopische Untersuchung der Proben.....	61
5.3	Rasterelektronische Charakterisierung der Bruchfläche	65
5.3.1	Untersuchung der Proben (unter Wasserstoffeinfluss)	65
5.3.2	Untersuchung der Proben (ohne Wasserstoffeinfluss).....	74
5.3.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie der Bruchfläche (EDX)	78
5.4	Bestimmung des Wasserstoffgehaltes.....	80
5.5	Interpretation der Ergebnisse	89
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	91
6.1	Zusammenfassung.....	91
6.2	Ausblick.....	93

7	Literaturverzeichnis	94
8	Abbildungsverzeichnis	96
9	Tabellenverzeichnis	100
10	Abkürzungsverzeichnis	101

Um eine möglichst große Gewichtsreduktion zu erlangen, werden vermehrt Leichtmetalle, Kunststoffe und höherfeste Stähle genutzt. Die Trends der letzten Jahrzehnte sind in Abbildung 1.2 gezeigt. Ein starker Anstieg der Verwendung neuer Werkstoffe ist in den Neunzigerjahren erkennbar. Zurückzuführen ist diese Tatsache auf die Entwicklung neuer und besserer Materialien.

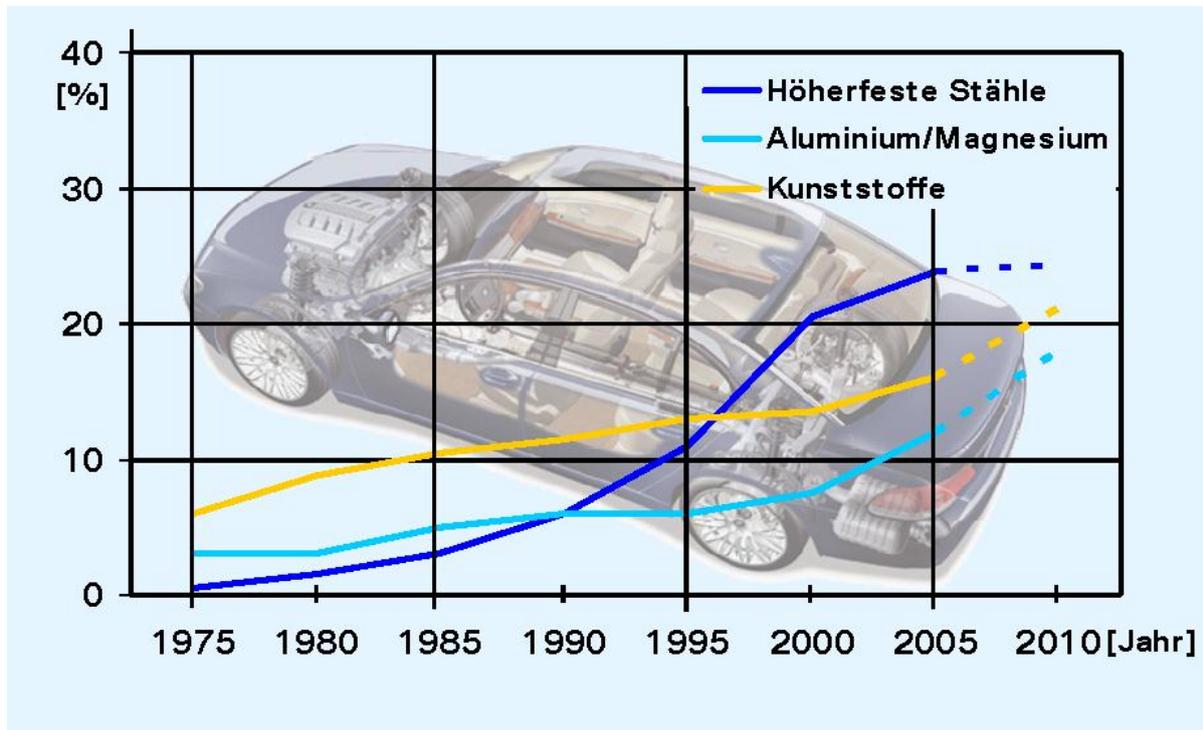


Abbildung 1.2: Verwendung verschiedener Werkstoffe im Automobilbau im Laufe der Jahrzehnte. (1)

In der Automobilindustrie werden unter anderem Schrauben der Festigkeitsklassen 10.9 (Rm bis 1200 MPa) und 12.9 (Rm bis 1400 MPa) verwendet. Um die Anzahl der Schrauben und in weiterer Folge das Gewicht zu reduzieren, besteht die Möglichkeit, die Schrauben aus höchstfesten Stählen zu fertigen. Diese sollen eine Streckgrenze von mehr als 1400 MPa aufweisen. Bei möglicher zukünftiger Verwendung von hoch- und höchstfesten Stählen kann es zu einer vermehrten Anfälligkeit für die wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (SpRK) kommen. (2), (3)

1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die Aufgabe dieser Masterarbeit war es, mit der in der Bachelorarbeit (2010) von Markus Schausberger (4) entwickelten und konstruierten Biegemaschine den Einfluss von Anlassbedingungen auf das Bruchverhalten des Prüflings zu ermitteln. Als Wasserstofflieferant wurde eine 0,1N HCl-Lösung verwendet. Bei dem Gefüge des untersuchten hochfesten Werkstoffes (40CrMoV4-6) handelte es sich um ein angelassenes martensitisches Gefüge.

Neben der Herstellung und Untersuchung des Bruchverhaltens der zwei gleichen martensitischen Gefüge mit unterschiedlichen Anlasstemperaturen (400 bzw. 600 °C) wurde auch der Wasserstoffgehalt von einigen Proben zum Zeitpunkt des Bruches gemessen.

Darauf aufbauend sollte eine Wärmebehandlung gefunden werden, bei welcher der Werkstoff eine geringere Anfälligkeit für die wasserstoffinduzierten SpRK besitzt.

1.3 Vorgehensweise

Die Vorgehensweise der Masterarbeit ist in Abbildung 1.3 auf Seite 13 als Fließdiagramm dargestellt. Die grünen Felder zeigen den geplanten Verlauf. Jede wissenschaftliche Arbeit beginnt mit einer Literaturrecherche, welche das nötige Basiswissen liefert, sodass die Arbeit durchgeführt werden kann.

Bevor die Versuche gestartet wurden, mussten folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Versuchsaufbaufertigstellung
2. Erstellung der Kraft-Spannungskennlinie

Nach der Fertigstellung und dem Kalibrierung (Kraft-Spannungskennlinie) der Biegevorrichtung wurden die ersten Versuche gestartet. Im Zuge der Versuche und nachfolgender Untersuchungen der Bruchflächen der ersten Proben im Stereomikroskop wurde festgestellt, dass der Kerbdurchmesser bei allen Proben von den angegebenen 4 mm abwich. Die getätigten Maßnahmen waren die Neuberechnung der Biegespannung in Bezug auf die tatsächlichen Kerbdurchmesser (siehe Kapitel 3.2) und Rücksprache mit der Probenfertigung. Die Problemfindung und Behebung ist als roter Pfad gekennzeichnet.

Zur Charakterisierung der Ergebnisse wurde der Wasserstoffgehalt der Proben (Stichproben) zum Zeitpunkt des Bruches ermittelt und die Bruchflächen lichtmikroskopisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.



Abbildung 1.3: Vorgehensweise der Masterarbeit.

2 Literaturübersicht

2.1 Korrosion

Die Definition von Korrosion nach DIN 50 900 lautet: „Das Korrosionssystem nach 2.04 ist ein thermodynamisch offenes System, wobei an der Grenzfläche zwischen dem zum System gehörigen Teil des ionenleitenden Mediums und dem übrigen Teil des Mediums in der Umgebung ein Stoffübergang stattfindet.“ (5)

Es gibt mehrere Arten der Korrosion (Kontaktkorrosion, Lochfraßkorrosion, Spannungsrisskorrosion etc.). In dieser Masterarbeit wird die wasserstoffinduzierte verzögerte Spannungsrisskorrosion betrachtet. Die für diese Korrosionsart notwendige Sprödbriechanfälligkeit wird von drei Parametern bestimmt, welche in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt sind. Treten alle drei Einflussgrößen parallel auf, besteht die Möglichkeit der wasserstoffinduzierten SpRK (Sprödbriech). (6)

Die drei Einflussgrößen in dieser Masterarbeit:

1. Werkstoff: hochfester 40CrMoV4-6 Stahl
2. Mechanische Beanspruchung: Biegespannungen zwischen 1000 und 4000 MPa
3. Wasserstoff: Die Kerbe wird mit 4-6 Tropfen pro Minute mit einer 0,1N HCl-Lösung benetzt.



Abbildung 2.1: Sprödbriechanfälligkeit und Sprödbriechgefährdung hochfester Bauteile. (6)

2.2 Die Härtemessung

In der vorliegenden Masterarbeit wird die Messung der Härte nach Vickers als Haupthärtemessmethode verwendet. Die Vickershärte wird zur Bestimmung der Zugfestigkeit R_m [MPa] in die Brinellhärte umgerechnet (vgl. Gleichung 2.3 auf Seite 17). Der Hauptunterschied zwischen den beiden Prüfverfahren ist die Geometrie des Prüfkörpers.

Bei der Härtemessung nach Vickers dringt ein pyramidaler Diamant mit einer vorgegebenen Kraft für eine bestimmte Zeit in den zu untersuchenden Werkstoff ein. Dieser Vorhang hinterlässt einen in Abbildung 2.2 schematisch gezeigten Abdruck, anhand dessen die Härte bestimmt wird (vgl. Gleichung 2.1). Es wurde die Härtemessmaschine emco TEST (Typ M1C 010, Baujahr 2007) für die Härtemessung nach Vickers verwendet. (7)

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2}$$

Gleichung 2.1

HV.....Vickershärte

F.....Kraft in Newton

d.....Mittelwert der Durchmesser d1 und d2 in mm

Wird zum Beispiel mit einer Prüfkraft von 49 N nach 10 sec Eindringdauer ein mittlerer Durchmesser von 0,3 mm gemessen, beträgt die Härte 103 HV5.

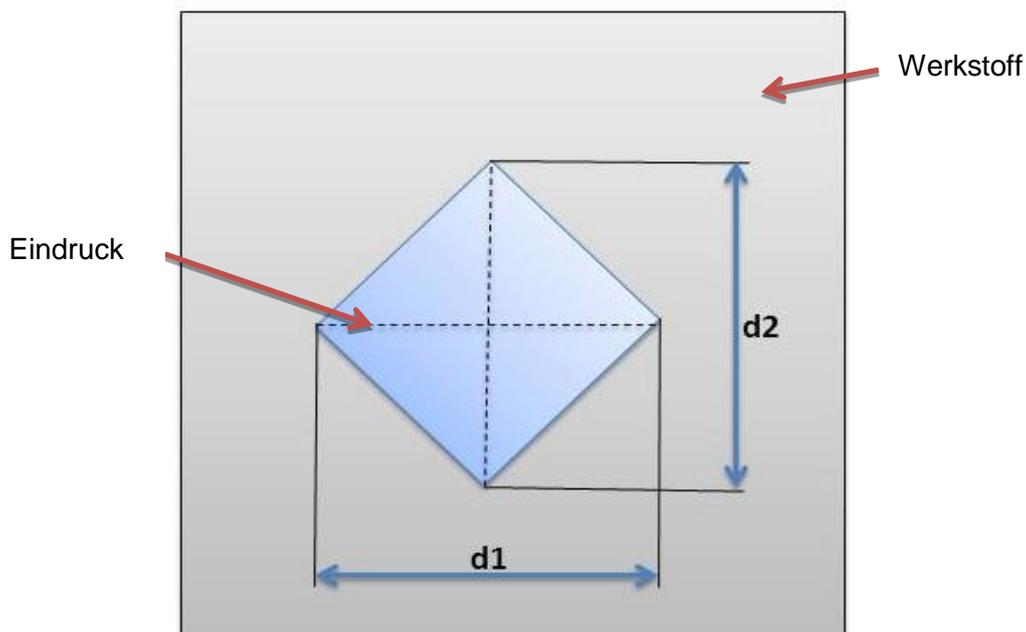


Abbildung 2.2: Bestimmung der Vickershärte. (7)

Bei der Härtemessung nach Brinell wird eine Stahlkugel als Prüfkörper verwendet. Zur Bestimmung der Härte wird diese mit einer vorgegebenen Kraft in das Material gedrückt und die Tiefe h und der Durchmesser D des Abdruckes bestimmt (vgl. Abbildung 2.3). Die so erhaltene Eindringtiefe und der Eindringdurchmesser werden für die Berechnung der Brinellhärte (Gleichung 2.2) benötigt. (7)

$$HB = 0,102 \cdot \frac{2F}{\pi \cdot D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Gleichung 2.2

HB.....Brinellhärte

F.....Kraft in Newton

DDurchmesser der Kugel in mm

d.....Mittlerer Eindruckdurchmesser in mm

h.....Eindrucktiefe in mm

Als exemplarisches Beispiel sei hier die Brinellhärte von 400 HB 1/20/10 erwähnt. Dies entspricht einer Brinellhärte von 400 mit einem Prüfkörperdurchmesser D von 1 mm, einer Prüfkraft von 196,2 N und einer Eindringdauer von 10 sec entspricht.

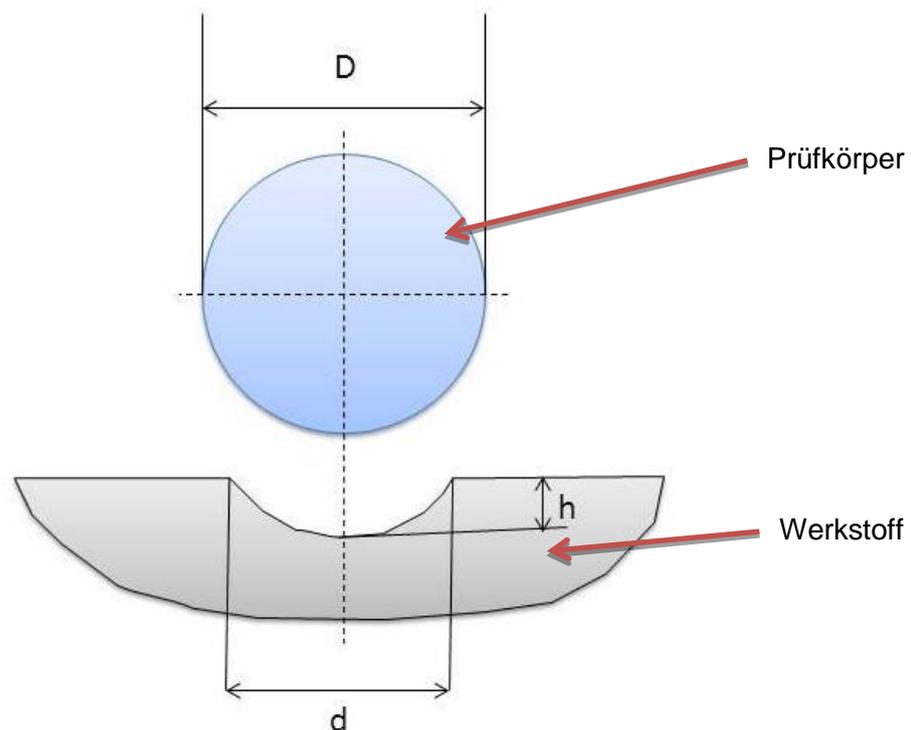


Abbildung 2.3: Bestimmung der Brinellhärte. (7)

Zur Ermittlung der Zugfestigkeit R_m aus der gemessenen Vickershärte muss diese in die Brinellhärte umgerechnet werden.

1. Die Vickershärte wird mit 0,95 multipliziert. Man erhält die Brinellhärte.
2. Zur Erhaltung der Zugfestigkeit muss die Brinellhärte mit dem Umrechnungsfaktor für Eisenwerkstoffe (3,5) multipliziert werden.

$$HB = 0,95 \cdot HV5 \rightarrow R_m = 3,5 \cdot HB$$

Gleichung 2.3

HB.....Brinellhärte

HV5....Vickershärte

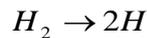
R_m Zugfestigkeit [MPa]

0,95....Umrechnungsfaktor von HV zu HB

3,5 Umrechnungsfaktor für Eisenwerkstoffe
von HB zu R_m

2.3 Die wasserstoffinduzierte Spannungsrissskorrosion

Hoch- und höchstfeste Stähle neigen wegen ihrer hohen Zugfestigkeiten (über 800 MPa) bzw. Härten häufig zur wasserstoffinduzierten Spannungsrissskorrosion. Voraussetzung jeder Schädigungstheorie ist, dass der Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert wird und dort dissoziiert (vgl. Gleichung 2.4). (8), (9)



Gleichung 2.4: Dissoziation von Wasserstoff.

Bei elastischen Dehnungsvorgängen und ungereinigter Metalloberfläche findet sich keine erhöhte Konzentration an atomarem/diffusiblem Wasserstoff im Inneren des Metalls, da der atomare Wasserstoff nicht in das Metall diffundiert, sondern zu H_2 rekombiniert. (10)

Bei langsamer plastischer Verformung adsorbiert und dissoziiert der molekulare Wasserstoff, da hier reine aktive Oberflächen vorhanden sind. Der Wasserstoff kann mit den so entstandenen, frei beweglichen Versetzungen in Wechselwirkung treten und in das Metallgitter diffundieren. Kubisch raumzentrierte (krz) Werkstoffe haben eine geringere Wasserstofflöslichkeit als kubisch flächenzentrierte (kfz) Werkstoffe (vgl. Kapitel 2.3.6). Bei kfz-Werkstoffen lagern sich Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätzen ein. Bei krz-Werkstoffen sind zwölf Tetraeder- und sechs Oktaederlücken für die Wasserstoffeinlagerung vorhanden, wobei Wasserstoff sich immer nur in eine der beiden Lückenarten einlagern kann. Bei Raumtemperatur sind vorwiegend die Tetraederlücken besetzt. Daher ist das zur Wasserstoffeinlagerung nutzbare Volumen bei krz-Werkstoffen deutlich geringer als bei kfz-Werkstoffen. (9), (10)

2.3.1 Die Wasserstoffdiffusion

Die Diffusion von Gasen in Feststoffen (vgl. Gleichung 2.5) ist abhängig von der Größe der diffundierenden Einheit und vom Diffusionskoeffizienten D [mm^2/s].

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Gleichung 2.5: Diffusionskoeffizient in Feststoffen. (11)}$$

E Energiebarriere in J/mol

R allgemeine Gaskonstante in J/K·mol

T Temperatur in K

D_0 temperaturabhängige Diffusionskonstante in mm^2/s

Im Periodensystem der Elemente ist Wasserstoff das kleinste Atom. Er besitzt ein Elektron und ein Proton. Durch seinen kleinen Durchmesser von $4,6 \cdot 10^{-2}$ nm diffundiert Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur schnell in das Metallgefüge. Bei 800 °C beträgt der Diffusionskoeffizient $2,7 \cdot 10^{-4}$ cm^2/s in α -Fe. Im Vergleich zu Wasserstoff hat Kohlenstoff einen Durchmesser von $0,77$ nm und einen Diffusionskoeffizienten von $1,7 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s bei denselben Bedingungen.

Werden die beiden Elemente (Wasserstoff und Kohlenstoff) anhand ihrer Beweglichkeit verglichen, so fällt auf, dass sich Wasserstoff im krz-Eisengitter bei 25 °C (RT) gleich verhält wie Kohlenstoff bei 1100 °C. (12)

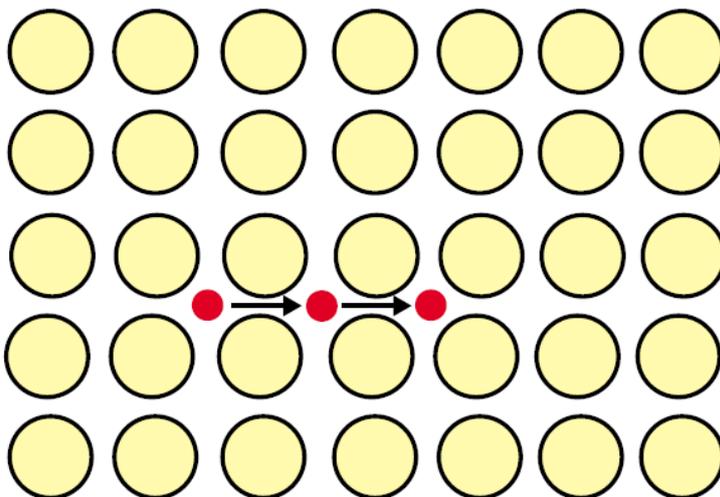


Abbildung 2.4: Diffusion des Wasserstoffes über den Zwischengittermechanismus im Eisengitter. (12)

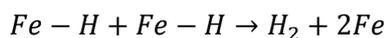
In Abbildung 2.4 wird die Diffusion von Wasserstoff im Eisengitter über den Zwischengittermechanismus dargestellt. Dabei diffundiert das Atom unter Aufbringung einer Aktivierungsenergie E_a von einem Zwischengitterplatz zum nächsten. E_a ist jene Energie, die benötigt wird, um Gitteratome soweit zu verschieben, dass das Wasserstoffatom durchdiffundieren kann. (12)

Bevor es zur Diffusion im Werkstoff kommt, muss der Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert werden und dort dissoziieren. Die Dissoziation ist ein endogener Prozess, bei dem Energie (rund 436 kJ/mol) aufgewendet werden muss. Promotoren (vgl. Kapitel 2.3.5) vereinfachen die Dissoziation und die nachfolgende Wasserstoffaufnahme.

Die Adsorption von Wasserstoff an der Metalloberfläche wird durch die Volmer-Reaktion (vgl. Gleichung 2.6) beschrieben. Bei dieser Reaktion wird Wasserstoff kovalent an die Eisenatome gebunden. Die Eisen-Wasserstoff-Bindung bricht in der Gegenreaktion, der sogenannten Tafel-Reaktion, auf und der Wasserstoff rekombiniert (vgl. Gleichung 2.7). Ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs diffundiert in das Gefüge, wohingegen der andere Teil durch die Tafel-Reaktion rekombiniert und in die Umgebung desorbiert. (9)



Gleichung 2.6: Volmer-Reaktion. (9)



Gleichung 2.7: Tafel-Reaktion. (9)

Es haben sich vier Theorien zur Erklärung der wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion etabliert, welche in den Kapiteln 2.3.2 bis 2.3.5 beschrieben werden.

2.3.2 Die Dekohäsionstheorie

Die für den hochfesten Stahl wichtigste Wasserstoffversprödungstheorie ist die Dekohäsionstheorie, welche von Troiano erstmals vorgeschlagen wurde. Dieser Theorie zufolge wird aus der Umgebung Wasserstoff an die Metalloberfläche adsorbiert, im nächsten Schritt dissoziiert der Wasserstoff, diffundiert mit einem Diffusionskoeffizienten D [mm^2/s] in das Metall und wird im Metallgitter absorbiert. (9)

Wasserstoff sammelt sich vor allem in Bereichen hoher Spannungsfelder, wie z.B. Risspitzen, Kerben, Gitterfehlstellen (Versetzungen). Reichert sich der Wasserstoff im elastisch verzerrten Gitter an, kommt es zum Gorsky-Effekt. Dieses Modell beschreibt den Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Spannungen und der Wasserstoffkonzentration im Werkstoff. Der Wasserstoff diffundiert in Bereiche großer Spannungen (vgl. Abbildung 2.5). (9), (10)

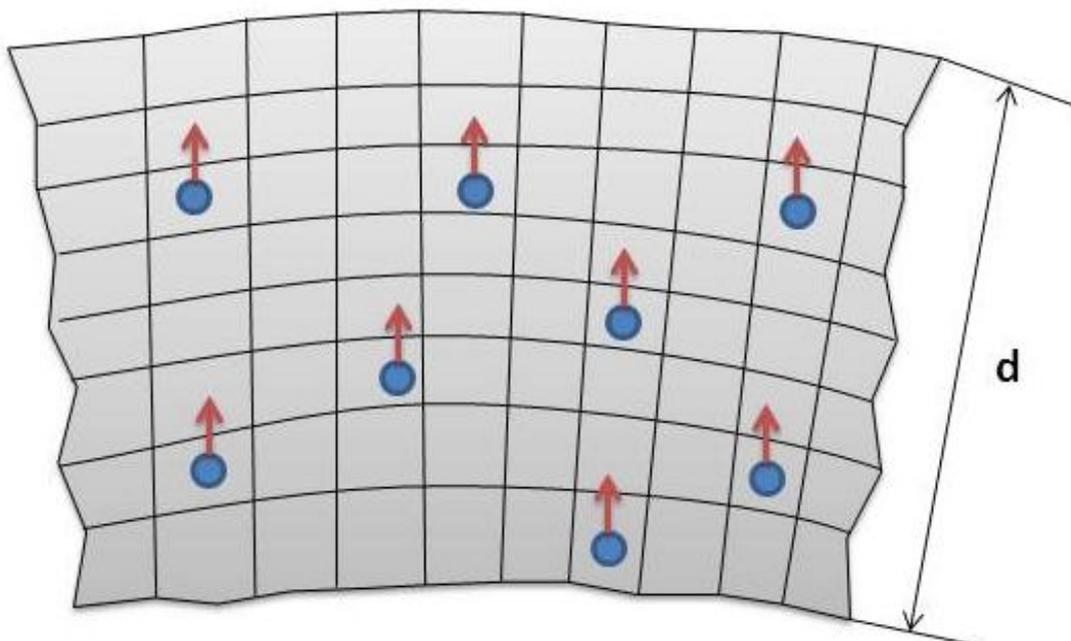


Abbildung 2.5: Der Gorsky-Effekt. (13)

Der Wasserstoff schwächt die Metall-Metall-Bindung, wodurch es zu Spalt- und Korngrenzenbrüchen kommt. Das positive Wasserstoffion schwächt durch die abstoßende Wirkung der positiven Ladung die Metallbindung. Dies bewirkt, wie in Abbildung 2.6 skizziert, eine Aufweitung und Schwächung des Gitters.

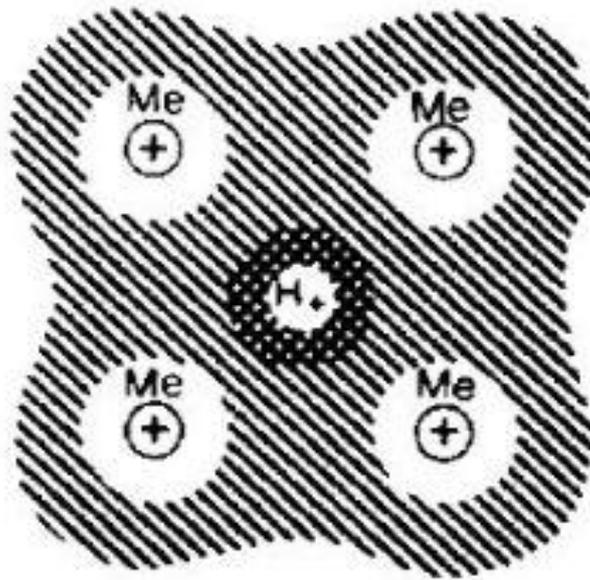


Abbildung 2.6: Die Dekohäsionstheorie. (10)

Bei Werkstoffen mit Zugfestigkeiten über 900 N/mm^2 kommt es zu interkristallinen Spaltbrüchen entlang der Korngrenzen. Bei Zugfestigkeiten unter 900 N/mm^2 treten transkristalline Spaltbrüche entlang der Netzebenen auf. (14)

2.3.3 Die Drucktheorie

Diese Theorie ist meistens für niedrigfeste Werkstoffe von Bedeutung. Sie wurde von Zappfe und Sims entwickelt und beschreibt die Rekombination des Wasserstoffs im Inneren des Werkstoffes im Bereich von Fehlstellen. Durch die Volumenzunahme entstehen hohe Spannungen, welche die Größenordnung von Atom-Atom-Bindungskräften (mehrere 100 kJ/mol) erreichen können. Daraus folgt eine Rissfortschrittsbeschleunigung und in weiterer Folge kommt es zum Bruch. (9), (10)

In Abbildung 2.7 ist die Rekombination von Wasserstoff gezeigt. Die daraus resultierende Volumenzunahme und Blasenbildung wird z.B. in Beizprozessen als Beizblasenbildung bezeichnet.

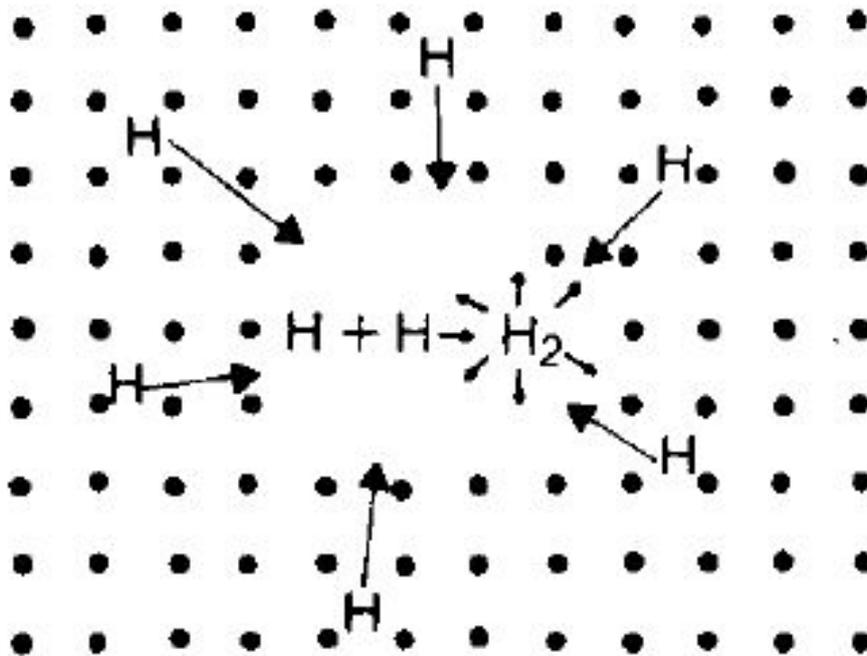


Abbildung 2.7: Die Drucktheorie. (10)

2.3.4 Die Adsorptionstheorie

Diese Theorie wird auch Griffith-Modell genannt und bezieht sich vor allem auf ideal spröde Werkstoffe, welche sich bis zum Bruch nur elastisch verformen. Sie besagt, dass die Bruchspannung proportional zur Wurzel der Oberflächenenergie ist. Die Oberflächenenergie ist eine Funktion des E-Moduls, der Flächenenergien und der Bruchlänge (vgl. Gleichung 2.8). (15)

$$\sigma_{\text{Bruch}} \approx \sqrt{E_{\text{Oberfläche}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma_s}{\pi \cdot c}}$$

Gleichung 2.8: Bruchspannung.

σ_{Bruch} Bruchspannung

$E_{\text{Oberfläche}}$ Oberflächenenergie

E E-Modul

γ_s Energie zur neuen Bruchflächenbildung

c Risslänge eines elliptischen Risses

Weiters beschreibt diese Gleichung, wie die Reduzierung der Oberflächenenergie zu einer Reduktion der Bruchspannung führt. Eine Reduzierung der Oberflächenenergie wird durch die Adsorption von Wasserstoff an der Oberfläche bewirkt. Gase mit höheren Adsorptionswärmen als Wasserstoff können risswachstumshemmend wirken und in weiterer Folge die Wirkung des Wasserstoffs ausgleichen. (9)

In Abbildung 2.8 ist die Adsorption und Diffusion von Wasserstoff an Gitteratomen im vereinfachten Gitter skizziert.

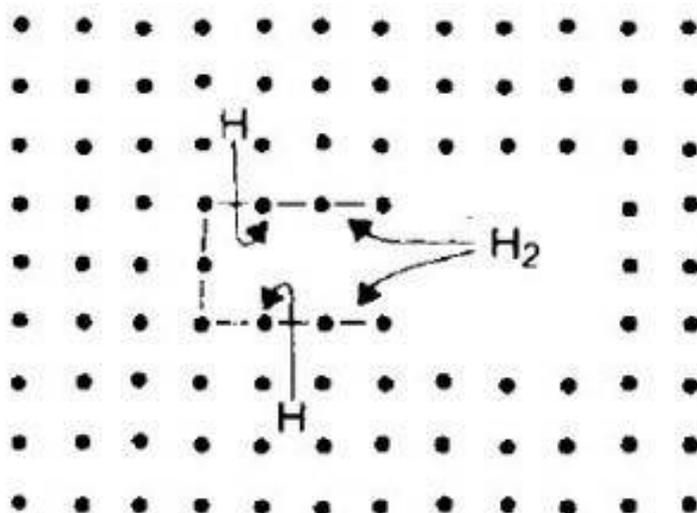


Abbildung 2.8: Die Adsorptionstheorie. (10)

2.3.5 Die Versetzungstheorie

Diese Theorie basiert auf der Annahme, dass Wasserstoff in Bereiche hoher Versetzungsdichte diffundiert. Dadurch wird z.B. die Versetzungsbewegung behindert und es kommt zu einer Herabsetzung der Duktilität. In weiterer Folge erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eines plötzlich auftretenden wasserstoffinduzierten Sprödbruchs. Im Gegensatz zu dieser Theorie steht eine auf Beachem zurückgehende Theorie. Hier erleichtert Wasserstoff die Versetzungsbeweglichkeit und verringert als Folge die Streckgrenze. Es kommt zur sogenannten wasserstoffinduzierten Entfestigung des Materials und zur Erleichterung des Rissfortschrittes. (9), (10)

Weiters ist zu beachten, dass die Wasserstoffaufnahme durch plastische Verformung, aber auch durch Promotoren begünstigt wird. Promotoren sind unter anderen H_2S , HCN , Co-, Se- und As-Verbindungen. Die Festigkeit und die Oberflächenbeschaffenheit der Probe sind weitere relevante Kriterien für die Wasserstoffaufnahme von Werkstoffen. (8)

In Abbildung 2.9 ist die Diffusion von Wasserstoffatomen in Bereiche hoher Versetzungsdichte dargestellt.

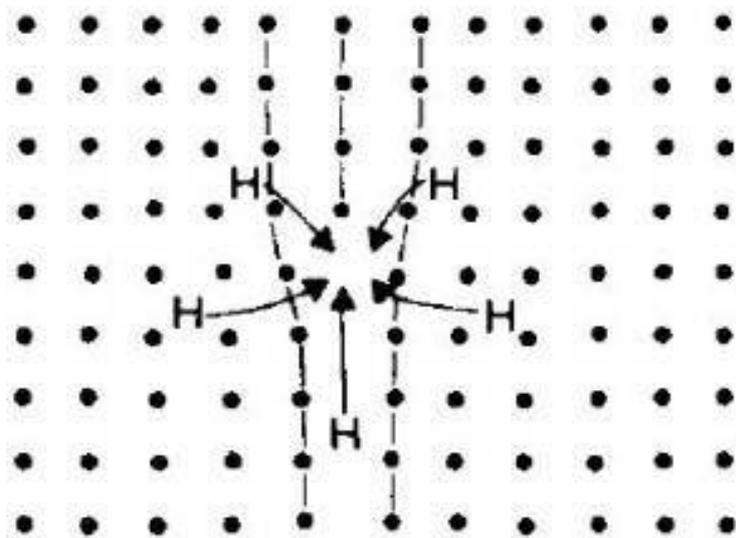


Abbildung 2.9: Die Versetzungstheorie. (10)

2.3.6 Die Wasserstoffaufnahme

Neben der Adsorptions- und Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffes im Metall ist die Wasserstoffaufnahme des Werkstoffes von Bedeutung.

Diese ist abhängig von der Temperatur, den Spannungen und dem Gefüge. In Abbildung 2.10 ist die Wasserstoffaufnahme von Eisen dargestellt. Es kommt beim Übergang Schmelze → Festkörper zu einem starken Abfall der Wasserstoffaufnahme. Dies ist auf die geringere Löslichkeit von Gasen in Feststoffen gegenüber der Löslichkeit in der Schmelze zurückzuführen. Gestützt wird dieser Effekt durch die unterschiedliche Anordnung der Atome. Bei raschem Abkühlen kann der Wasserstoff, welcher in der Schmelze gelöst ist, nicht schnell genug entweichen. Es kommt zu einer Übersättigung an Wasserstoff im Gefüge. Die Übersättigung bewirkt eine höhere Anfälligkeit gegenüber der wasserstoffinduzierten SpRK. Außerdem besteht eine Abhängigkeit des Aufnahmevermögens von der Gefügeart. Lokale Spannungen, Wasserstofffallen (z.B. Leerstellen, Versetzungen), Korngrenzen, Fremdatome und Mikrorisse führen zu einer zusätzlichen Erhöhung des Wasserstoffaufnahmevermögens des Werkstoffes. (16)

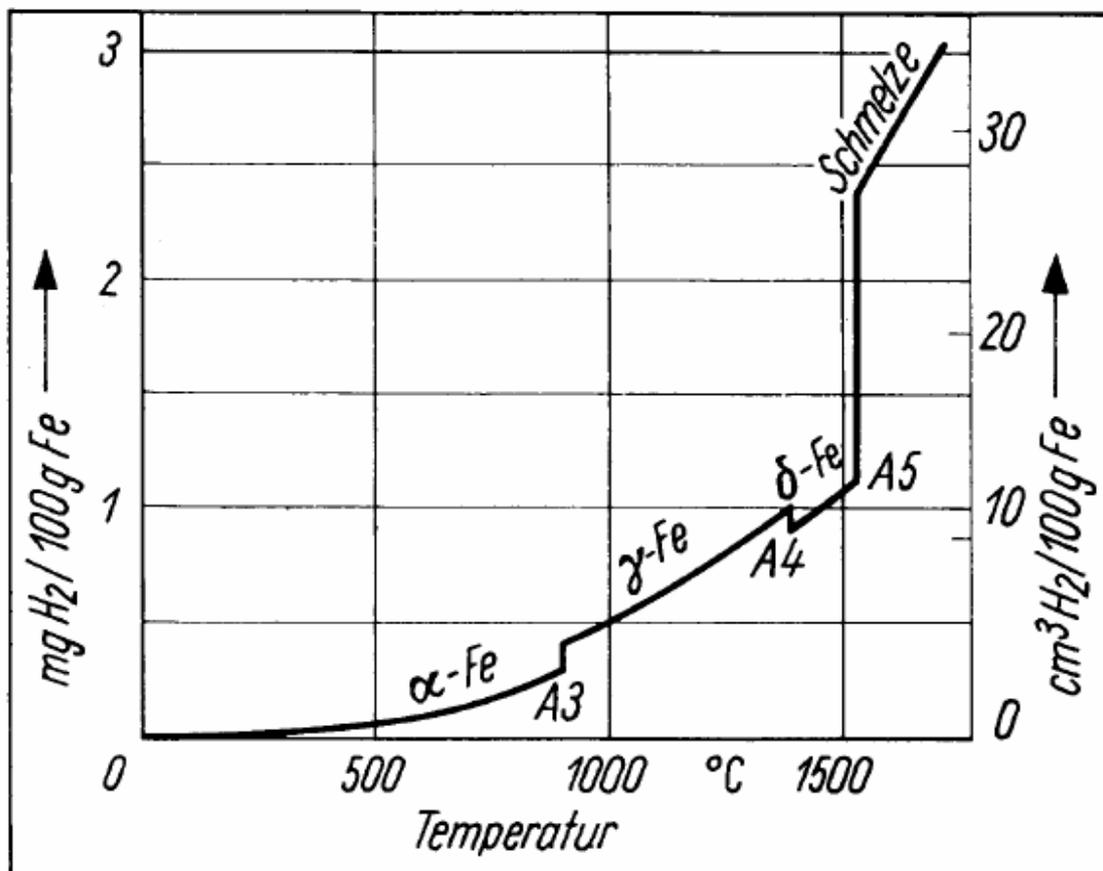


Abbildung 2.10: Aufnahmevermögen von Eisen an Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa. (16)

2.4 Untersuchung des Wasserstoffgehaltes

Um den Wasserstoffeinfluss bzw. -eintrag besser zu verstehen, wurde der Wasserstoffgehalt von geprüften und ungeprüften Proben gemessen. Zur Untersuchung des aktuellen Wasserstoffgehalts der geprüften Proben wurden diese sofort nach Beendigung des Versuches in flüssigem Stickstoff eingefroren (vgl. Kapitel 2.4.1). Eine Reinigung der Proben, wie sie in Kapitel 4.3 beschrieben wird, ist hier nicht angebracht. Durch das Ultraschallbad und das Entrostungsmittel würde der Wasserstoff entweichen und die Wasserstoffgehaltsmessung somit verfälscht.

2.4.1 Die Wasserstoffbestimmung

Für die Wasserstoffmessung wurden die Proben direkt nach der Herausnahme in flüssigem Stickstoff, bei -196 °C , eingefroren.

Die Proben wurden am Beginn in einem 1 L-Dewar eingefroren, welcher zwei Mal täglich mit flüssigem Stickstoff nachgefüllt werden musste. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben in einem kleinen Polypropylenbecher mit Hilfe einer Metalldrahtaufhängung in einem 10 L-Dewargefäß aufgehängt (vgl. Abbildung 2.11 und Abbildung 2.12).



Abbildung 2.11: Proben im Dewargefäß.



Abbildung 2.12: Proben im Inneren des Dewargefäßes.

2.4.2 Die Schmelzextraktionsanalyse

Die Schmelzextraktionsanalyse wurde mit dem Analysengerät Leco TCH 600 (Abbildung 2.13) durchgeführt. Folgende Gerätespezifikationen wurden der Homepage der Firma Leco (17) entnommen:

- simultaner NOH-Analysator für anorganische Feststoffe
- Messbereich von 0,05 ppm bis 100 (O,N)%, H von 0,1 ppm bis 100 %
- ideales Gerät für Keramiken (hohe N- oder O-Gehalte), z.B. 150 mg Si_3N_4 oder 100 mg Al_2O_3 oder 100 mg TiH_2 messbar
- Temperaturen > 3100 °C, Spezialmöglichkeiten zur Oxidphasenseparation
- integrierte Trägergasvorreinigung

Die Kalibration des Gerätes erfolgt auf $6 \pm 0,2$ ppm.



Abbildung 2.13: Schmelzextraktionsanalysengerät Leco TCH 600. (17)

Standardisierter Versuchsablauf:

- 1.) Vor jedem Versuch wird die Atmosphäre des Graphittiegels abgesaugt.
- 2.) Mittels eines Stroms von 900 A wird der Tiegel ausgegast.
- 3.) Die Probe wird in den Tiegel befördert und aufgeheizt.
- 4.) Die Analyse erfolgt mit einem Analysenstrom von 950 A. Der beim Aufheizen entstandene Sauerstoff bildet mit dem Kohlenstoff des Tiegels Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Diese Gase werden zum Detektor geleitet.
- 5.) Im Detektor befindet sich ein Kupferoxid Draht, welcher als Katalysator fungiert. Kohlenmonoxid wird zu Kohlendioxid und Wasserstoff zu Wasser oxidiert. Der Detektor besteht aus einer H₂O-sensiblen IR-Zelle und zwei Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-sensiblen IR-Zellen, in welchen H₂O und O₂ simultan gemessen werden. Neben der Bestimmung des Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes kann der Stickstoffgehalt mit Hilfe eines Wärmeleitsensors ebenfalls simultan gemessen werden.

2.4.3 Die Heißextraktionsanalyse

Bei der Heißextraktionsanalyse wurde das Analysengerät DH 603 Hydrogen Determinator von Leco (Abbildung 2.14) verwendet. Die von der Homepage der Firma Leco (17) entnommene Spezifikation lautet folgendermaßen:

- Frei programmierbarer Quarz-Röhrenofen bis 1100 °C
- Optionales Aufschlussmodul zur Perforation von Sondenproben zur Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffs
- Automatische Gaskalibration serienmäßig
- Probengröße bis zu 23 x 102 mm



Abbildung 2.14: Heißextraktionsanalysengerät DH603 Hydrogen Determinator. (17)

Standardisierter Versuchsablauf (18):

- 1.) Vor der Bestückung wird das Gerät auf die Analysentemperatur von 1050 °C aufgeheizt.
- 2.) Die Probe wird mittels eines Schiffchens in das Gerät eingeführt. Der Wasserstoff an der Oberfläche verdampft hierbei nahezu sofort und wird vom Trägergas (Stickstoff) zum Detektor transportiert.
- 3.) Der Detektor ermittelt den Wasserstoffgehalt über eine Änderung der thermischen Leitfähigkeit [W/m·K].

Die Probe wird innerhalb kurzer Zeit auf 1050 °C aufgeheizt, daher ist kein Unterschied zwischen dem diffusiblen und dem getrappten Wasserstoff bemerkbar.

2.5 Der Werkstoff 40CrMoV4-6

Der Werkstoff für die untersuchten Proben ist der Vergütungsstahl 40CrMoV4-6. Dessen Zusammensetzung ist aus Tabelle 2.1 ersichtlich.

Chemische Zusammensetzung								
C %	Si % max.	Mn %	P % max.	S % max.	Cr %	Mo %	V %	Al _{tot} max.
0,36-0,44	0,4	0,45-0,85	0,03	0,03	0,9-1,2	0,5-0,65	0,25-0,-35	0,015

Tabelle 2.1: Die chemische Zusammensetzung des Werkstoffes 40CrMoV4-6. (19)

In Abbildung 2.15 ist die Stahlnormung für den verwendeten Stahl näher beschrieben. Die Zahl 40 steht für den Kohlenstoffgehalt welcher ca. 0,4 % beträgt. Die letzten beiden Ziffern stehen für den Chrom- und den Molybdängehalt des Stahles. Der Chromgehalt beträgt rund 1,2 % und der Molybdängehalt ungefähr 0,6 %.

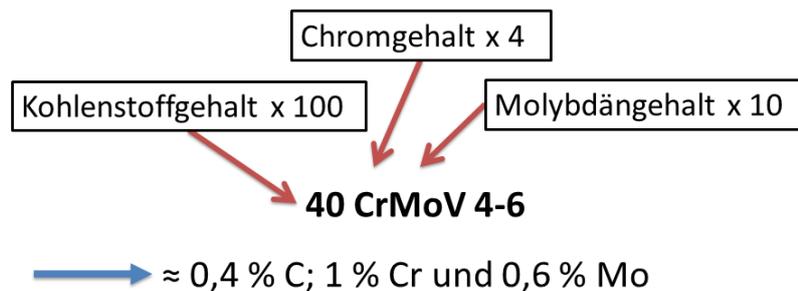


Abbildung 2.15: Stahlnormung des Stahls 40CrMoV4-6. (20)

2.5.1 Die Vergütung

Unter Vergütung versteht man das Härten und das anschließende Anlassen von Stählen. Dies ist bei Stählen nötig, welche hohen und teils sich schlagartig ändernden Belastungen ausgesetzt sind. Durch das Vergüten erlangen die Werkstoffe hohe Härten, Festigkeiten und Zähigkeiten.

Die Vergütung von Stählen basiert auf drei Schritten und ist in Abbildung 2.16 auf Seite 32 schematisch dargestellt.

1. Erwärmung (Austenitisierung)
2. Härten (durch rasches Abkühlen entsteht ein martensitisches Gefüge)
3. Anlassen

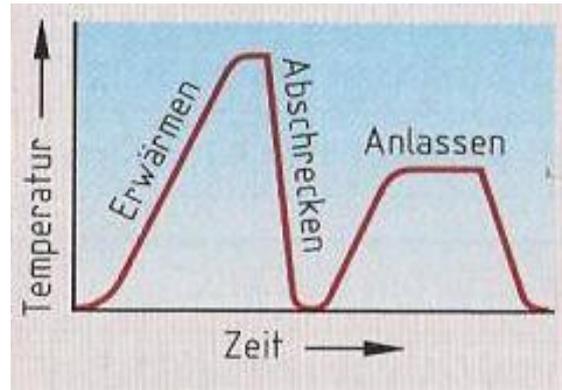


Abbildung 2.16: Vergüten. (21)

Nach dem Härten besitzt der Stahl eine sehr große Härte, Streckgrenze und Zugfestigkeit, jedoch auch geringe Bruchdehnungswerte und Zähigkeiten. Er ist dadurch sehr hart, hochfest und spröde. Durch das darauffolgende Anlassen (vgl. Abbildung 2.17) wird der Werkstoff zäher und weniger bruchempfindlich. (21)

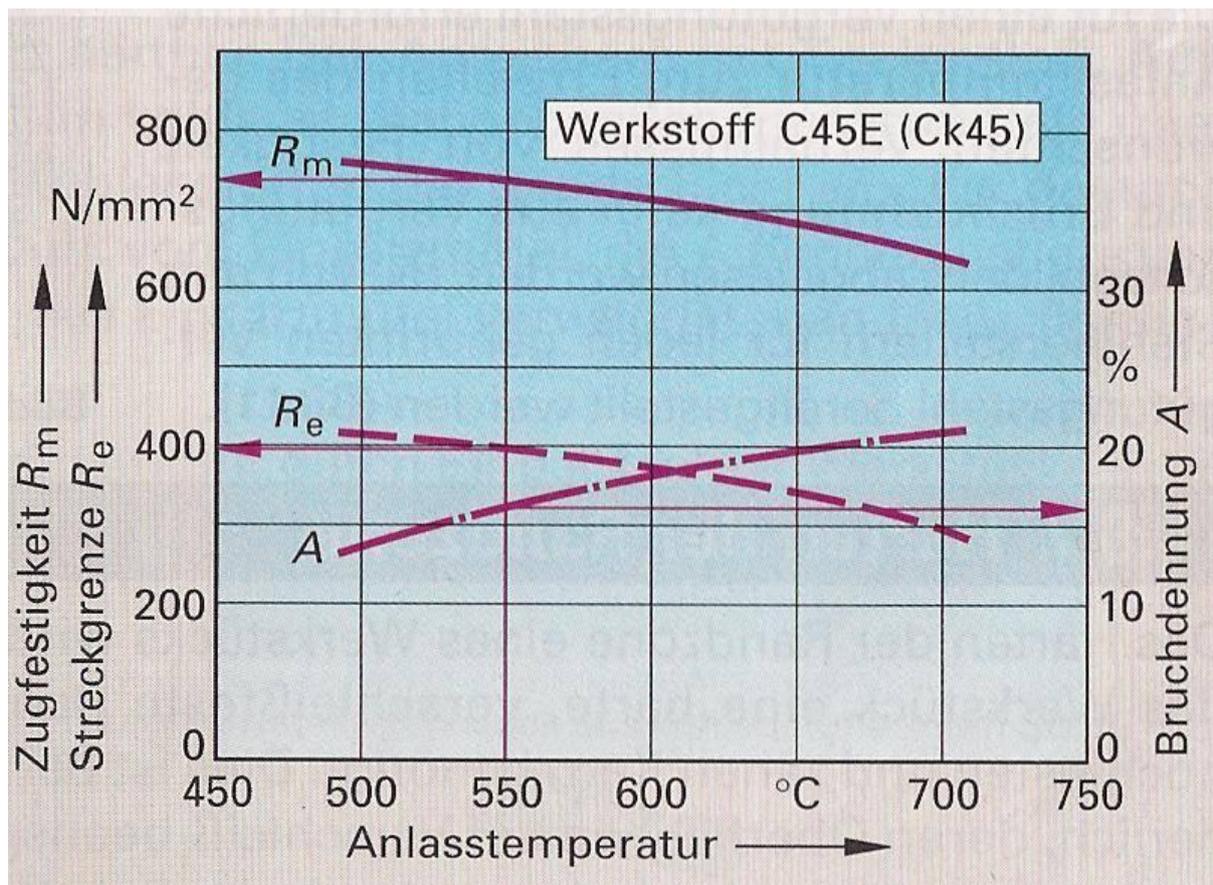


Abbildung 2.17: Vergütungsschaubild für den Stahl Ck45. (21)

Die Vergütung für den untersuchten Stahl 40CrMoV4-6 ist in Kapitel 4.1.1 näher beschrieben.

2.6 Der Versuchsaufbau

Die für die Versuche verwendete Biegevorrichtung ist in Abbildung 2.18 gezeigt.



Abbildung 2.18: Biegevorrichtung. (4)

Der Balken 1 erzeugt in der Probe 2 die erforderliche Biegespannung.

Das Drehmoment, welches über die Schraube 3 erzeugt wird, initiiert eine Biegespannung auf den Kerbquerschnitt.

Betrachtet man die Einspannung der Probe näher anhand der in Abbildung 2.19 dargestellten Skizze, so wird der Versuchsaufbau verständlicher.

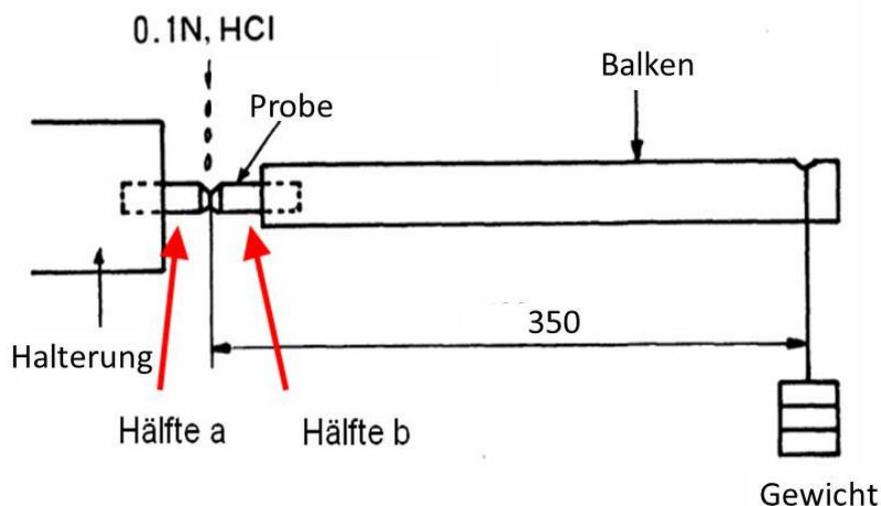


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Biegevorrichtung. (22)

Um eine genaue Messung zu ermöglichen, ist eine Wägezelle eingebaut, welche an ein Messgerät angeschlossen ist. Das Messgerät zeigt die Kraft in kg an. Für die Messung wurde die Kraft der Kalibrationskurve von N in kg umgerechnet (1 kg = 9,81 N). Für die Berechnung der Biegespannung (Kapitel 3.2) wurde wiederum die Kalibrationskurve (vgl. Abbildung 2.20) herangezogen und die Kraft von Kilogramm in Newton umgerechnet.

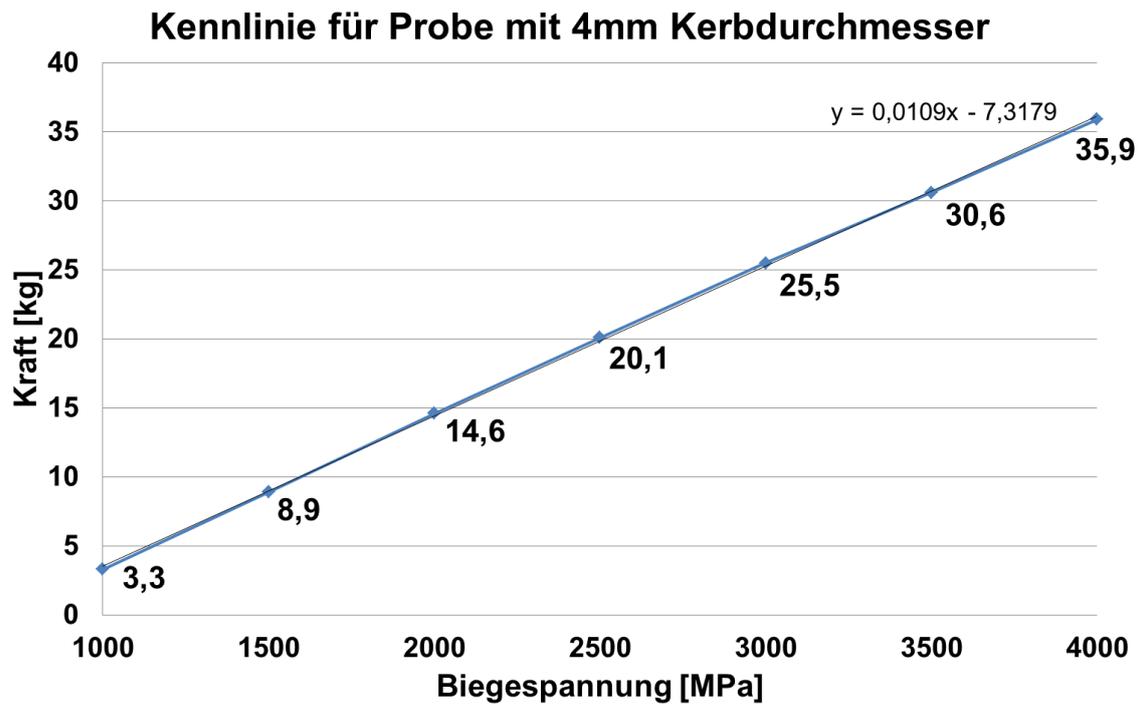


Abbildung 2.20: Kennlinie für Biegeproben mit 4 mm Kerbdurchmesser.

3 Versuchsvorbereitung

Die Rohlinge für die Prüflingsfertigung wurden von Voestalpine Austria Draht GmbH zur Verfügung gestellt. Bevor die Drähte auf einen Einspann-Passdurchmesser von 10g6 abgedreht werden konnten, mussten die Drähte gleichgerichtet und auf 100 mm gekürzt werden.

3.1 Die Probengeometrie – konstruktiver Aufbau

In Anlehnung an die Probengeometrie von Namiki und Isokawa wurde die Probengeometrie, welche in Abbildung 3.1 dargestellt ist, gewählt. (22)

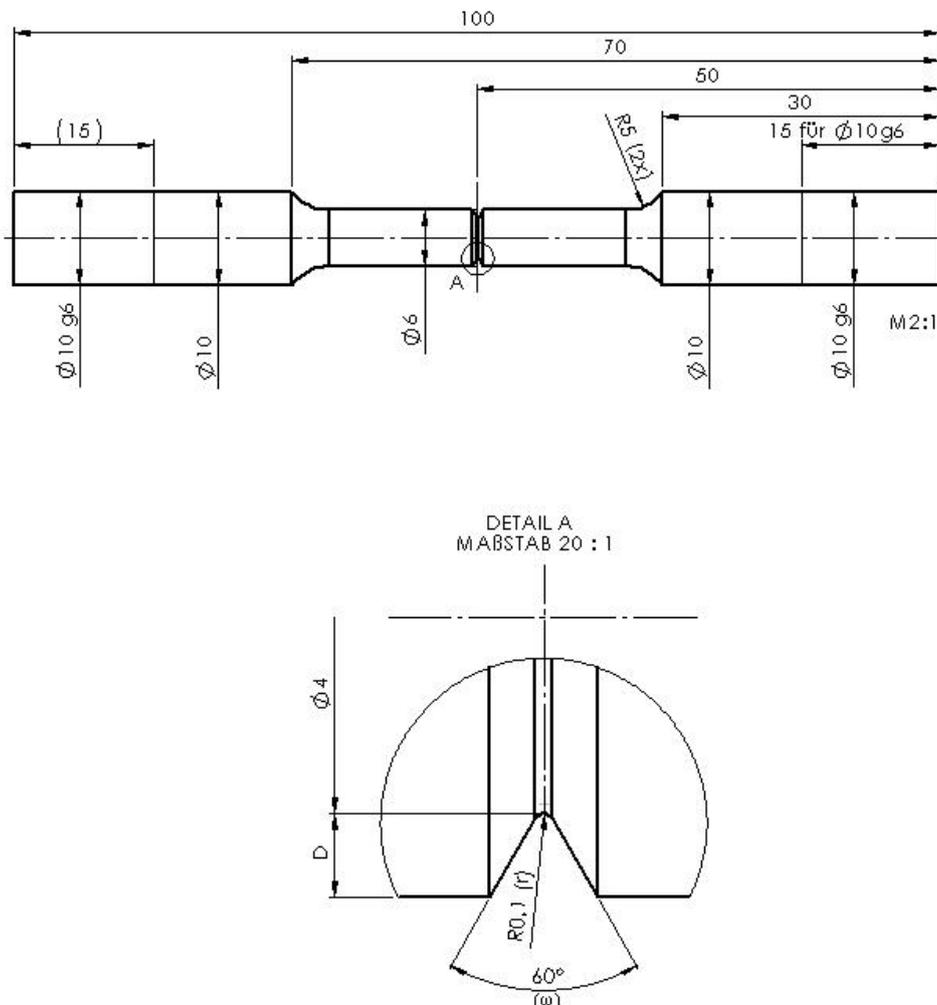


Abbildung 3.1: Probengeometrie der Biegeprobe. (22)

Vor- und Nachteile waren für die Entscheidung für diese Probengeometrie ausschlaggebend.

Die Vorteile:

- Der kleine Kerbradius von 0,1 mm ergibt die nötige Kerbschärfe.
- Der Öffnungswinkel von 60° bewirkt eine gute Benetzung der Kerbe mit der Säure.
- Durch den Verjüngungsradius von 5 mm beim Übergang des Durchmessers von 10 auf 6 mm wird in diesem Bereich die Kerbwirkung reduziert.

Die Nachteile:

- Die Fertigung der Probengeometrie wird durch die große Härte des martensitischen Gefüges erschwert.
- Für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist eine genaue Fertigung der Proben von Nöten.

Während der Fertigung der Proben traten Schwierigkeiten im Bereich der Kerbe auf. Die gewünschte Kerbschärfe wurde durch einen zu großen Kerbgrundradius (vgl. Abbildung 3.2 auf Seite 38) nicht erreicht. Die durch die Kerbgeometrieabweichung bedingte Reduzierung der Biegespannung wurde, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, rechnerisch ermittelt. Für alle darauf folgenden Versuche wurden die gemessenen Kerbgrundradien zur Berechnung der einzustellenden Biegespannungen herangezogen.

3.2 Der Einfluss des Durchmessers auf die Biegespannung

In weiterer Folge soll der Einfluss der Kerbgeometrie erläutert werden.

$$M = S \cdot W \quad \text{Gleichung 3.1}$$

$$W = \frac{d^3 \cdot \pi}{32} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

$$M_d = S \cdot \frac{d^3 \cdot \pi}{32} = \frac{\pi}{32} \cdot S \cdot d^3 \quad \text{Gleichung 3.3}$$

$$S_{ist} = \frac{M_d}{\frac{d^3 \cdot \pi}{32}} = \frac{32 \cdot M_d}{4^3 \cdot \pi} \quad | \quad d = 4mm \quad \text{Gleichung 3.4}$$

M..... Benötigtes Biegemoment [N·mm]

S vorgegebene Biegespannung [N/mm²]

W Widerstandsmoment [mm³]

d..... Kerbdurchmesser [mm]

M_d.... Biegemoment für den gemessenen Kerbdurchmesser [N·mm]

S_{ist} ... einzustellende Biegespannung für den gemessenen Kerbdurchmesser [N/mm²]

In Tabelle 3.1 ist ein Berechnungsbeispiel gezeigt. Eine Bruch- bzw. Prüfspannung S soll mit 1100 MPa auf den gemessenen Probendurchmesser d wirken. Für d werden zwei verschiedene Durchmesser (4,05 und 4,3 mm) gewählt.

Die Schritte der Berechnung sind folgende:

- 1.) Das Widerstandsmoment W_d wird für den gemessenen Durchmesser $d_{gemessen}$ berechnet. (Gleichung 3.2)
- 2.) Mit der Prüfspannung S_{soll} und W_d kann die Biegespannung M_d für $d_{gemessen}$ berechnet werden. (Gleichung 3.3)
- 3.) Da die Kalibrierung auf einen Kerbdurchmesser von $d=4$ mm ausgelegt ist, muss aus M_d die einzustellende Spannung berechnet werden. (Gleichung 3.4)

eingestellte Spannung S_{ist} [MPa]	Probendurchmesser $d_{gemessen}$ [mm]	Bruch- bzw. Prüfspannung S_{soll} [MPa]	M_d	W_d
1142	4,05	1100	7173	6,52
1367	4,30	1100	8586	7,81

Tabelle 3.1: Beispiel für die eingestellte Spannung bei verschiedenen Durchmessern.

In Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3 sind die Kerbgeometrien durch die blaue Linie hervorgehoben. In Abbildung 3.2 ist im Vergleich zu Abbildung 3.3 keine V-förmige Kerbe zu erkennen. Diese Probe wurde nicht zur Untersuchung verwendet. Der Grund hierfür war der um fast 20 % zu große Kerbdurchmesser und die dadurch resultierende geringe Kerbschärfe.

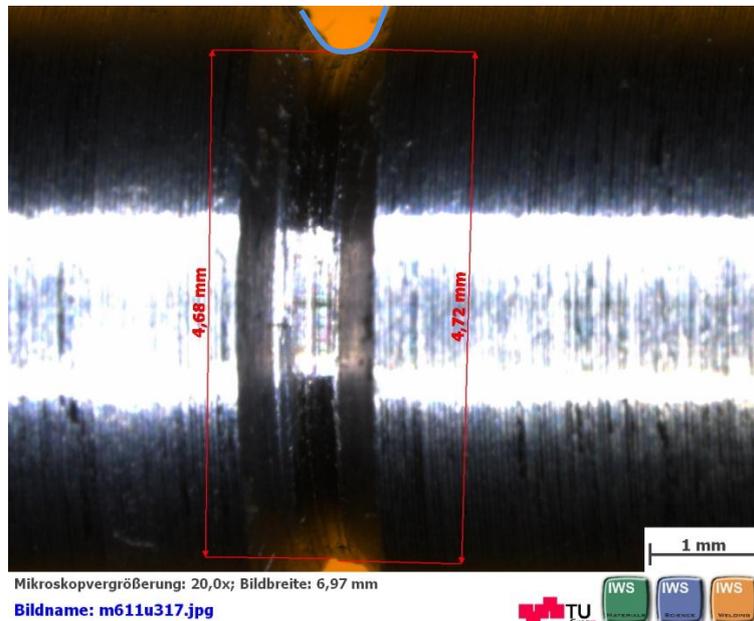


Abbildung 3.2: Kerbgeometrie bei einem Durchmesser von 4,7 mm.

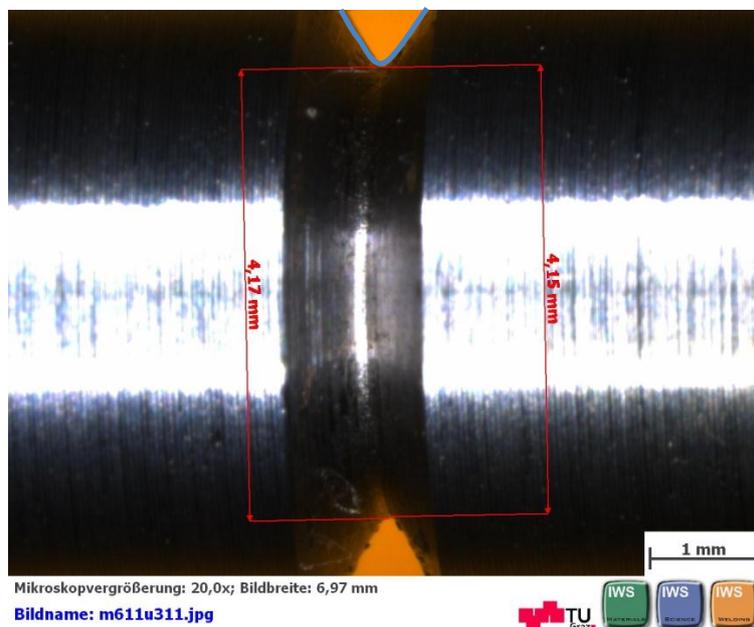


Abbildung 3.3: Kerbgeometrie bei einem Durchmesser von 4,16 mm.

3.3 Die Kerbwirkung

Die Kerbwirkung entspricht einer festigkeitsminimierenden Wirkung des Werkstoffes durch eine inhomogene Spannungsverteilung. Am Kerbgrund kommt es zu einem dreiachsigen Spannungszustand σ_1 ; σ_2 ; σ_3 [MPa] und zu einer maximalen Schubspannung τ_{max} [MPa]. In Abbildung 3.4 ist der dreiachsige Spannungszustand mit Hilfe der Mohrschen Spannungskreise erklärt. σ_3 ist die maximal anliegende Spannung und σ_1 die minimale. τ_{max} ist die Differenz zwischen der höchsten und der geringsten anliegenden Spannung (vgl. Gleichung 3.5). (7)

$$\tau_{max} = \sigma_3 - \sigma_1$$

Gleichung 3.5

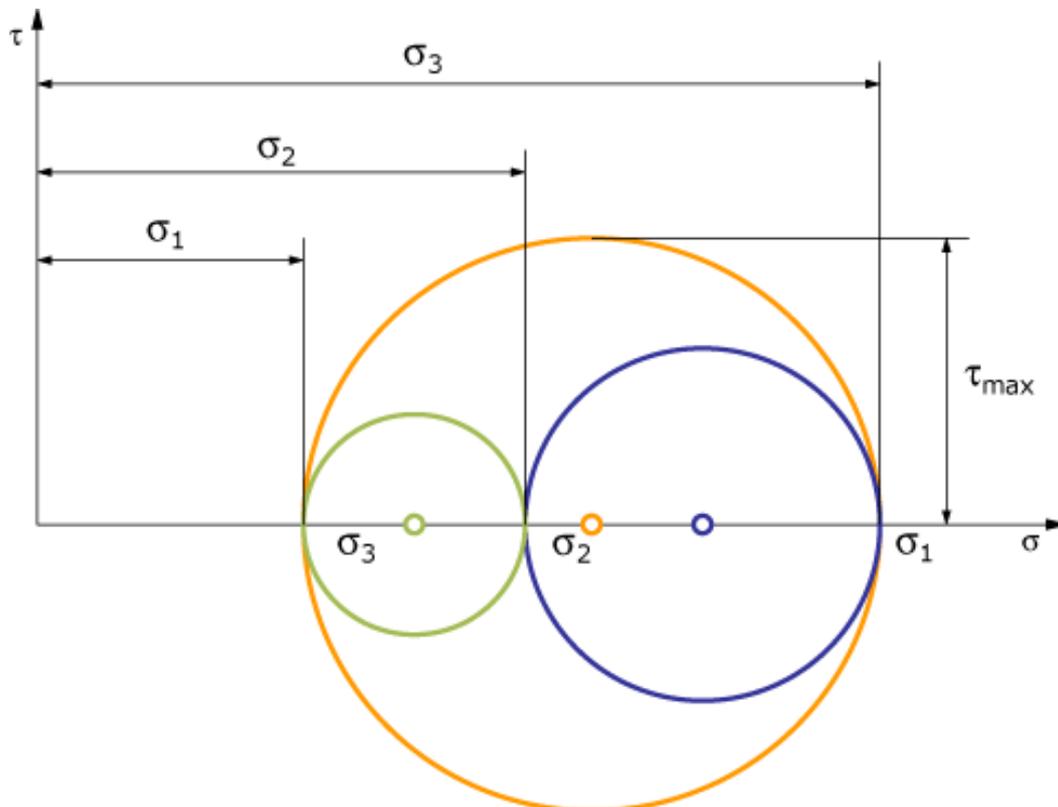


Abbildung 3.4: Dreiachsiger Spannungszustand. (23)

Die Gleichung nach Inglis (Gleichung 3.6) beschreibt die Erhöhung der Spannung durch eine Kerbe. Der Zusammenhang zwischen der Kerbgeometrie und der maximalen Spannung ist durch den Term $1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{r}}$ gegeben. Die für die Berechnung benötigten Parameter sind in Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 dargestellt. (24)

$$\sigma_{max} = \sigma_{nom} \cdot \left(1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{r}} \right)$$

Gleichung 3.6

σ_{max} ... Spannung am Kerbgrund [N/mm²]

σ_{nom} ... Spannung einer ungekerbten Probe [N/mm²]

D... Kerbtiefe [mm]

r... Kerbgrundradius [mm]

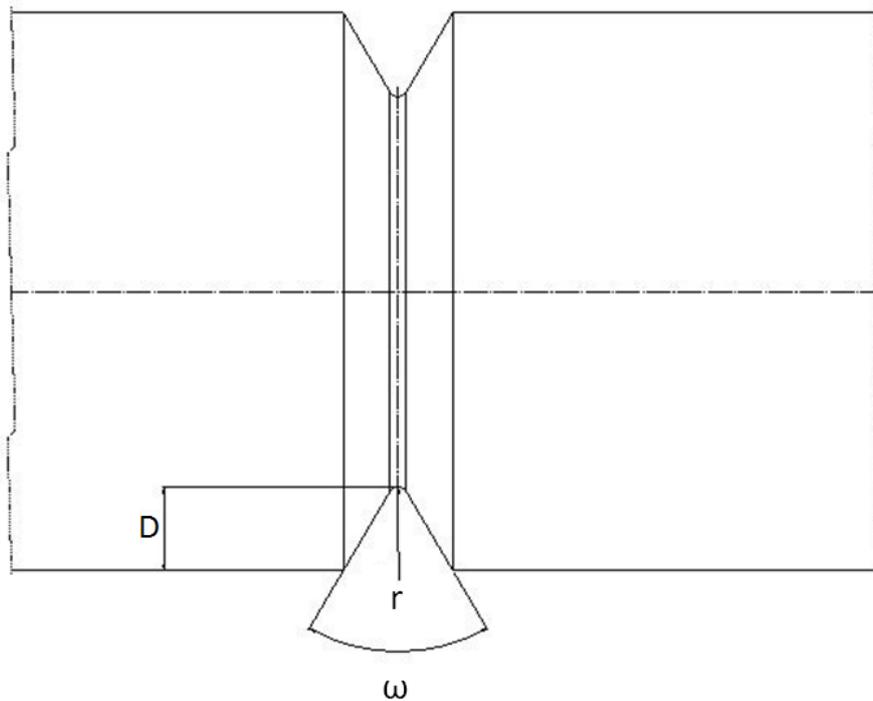


Abbildung 3.5: Kerbschärfe. (7)

Die Formzahl σ_k ist das Verhältnis zwischen der maximalen Spannung am Kerbgrund σ_{max} und der mittleren Spannung σ_n in der Restfläche (vgl. Gleichung 3.7).

$$\alpha_k = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_n}$$

Gleichung 3.7

Die Formzahl ist im Besonderen von drei Punkten abhängig:

- 1.) Von der Kerbschärfe k , welche das Verhältnis vom Restradius der Probe w und dem Kerbgrundradius r ist. (Gleichung 3.8, Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6)
- 2.) Vom Verhältnis der Kerbtiefe zum Kerbgrundradius D/r . (Abbildung 3.5)
- 3.) Vom Öffnungswinkel ω der Kerbe. (Abbildung 3.5)

$$k = \frac{w}{r}$$

Gleichung 3.8

Der Spannungsverlauf in einer gekerbten Probe während eines Biegeversuches ist in Abbildung 3.6 skizziert. Die maximale Spannung σ_{max} befindet sich am Kerbgrund. Die Spannung fällt danach exponentiell ab, bis sie in der Mitte der Probe auf null sinkt. Die Zugspannung wandelt sich in eine Druckspannung um, was durch den Wechsel einer negativen in eine positive Spannung verdeutlicht wird (vgl. Abbildung 3.6). (24)

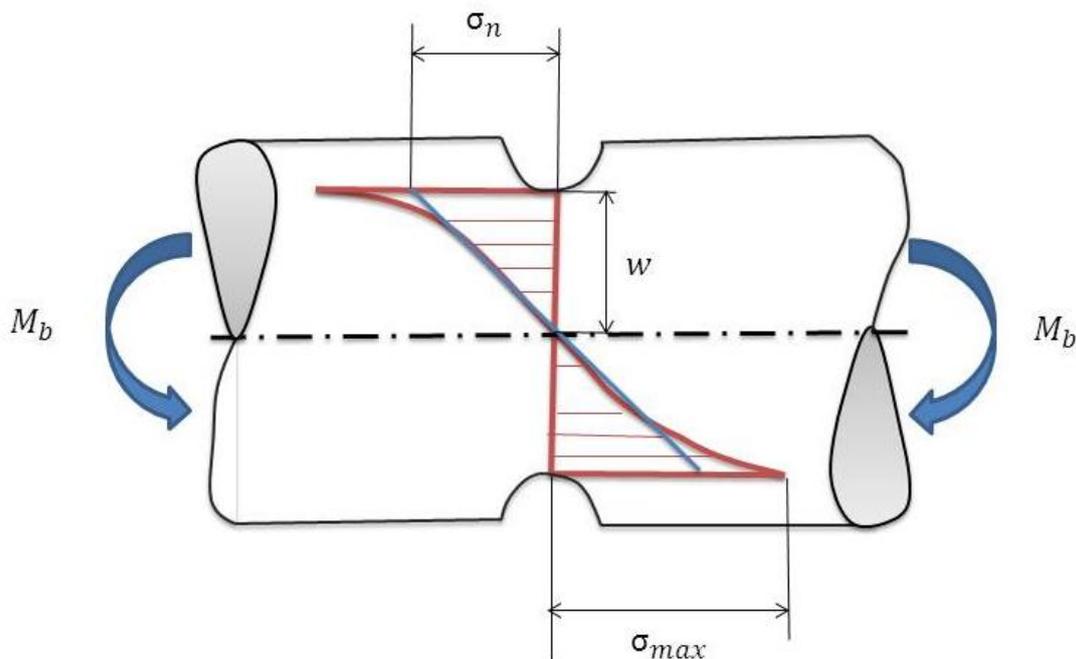


Abbildung 3.6: Kerbspannungsverlauf einer gekerbten Probe unter Biegespannung. (25), (23)

4 Die Versuchsdurchführung

4.1 Die Wärmebehandlung

Die auf 100 mm gekürzten Drähte wurden vor der Fertigung am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik wärmebehandelt. (26)

Die Mikrostruktur einer Stichprobe wurde vor dem Beginn der Untersuchungen charakterisiert. Es wurden lichtmikroskopische Bilder aufgenommen und Härtemessungen durchgeführt.

Der Durchmesser der Proben wurde nach der Fertigung (Maßabweichung = $\text{Kerbdurchmesser}_{\text{ist}} - \text{Kerbdurchmesser}_{\text{soll}}$) im Stereomikroskop gemessen. Anhand der Durchmesser wurde die anzulegende Spannung berechnet. Die Berechnung ist in Kapitel 3.2 und die Probengeometrie in Kapitel 3.1 beschrieben.

Anhand des Zeit-, Temperatur- und Umwandlungsschaubildes (ZTU-Schaubild) wurde die Wärmebehandlung der Proben bestimmt. Als Beispiel ist in Abbildung 4.1 ein kontinuierliches ZTU-Schaubild des Stahls CK45 dargestellt.

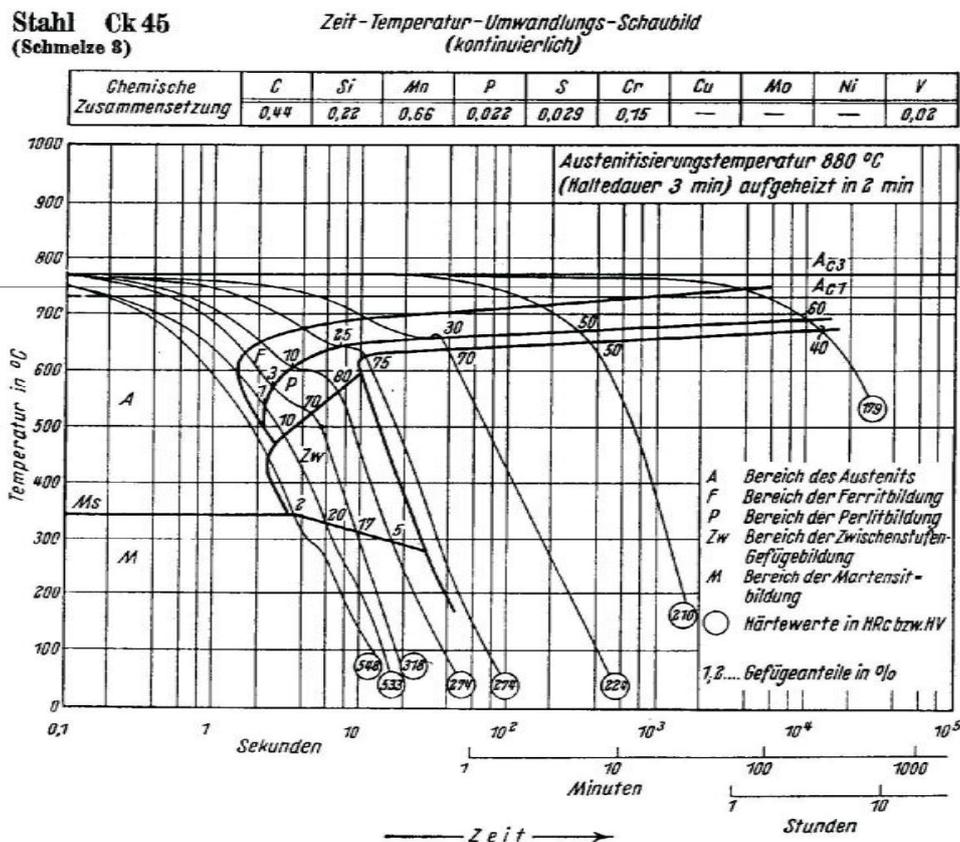


Abbildung 4.1: Kontinuierliches ZTU-Schaubild des Werkstoffes Ck45. (7)

4.1.1 Herstellung der angelassenen martensitischen Proben

Die Wärmebehandlung bestand aus drei Schritten:

- 1) Bei 925 °C wurden die Proben für 30 min austenitisiert.
- 2) Sie wurden in Wasser abgeschreckt.
- 3) Die Proben wurden für 60 min angelassen (bei 400 bzw. bei 600 °C).

Beim Abschrecken der vollständig austenitisierten Proben in Wasser finden aufgrund der hohen Abkühlrate kaum Diffusionsvorgänge statt. Das kfz-Gitter klappt in das tetragonal verzerrte krz-martensitische Gefüge um. Es entstehen Spannungen durch die Verzerrung des Gitters und durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit kommt es zu einer Übersättigung des Gitters an Kohlenstoff. Durch das anschließende Anlassen werden Spannungen abgebaut und die Martensitnadeln beginnen in Ferrit und Zementitnadeln zu zerfallen. (20)

In Tabelle 4.1 sind die mechanischen Eigenschaften der beiden angelassenen martensitischen Gefüge gegenübergestellt. Das bei 600 °C angelassene Gefüge hat gegenüber dem bei 400 °C angelassenen eine geringere Festigkeit (Dehngrenze, Zugfestigkeit) und Härte, dafür jedoch eine höhere Brucheinschnürung (Zähigkeit). Die Änderung der mechanischen Werte werden in Vergütungsschaubilder (vgl. Vergütungsschaubild des Stahls Ck45 in Abbildung 2.17 auf Seite 32) dargestellt. Mit zunehmender Anlasstemperatur verringern sich die Werte der Zug- und Streckgrenze. Die Werte der Brucheinschnürung und in weiterer Folge der Zähigkeit steigen.

	Proben bei 400 °C angelassen	Proben bei 600 °C angelassen
Rm [MPa]	1597	1431
Rp0,2 [MPa]	1410	1288
Z [%]	49,6	56,4
HV5	477	448

Tabelle 4.1: Mechanische Eigenschaften für das angelassene martensitische Gefüge. (26)

4.1.2 Die Härtemessung

Zur ersten Untersuchung der Gefüge wurde eine Härtemessung durchgeführt. Hierfür wurde eine automatisierte HV5-Härtemessung mit einer Eindringdauer von 5 sec durchgeführt.

Bei der Härtemessung der angelassenen martensitischen Gefüge wurde jeweils ein Linienprofil über den Querschnitt erzeugt. Der schematische Härtelinienverlauf einer Probe ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Der Mittelwert der Härtemessungen betrug bei den bei 400 °C angelassenen Proben 488 HV5 und bei den bei 600 °C angelassenen Proben 448 HV5.

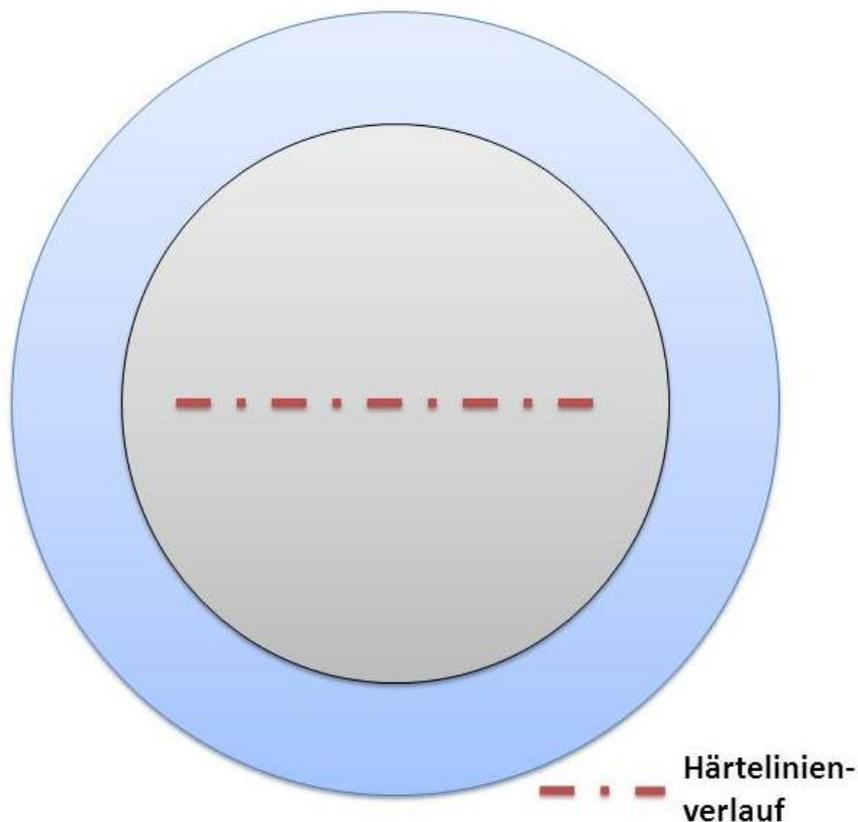


Abbildung 4.2: Schematischer Härtemesslinienverlauf.

Die gemessenen hohen Härten bestätigen die erfolgreiche Wärmebehandlung. Zur weiteren Bestätigung wurden metallographische Untersuchungen vorgenommen (vgl. Kapitel 4.1.3).

4.1.3 Das martensitische Gefüge

Von den am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik wärmebehandelten Drähten wurden für die Wärmebehandlung jeweils die ersten 2-3 cm abgeschnitten und lichtmikroskopisch untersucht (vgl. Abbildung 4.3). In Abbildung 4.4 ist die eingebettete Probe schematisch dargestellt. Die untersuchten Probenbereiche (Probenmitte und Randbereiche) können der Beschriftung entnommen werden. Der Schwerpunkt bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde auf das Gefüge in der Probenmitte und im Randbereich gelegt.



Abbildung 4.3: Probenahme am wärmebehandelten Draht.

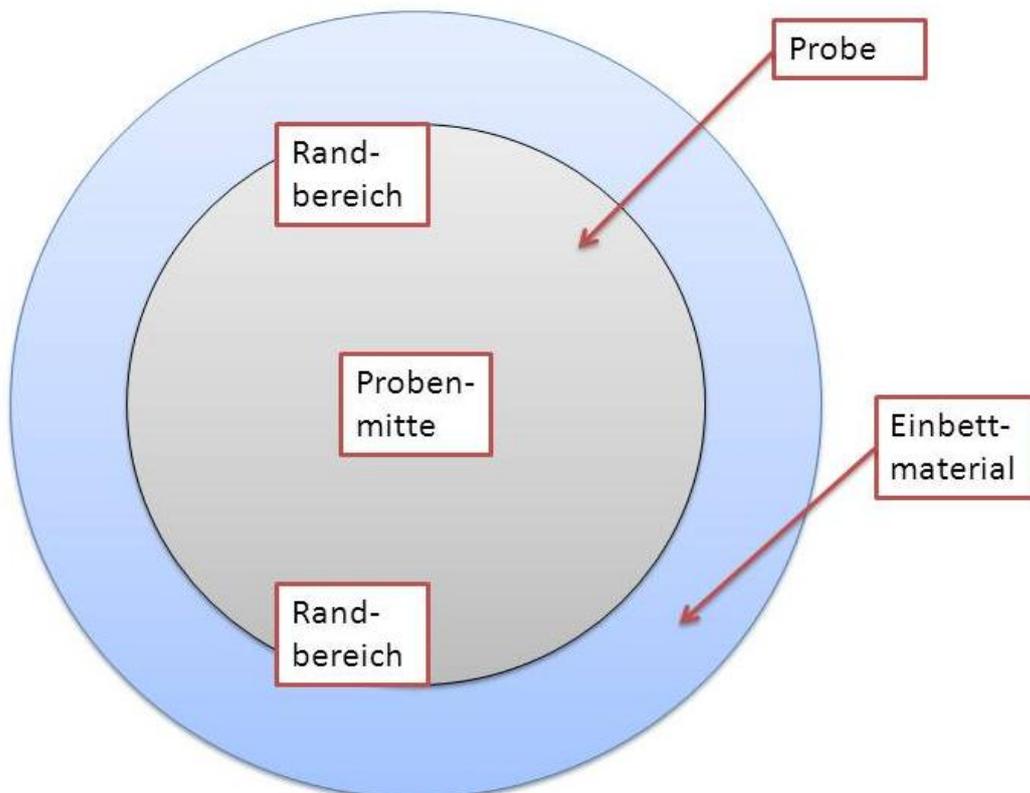


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung einer eingebetteten Probe.

Abbildung 4.5 zeigt die Probenmitte des Querschliffes der bei 400 °C angelassenen martensitischen Probe. Abbildung 4.6 zeigt den Randbereich des Querschliffes der Probe. Die Mitte des Schliffes weist ein martensitisches Gefüge auf. Bei der Betrachtung des Randbereiches ist erkennbar, dass es am Rand bis zu einer Tiefe von ungefähr 250 µm zu einer Entkohlung gekommen ist. Durch die Wärmebehandlung kommt es zu einer verstärkten Diffusion von Kohlenstoff an die Oberfläche und somit zur Entkohlung.

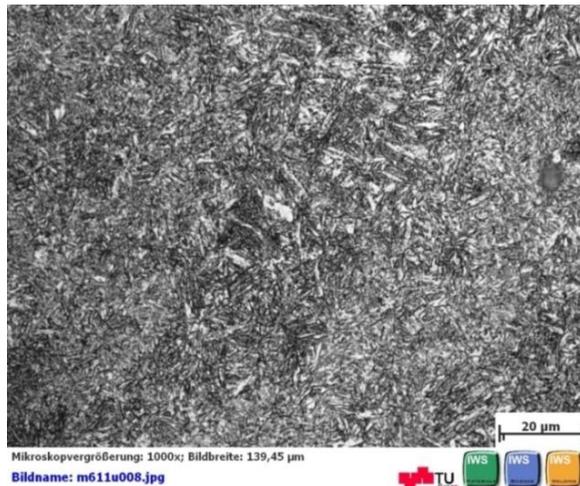


Abbildung 4.5: Mitte des Probenmaterials;
40CrMoV4-6 martensitisches Gefüge bei 400 °C
angelassen.

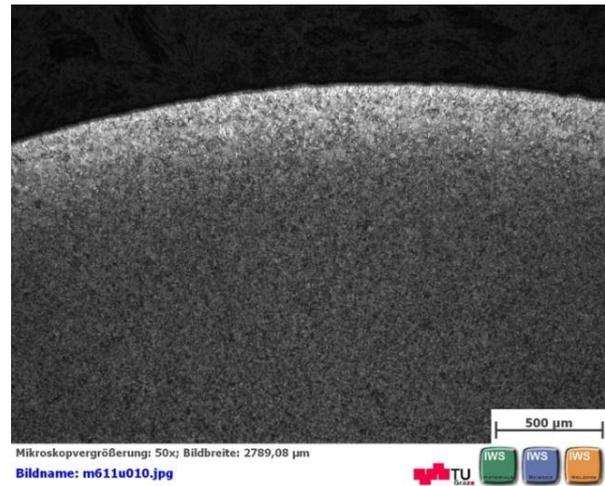


Abbildung 4.6: Randbereich des Probenmaterials;
40CrMoV4-6 martensitisches Gefüge bei 400 °C
angelassen.

Abbildung 4.7 zeigt die Mitte und Abbildung 4.8 den Randbereich des Querschliffes der bei 600 °C angelassenen martensitischen Probe. Wie bereits bei der bei 400 °C angelassenen Probe ist in der Mitte ein martensitisches Gefüge gut zu erkennen und im Randbereich (ca. 200 µm) ein durch die Wärmebehandlung an Kohlenstoff verarmtes Gefüge.

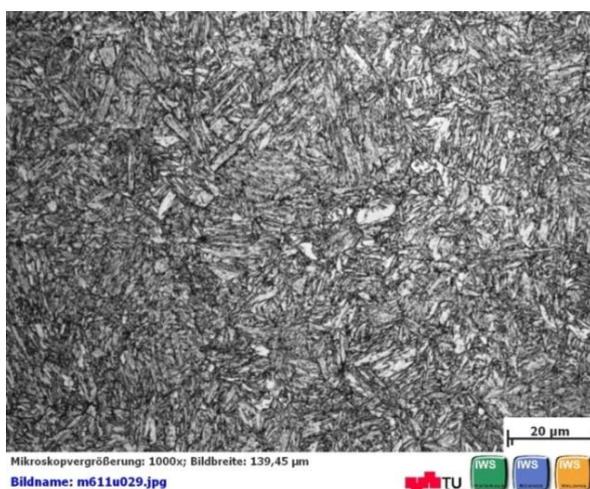


Abbildung 4.7: Mitte des Probenmaterials;
40CrMoV4-6 martensitisches Gefüge bei 600 °C
angelassen.



Abbildung 4.8: Randbereich des Probenmaterials;
40CrMoV4-6 martensitisches Gefüge bei 600 °C
angelassen.

4.2 Die Prüfung des verzögerten Bruchs

Die zu untersuchende Probe wurde zuerst in die Biegevorrichtung eingespannt. Die Kraft wurde mit Hilfe der Schraube eingestellt und zuletzt wurde die Schlauchklemme, welche das Tropfen der Säure verhinderte, entfernt. Die Säure benetzte die Kerbe der Biegeprobe mit 4-6 Tropfen pro Minute. In den ersten Minuten musste die Schraube innerhalb kurzer Intervalle ein paar Mal nachgezogen werden, da sich die Probe durch die angelegte Kraft leicht verbog. Diese Problematik wird weiter unten noch näher erläutert. Es kommt außerdem in den ersten fünf Minuten bereits zu einer sichtbaren schwarzen Verfärbung an der vorher metallisch glänzenden Stelle, auf die die Säure tropft (vgl. Abbildung 4.9). Im weiteren Versuchsverlauf wurde die Kraft mehrmals pro Tag kontrolliert und bei Bedarf nachgestellt.

4.2.1 Versuche unter Einwirkung der Säure

Zur Veranschaulichung des Problems der Probenbiegung ist in Abbildung 4.9 und in Abbildung 4.10 der Verlauf der ersten 5 min nach dem Einspannen der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_18 (Bruch nach 23 Stunden, siehe Tabelle 5.2 auf Seite 58) dokumentiert. Direkt nach der Krafteinstellung kommt es hier bei 2000 MPa Biegespannung zu einem Nachgeben der Probe. Dieses Nachgeben wird durch ständiges Nachdrehen der Schraube ausgeglichen. Durch die Biegung kommt es an der oberen Seite zu einer Zug- und auf der unteren Seite zu einer Druckbelastung. In weiterer Folge kommt es zum teilweisen Versagen der Probe (sichtbare Risse an der Oberfläche), ohne dass die Probe komplett durchbricht. Durch die starke Biegung wird ein Taster betätigt, welcher die Zeit stoppt und den Zeitpunkt des Bruches definiert. Durch die einwirkenden Kräfte werden die Probenhälften zusammengedrückt, was einen kompletten Bruch der Probe verhindert. Erst bei der Herausnahme der Probe kommt es durch die notwendige Gegenbiegung zum Gewaltbruch der verbliebenen Verbindung.

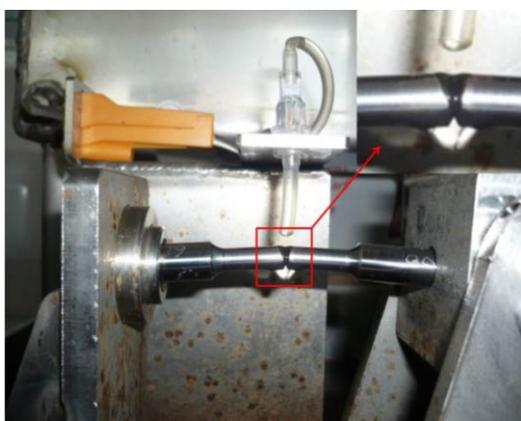


Abbildung 4.9: Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_18 zu Beginn der Biegeprüfung.

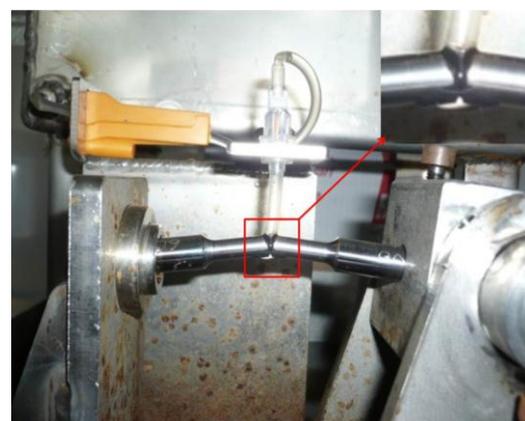


Abbildung 4.10: Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_18 nach wenigen Minuten.

4.2.2 Versuche ohne Säureeinwirkung

Wie erwartet wurde während des gesamten Versuchsverlaufes bei den Versuchen ohne Säureeinfluss keine Verfärbung und kein Nachgeben der Probe (Kraft musste nie nachgestellt werden) beobachtet. Die Proben brachen auch bei maximaler Versuchszeit von 200 Stunden nicht. Dies ist auf das Fehlen des Wasserstofflieferanten HCl zurückzuführen. Die Proben wurden nach Ablauf der maximalen Prüfdauer aus der Biegemaschine ausgebaut.

In Tabelle 4.2 ist der Einfluss der HCl auf die Zeit bis zum Bruch dargestellt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.1 und 5.3.2 näher erläutert.

Probenbezeichnung	Anlass- Temperatur in °C	Zeit bis Bruch		Bruch- bzw. Prüfspannung in [MPa]	Anm.
		in min	in Stunden		
2011_05_40CrMoV4-6_600_6I	600	13140	219	2700	ohne HCl
2011_05_40CrMoV4-6_600_2	600	31	0,52	2700	mit HCl

Tabelle 4.2: Einfluss der Säure auf die Zeit bis zum Bruch.

4.3 Die Probenvorbereitung für die mikroskopischen Analysen

Die Proben wurden mit Hilfe eines Entrostungsmittels (siehe Tabelle 4.3) von der während des Versuches entstandenen Korrosionsschicht befreit. Dabei wurden die Proben in das Entrostungsmittel eingelegt und durch Ultraschall gereinigt.

Die während des Versuches entstandene Korrosionsschicht überzog die gesamte Bruchfläche und behinderte dadurch die Untersuchung dieser. Das Gefüge, die Struktur und die Körner waren im Lichtmikroskop bzw. im Rasterelektronenmikroskop (REM) nicht erkennbar. Nach dem Entrosten konnten die mikroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

Diese Art der Behandlung empfiehlt sich ausschließlich für Proben, deren Wasserstoffgehalt nicht gemessen wird, da - wie im Kapitel 2.4 erwähnt – es zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommen kann.

Werkstoff	Ätzmittel	Bedingung:
Entfernen von Zunderschichten auf Stählen (10CrMo9 10; XCrMoV12 1; Incoloy 800H)	160 ml destilliertes Wasser 40 ml Salzsäure 32 %ig 0,4 g Hexamethylentetramin	1 bis 15 min bei Raumtemperatur im Ultraschallbad. Durch Erhöhung der Badtemperatur und mehrmaliges Zwischenspülen besseres Ergebnis.

Tabelle 4.3: Präparationsanleitung zur Entrostung der Proben. (27)

Zur Veranschaulichung des Reinigungsablaufes wird die Entrostung anhand der Probe 2011_02_CrMoV4-6_400_9a gezeigt. In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse des Reinigungsverfahrens in 30 sec-Schritten (1 bis 6) dargestellt. Um auch die kleinsten restlichen Roststellen zu entfernen, wurden die Proben für mind. 150 sec im Ultraschallbad behandelt.

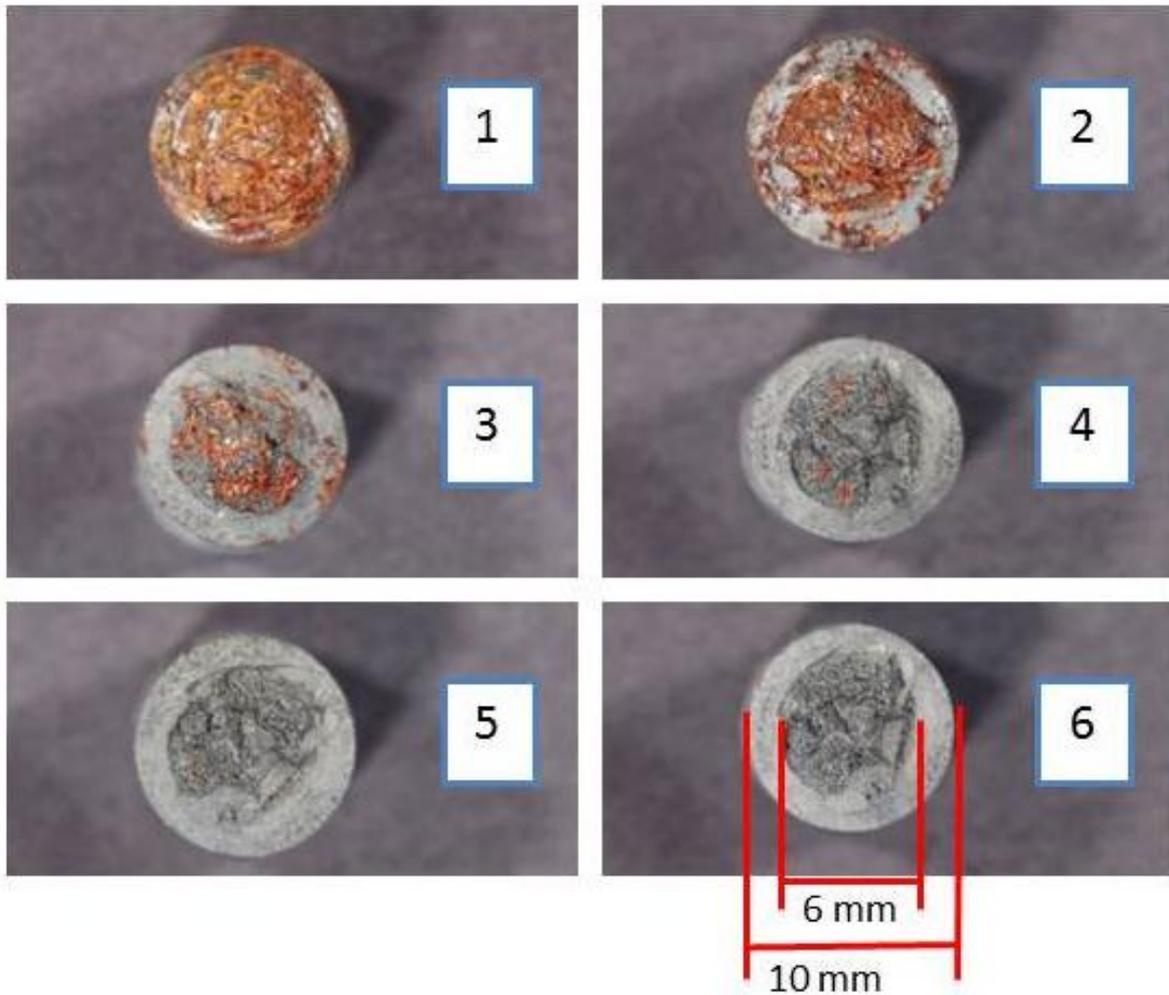


Abbildung 4.11: Probenreinigung in 30 sec-Schritten (1: Beginn, 6: nach 150 sec).

4.3.1 Die lichtmikroskopische Untersuchung

Die Proben wurden zur lichtmikroskopischen Untersuchung kalt eingebettet. Als Kalteinbettmittel wurde VariDur200 verwendet.

Die Probenpräparation erfolgte wie im Folgenden beschrieben:

- Verwendet wurde eine Schleif- und Poliermaschine von Struers Tegra Pol-3.1 (Abbildung 4.12)
- Die Proben wurden mit verschiedenen Schleifpapieren bei 150 U/min und einer Kraft von 120 N geschliffen. Für die Körnungen 80 bis 2400 wurde eine Zeit von 2,5 min und für Körnung 4000 eine Zeit von 4 min gewählt.
- Das Polieren erfolgte mittels 1 µm-Körnung für 5 min bei 150 U/min und 60 N.
- Die polierten Proben wurden mit einer 2%igen Nitallösung 15 sec lang geätzt.



Abbildung 4.12: Poliermaschine von Struers Tegra Pol-31.

Zur lichtmikroskopischen Untersuchung wurden Geräte und Optiken der Firma Zeiss verwendet. Das Lichtmikroskop Observer Z1m und das Stereomikroskop Discovery V20; Ma R C wurden eingesetzt (Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14). Die bildaufnehmende Einheit war in beiden Fällen eine AxioCam MRc5.



Abbildung 4.13: Lichtmikroskop Observer Z1m.



Abbildung 4.14: Stereomikroskop Discovery V20.

4.3.2 Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Für die REM-Untersuchung (auch SEM: Scanning Electron Microscope) wurde der mittlere Teil der Probe mit der Bruchfläche auf eine Länge von 5 - 10 mm abgeschnitten. Mit dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Reinigungsverfahren wurden die Bruchflächen derjenigen Proben, deren Oberfläche während der Versuchsdurchführung stark korrodiert war, für die REM-Untersuchung vorbereitet und danach auf den Probenhalter geklebt.

Die Untersuchung der Bruchfläche erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop 1450 VP der Firma Zeiss (siehe Abbildung 4.15). Die Detektion der Elemente an der Bruchoberfläche erfolgte mittels elektronendispersiver Röntgenspektroskopie. Als Detektor wurde ein „X-flash Detektor“ der Firma Bruker verwendet.



Abbildung 4.15: Rasterelektronenmikroskop 1450VP der Firma Zeiss.

Vor dem Beginn der Untersuchung muss im Probenraum ein Hochvakuum erzeugt werden, da die aus der Kathode austretenden hochenergetischen Elektronen (Primärelektronen, PE) an den Gasteilchen gestreut würden. Die erzeugten Elektronen werden mittels einer Anode beschleunigt. Die PE werden durch Spulen zu einem Elektronenstrahl gebündelt, rastern linienförmig die Oberfläche der Probe ab und treten mit dieser in Wechselwirkung.

Ein Teil der Elektronen wird dabei an der Probenoberfläche zurückgestreut und als Rückstrolelektronen (RE) (engl. Back-Scattered-Electrons, BSE) detektiert. Diese besitzen ähnliche Energien wie die PE (einige keV). Mit den RE kann man zwischen schweren und leichten Elementen unterscheiden. Die Intensität der Rückstrahlung ist von der mittleren Ordnungszahl des Elementes abhängig, so dass schwere Elemente mehr RE erzeugen und so heller erscheinen als Elemente mit einer geringeren mittleren Ordnungszahl.

Eine weitere Wechselwirkung erzeugt Sekundärelektronen (SE). Sie besitzen eine geringe Energie, kommen aus den ersten paar nm der Probenoberfläche und dienen zur Erzeugung der Probentopographie. Hierbei wird der Effekt genutzt, dass Flächen, welche zum Detektor zeigen, heller erscheinen als Flächen, welche vom Detektor abgewandt sind. Außerdem erscheinen durch den Kanteneffekt Kanten und Spitzen heller. (28)

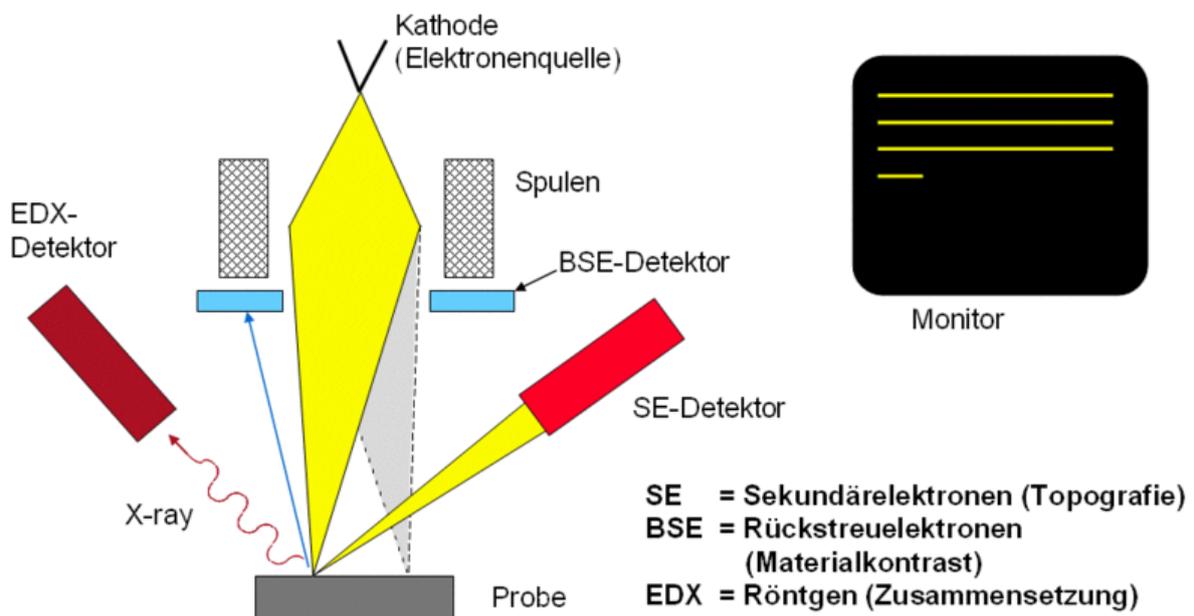


Abbildung 4.16: Prinzip eines Rasterelektronenmikroskops. (28)

Zur Untersuchung der Elemente einer Probe wird die energiedispersive Analyse (EDX) verwendet. Mit dieser Methode kann eine Übersicht der Elementverteilung der Probe erzeugt werden. Es besteht die Möglichkeit, Linienscans, Flächenscans oder Punktskans durchzuführen. Bei der EDX werden die Atome mit Elektronen gleicher Energie angeregt und man erhält die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung für jedes Element.

Das Prinzip ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Der PE-Strahl schlägt ein Elektron aus einer inneren Schale heraus und erzeugt ein unbesetztes Energieniveau. Ein Elektron aus einer äußeren Schale springt in diesen unbesetzten Zustand und setzt Energie in Form von Röntgenstrahlung frei. Diese ist vom Abstand der Schalen und der Energie der Elektronen in den jeweiligen Schalen abhängig. Diese Werte sind für jedes Element unterschiedlich, wodurch die jeweilige Energie charakteristisch für ein bestimmtes Element ist. Daher wird diese auch charakteristische Röntgenstrahlung genannt. Trägt man die Intensitäten gegen die detektierten Energien auf, erhält man die einzelnen Elemente in Form von Peaks (siehe Kapitel 5.3.3). (29)

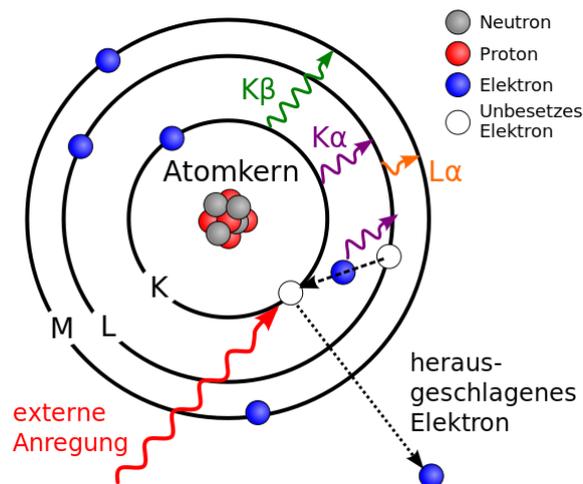
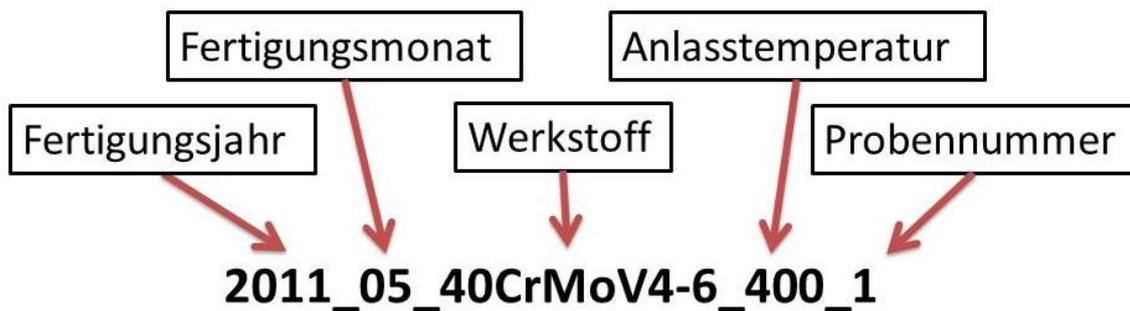


Abbildung 4.17: Prinzip der charakteristischen Röntgenstrahlung. (29)

5 Ergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beschrieben und interpretiert. Die Probenbezeichnung setzt sich aus dem Fertigungsdatum (Jahr und Monat), dem Werkstoff, der Anlasstemperatur und der Probennummer zusammen. In Abbildung 5.1 ist der Probenname 2011_05_40CrMoV4-6_400_1 näher erläutert. Bei den Proben, welche im Februar 2011 hergestellt wurden, wurde der Werkstoff als CrMoV4-6 bezeichnet. Es handelt sich jedoch um denselben 40CrMoV4-6 Stahl.



→ Probe wurde im Mai 2011 gefertigt,
der Werkstoff ist 40CrMoV4-6,
die Anlasstemperatur betrug 400°C
und die Probennummer ist 1.

Abbildung 5.1: Erläuterung des Probennamens.

5.1 Auswertung der Ergebnisse

In Tabelle 5.1 bis Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Prüfung der wasserstoffinduzierten verzögerten Spannungsrisskorrosionsprüfung aufgelistet. Die Tabellen beinhalten die Bezeichnungen der Proben, die Zeit bis zum Bruch in Minuten und Stunden und die tatsächliche Bruch- bzw. Prüfspannung in MPa. Die Ergebnisse in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 wurden mit Einfluss von Wasserstoff durch Verwendung von Salzsäure (0,1 N) ermittelt. In Tabelle 5.3 wurde das Bruchverhalten ohne Einwirkung von Salzsäure ermittelt und sind rot markiert. Die Proben, welche bei den Prüfbedingungen nach der maximalen Prüfdauer von 200 Stunden nicht brachen und als Durchläufer bezeichnet wurden, sind grün markiert.

400 °C Anlasstemperatur			
Probenbezeichnung	Zeit bis Bruch		Bruch- bzw. Prüfspannung [MPa]
	in min	in Stunden	
2011_02_CrMoV4-6_400_3	330	5,5	2377
2011_02_CrMoV4-6_400_4	170	2,83	960
2011_02_CrMoV4-6_400_5	6	0,10	3678
2011_02_CrMoV4-6_400_6	90	1,50	2702
2011_02_CrMoV4-6_400_8	15000	250,00	1000
2011_02_CrMoV4-6_400_9	705	11,75	2235
2011_02_CrMoV4-6_400_10	2820	47,00	1200
2011_02_CrMoV4-6_400_11	307	5,12	1773
2011_02_CrMoV4-6_400_12	6	0,10	3071
2011_02_CrMoV4-6_400_13	735	12,25	1400
2011_02_CrMoV4-6_400_14	150	2,50	1500
2011_02_CrMoV4-6_400_15	300	5,00	2000
2011_02_CrMoV4-6_400_16	6	0,10	2800
2011_02_CrMoV4-6_400_17	15	0,25	2500
2011_05_40CrMoV4-6_400_1	7220	120,33	1150
2011_05_40CrMoV4-6_400_2	6600	110,00	1400
2011_05_40CrMoV4-6_400_3	6060	101,00	1300
2011_05_40CrMoV4-6_400_4	4902	81,70	1600
2011_05_40CrMoV4-6_400_5	1370	22,83	2000
2011_05_40CrMoV4-6_400_6	1730	28,83	2500
2011_05_40CrMoV4-6_400_7	6	0,05	3000
2011_05_40CrMoV4-6_400_8	1440	24,00	2000
2011_05_40CrMoV4-6_400_10	5025	83,75	1300

Tabelle 5.1: Versuchsergebnisse für die bei 400 °C angelassenen martensitischen Proben.

600 °C Anlasstemperatur			
Probenbezeichnung	Zeit bis Bruch		Bruch- bzw. Prüfspannung [MPa]
	in min	in Stunden	
2011_02_CrMoV4-6_600_1	10213	170,22	1347
2011_02_CrMoV4-6_600_2	968	16,13	2304
2011_02_CrMoV4-6_600_3	2105	35,08	2124
2011_02_CrMoV4-6_600_4	50	0,83	3067
2011_02_CrMoV4-6_600_5	6	0,10	3581
2011_02_CrMoV4-6_600_6	12000	200,00	895
2011_02_CrMoV4-6_600_7	6	0,10	3093
2011_02_CrMoV4-6_600_8	6	0,10	3239
2011_02_CrMoV4-6_600_9	6480	108,00	1600
2011_02_CrMoV4-6_600_10	5280	88,00	1800
2011_02_CrMoV4-6_600_11	1560	26,00	2500
2011_02_CrMoV4-6_600_12	45	0,75	2568
2011_02_CrMoV4-6_600_13	2400	40,00	2700
2011_02_CrMoV4-6_600_14	6	0,10	3000
2011_02_CrMoV4-6_600_15	25	0,42	2400
2011_02_CrMoV4-6_600_16	2220	37,00	2300
2011_02_CrMoV4-6_600_17	988	16,47	2450
2011_02_CrMoV4-6_600_18	1380	23,00	2000
2011_05_40CrMoV4-6_600_1	15	0,25	2800
2011_05_40CrMoV4-6_600_2	31	0,52	2700
2011_05_40CrMoV4-6_600_3	375	6,25	1900
2011_05_40CrMoV4-6_600_4	10	0,17	2500
2011_05_40CrMoV4-6_600_5	10	0,17	2500

Tabelle 5.2: Versuchsergebnisse für die bei 600 °C angelassenen martensitischen Proben.

Probenbezeichnung	Anlasstemperatur in °C	Zeit bis Bruch		Bruch- bzw. Prüfspannung [MPa]
		in min	in Stunden	
2011_05_40CrMoV4-6_400_9	400	12000	200,0	1400
2011_05_40CrMoV4-6_600_6I	600	13140	219,0	2700
2011_05_40CrMoV4-6_600_6II	600	6	0,1	2900
2011_05_40CrMoV4-6_600_7	600	6	0,1	2785

Tabelle 5.3: Versuchsergebnisse der bei 400 und 600 °C angelassenen martensitischen Proben ohne HCl-Einfluss.

Eine Übersicht über alle Ergebnisse ist in Abbildung 5.2 auf Seite 60 dargestellt. Die in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 grün markierten Durchläufer sind hier durch rote Pfeile gekennzeichnet, welche das Weiterlaufen der Proben nach Versuchsende kennzeichnen.

Die quadratischen Punkte zeigen die beiden Verläufe der bei unterschiedlichen Temperaturen angelassenen martensitischen Gefüge unter Einfluss von Salzsäure. Es besteht ein markanter Unterschied im Zeitpunkt des Abfalls der beiden Versuchsverläufe. Die bei 400 °C angelassenen martensitischen Proben haben einen deutlichen Abfall schon nach unter 10 Stunden, wohingegen die bei 600 °C angelassenen Proben erst zwischen 30 und 100 Stunden den gleichen Abfall zeigen. Zurückzuführen ist dieses Ergebnis auf die sich unterscheidenden Materialkennwerte der beiden Gefüge.

Wie Tabelle 4.1 auf Seite 43 zu entnehmen ist, besitzt das bei 400 °C angelassene Gefüge höhere Werte bei der Zugfestigkeit, Dehngrenze und Härte, jedoch eine geringere Brucheinschnürung als das bei 600 °C angelassene Gefüge. Dies bedeutet, dass das bei 600 °C angelassene Gefüge duktiler ist.

Die dreieckigen Punkte zeigen die Vergleichsmessungen ohne Salzsäureeinfluss (HCl). Hier ist ein bemerkenswerter Unterschied bei hoher Biegespannung (2700 MPa) beobachtbar (vgl. Tabelle 4.2 auf Seite 48). Die Proben ohne HCl-Einfluss versagten bei diesen Biegespannungen nicht (mit roten Pfeilen markierte Durchläufer). Im Gegensatz dazu brach die mit Wasserstoff beaufschlagten Proben bereits nach wenigen Minuten und Stunden. Zurückzuführen ist dies auf die unterschiedlich hohe Wasserstoffkonzentration im Gefüge.

Die Schlussfolgerung aus den Versuchen ist, dass das bei 600 °C angelassene martensitische Gefüge weniger anfällig gegenüber der wasserstoffinduzierten, verzögerten Wasserstoffversprödung ist als das bei 400 °C angelassene martensitische Gefüge. Der Vergleich beider angelassener Gefüge miteinander bei unter 2000 MPa verdeutlicht diese Schlussfolgerung. Die bei 400 °C angelassenen martensitischen Proben brachen in diesem Spannungsbereich nach etwa 5 Stunden, wohingegen die Prüfdauer bei den bei 600 °C angelassenen martensitischen Proben über 80 Stunden betrug.

Zusätzlich lag die Streckgrenze (abh. von der Kerbgeometrie) im Bereich zwischen 2600 und 2800 MPa. Bei den mit Wasserstoff beaufschlagten Proben kam es zuerst zu einer elastischen und im Laufe der Zeit und mit zunehmendem Wasserstoffgehalt zu einer plastischen Verformung. Dieses Versagen ist am ehesten mit der Versetzungs- und Dekohäsionstheorie (vgl. Kapitel 2.3) zu erklären. Das Zusammenspiel aller Mechanismen und der Randbedingungen (Kerbbenetzung, Temperatur, Wasserstofflieferant, etc.) führt letztendlich zum Bruch der Probe.

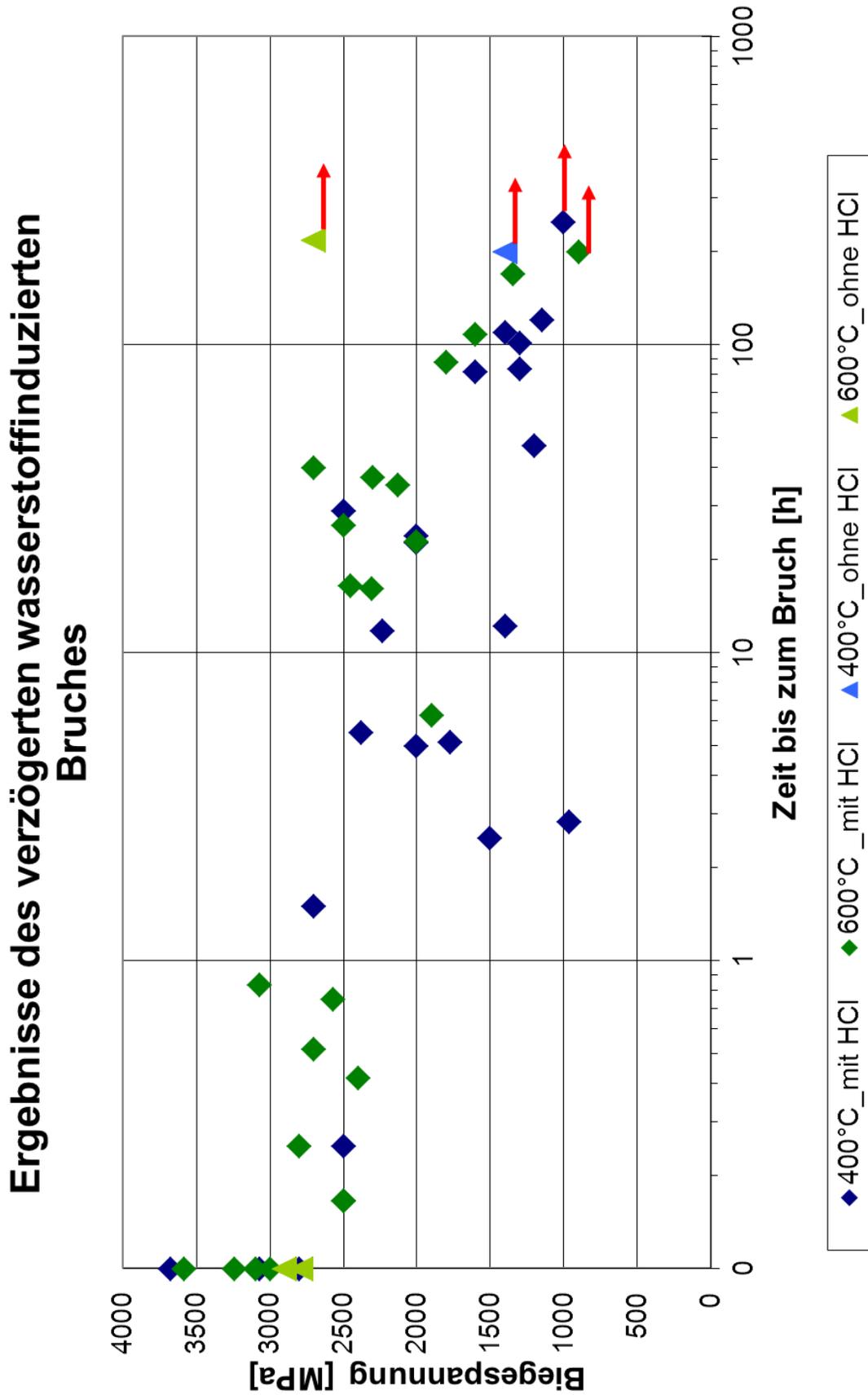


Abbildung 5.2: Diagramm der Ergebnisse der wasserstoffinduzierten SpRK-Prüfung.

5.2 Lichtmikroskopische Untersuchung der Proben

Die Bruchflächen wurden vor der rasterelektronischen Untersuchung lichtmikroskopisch charakterisiert. Die meisten Proben wurden durch die Säure sehr stark angegriffen und das Material war nach einiger Zeit stark korrodiert. Die Auswirkung der Korrosion auf den Kerbdurchmesser ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Bei Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_6 ist der Durchmesser von ungefähr 4 mm auf 2,3 mm innerhalb 200 Stunden gesunken. Dies ist durch die Abtragung von Material aufgrund der Erosionskorrosion und der kinetischen Energie der herabfallenden Tropfen zu erklären.

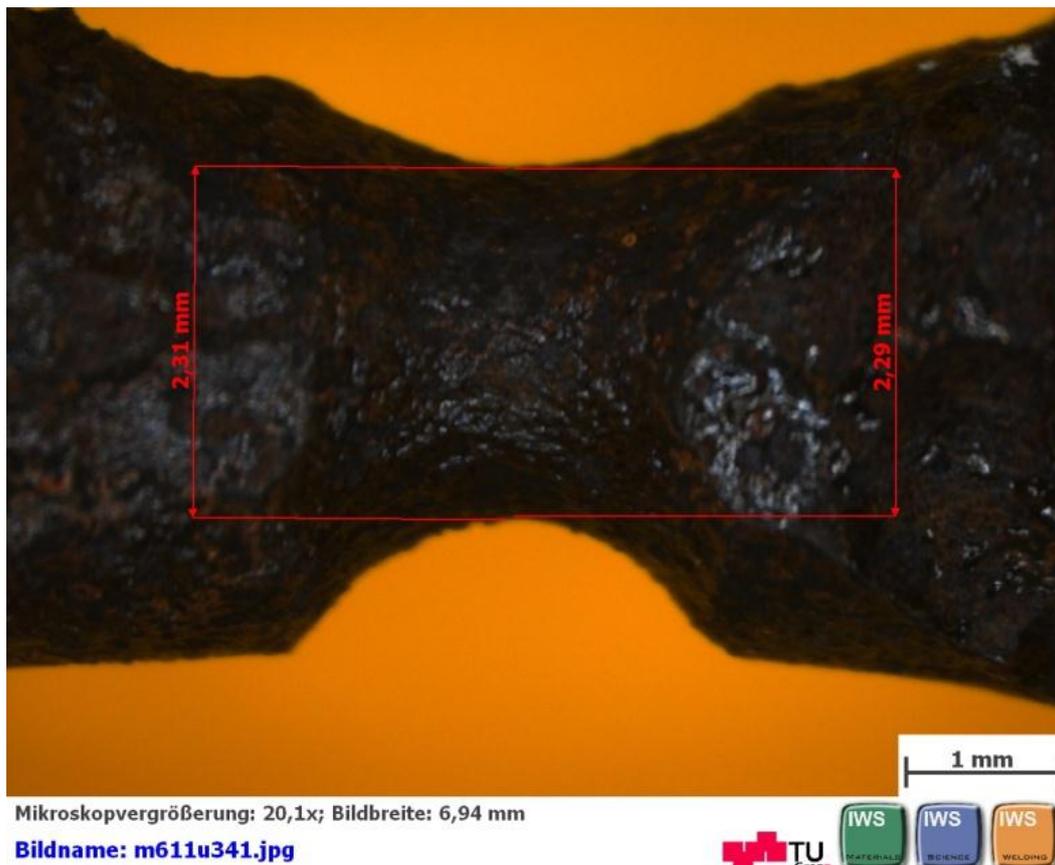


Abbildung 5.3: Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_6 nach 200 Stunden bei 895 MPa Biegespannung.

Im Vergleich dazu zeigen Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 weniger korrodierte, gereinigte (vgl. Kapitel 4.3) Bruchflächen. Die Oberfläche zeigt bei Probe 2011_02_CrMoV4-6_400_5 bereits nach sofortigem Bruch eine relativ ebene Oberfläche. Probe 2011_02_CrMoV4-6_400_11 besitzt nach einer Prüfdauer von 5,12 Stunden eine unebene und zerklüftete Bruchfläche. Diese ist die am häufigsten beobachtete Bruchflächenbeschaffenheit. Es ist anzunehmen, dass die Metallbindungen durch den eindiffundierten Wasserstoff geschwächt werden und es in weiterer Folge zur wasserstoffinduzierten SpRK kommt. Diese Schlussfolgerung wurde durch die rastermikroskopische Betrachtung der Bruchflächen in Kapitel 5.3.1 und der Wasserstoffmessungen im Kapitel 5.4 bestätigt.



Abbildung 5.4: Bruchfläche der Probe 2011_02_CrMoV4-6_400_5 nach 0,1 Stunden bei 3678 MPa Biegespannung.



Abbildung 5.5: Bruchfläche der Probe 2011_02_CrMoV4-6_400_11 nach 5,12 Stunden bei 1773 MPa Biegespannung.

Zusätzlich wurde anhand der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3 der Verlauf der Poren im Inneren untersucht. Die Probe brach nach 35 Stunden bei 2124 MPa Biegespannung. In Abbildung 5.6 ist die poröse Oberfläche der Probe erkennbar. In Abbildung 5.7 ist eine von den an der Oberfläche entstandenen Vertiefungen zu sehen, welche viele Verästelungen auf dem Grund aufweist.

In Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 ist eine Hohlraumbildung knapp unterhalb der Poren abgebildet.

Diese poröse Oberfläche und die Hohlraumbildung unter der Oberfläche können Indizien für eine wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion bzw. eine Lochfraßkorrosion sein. Bei der Lochfraßkorrosion korrodiert das Material punktförmig in die Tiefe, da vor allem an engen Stellen kein Sauerstoff hindurchdiffundieren kann, um dort eine schützende Oxidschicht zu bilden.

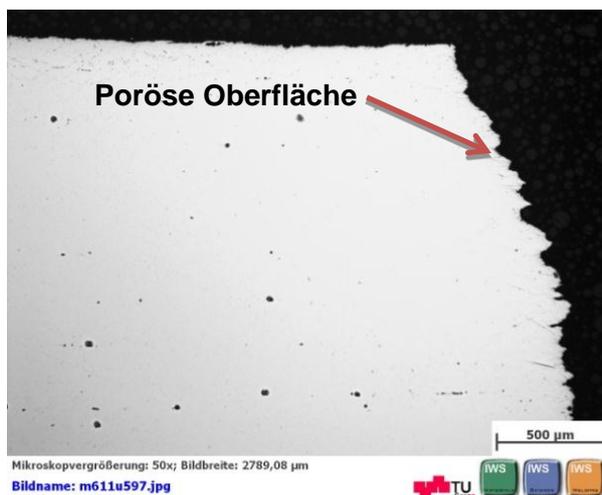


Abbildung 5.6: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3.

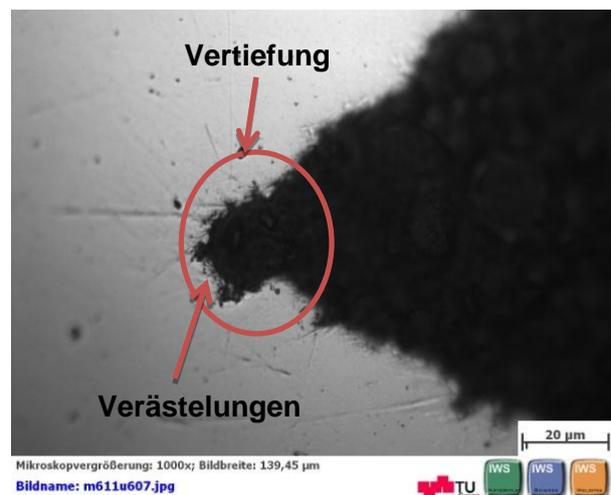


Abbildung 5.7: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3.

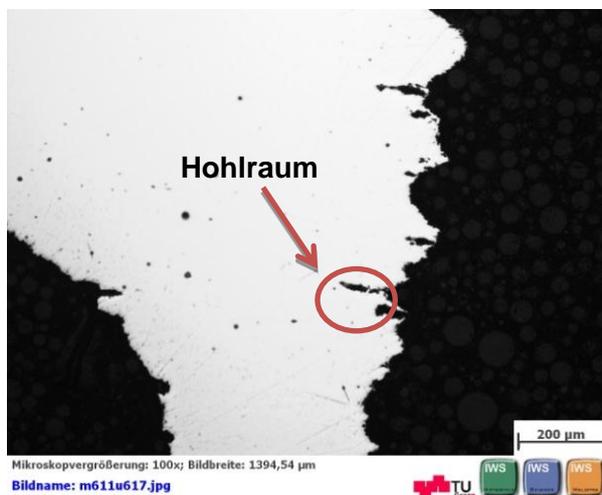


Abbildung 5.8: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3.

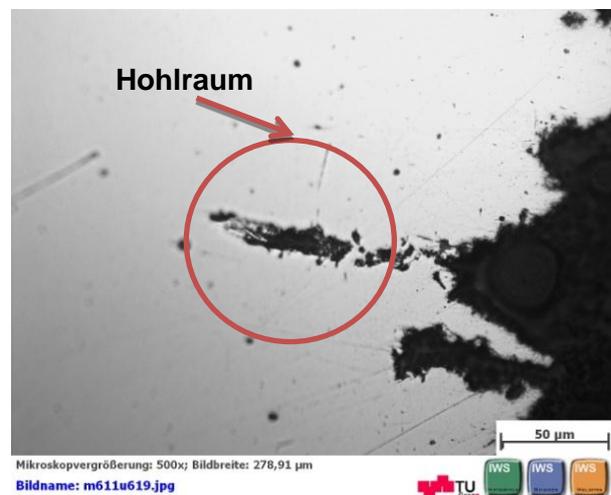


Abbildung 5.9: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3.

Das durch die Wärmebehandlung entstandene martensitische Gefüge der Proben ist in Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 veranschaulicht. Die Proben wurden mit einer 2 %igen Nitallösung 15 sec lang geätzt.

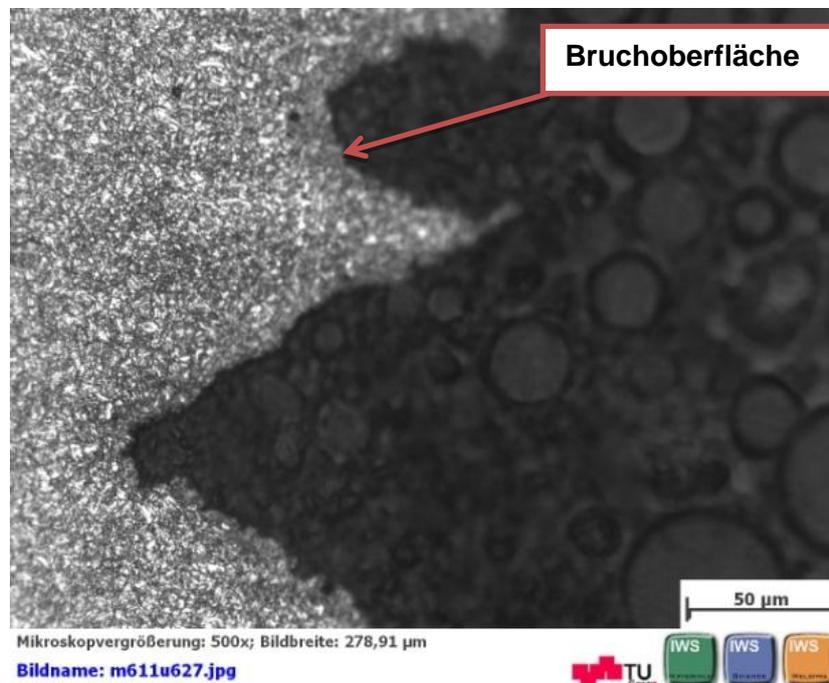


Abbildung 5.10: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3 geätzt – Teil 1.

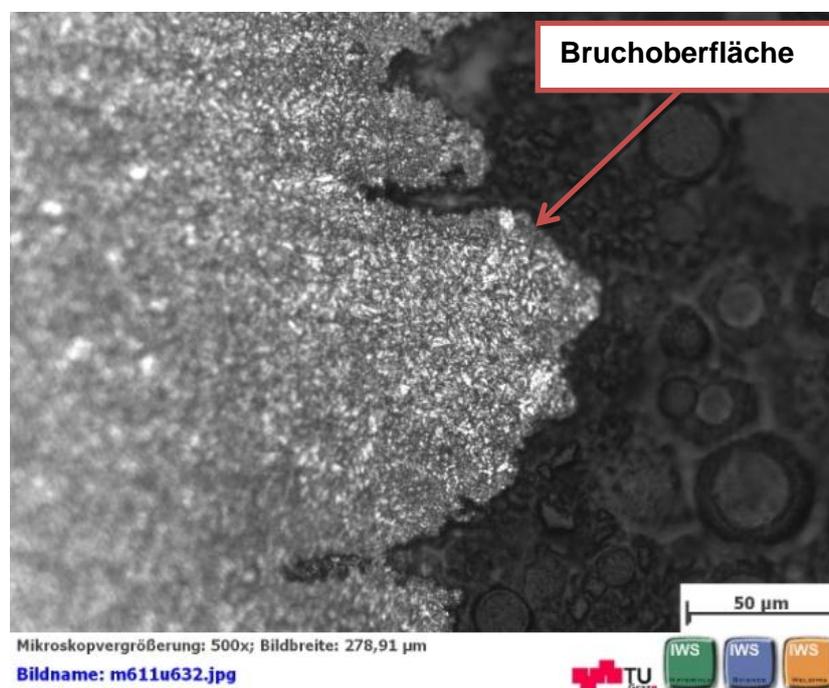


Abbildung 5.11: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3 geätzt – Teil 2.

5.3 Rasterelektronische Charakterisierung der Bruchfläche

Bei der rasterelektronischen Untersuchung der Bruchflächen wurde nach Hinweisen auf eine wasserstoffinduzierte SpRK, wie z.B. offene Korngrenzen, gesucht.

5.3.1 Untersuchung der Proben (unter Wasserstoffeinfluss)

In den folgenden Abbildungen ist die Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1 nach der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung (REM) gezeigt. Diese Probe war mit 2800 MPa belastet und brach bereits nach 15 min. Der Durchmesser der Probe betrug vor der Untersuchung 4 mm. Die Probe wurde vor der REM-Untersuchung nicht gereinigt. Bedingt durch die kurze Versuchsdauer entstand keine Korrosionsschicht, welche zu einer Beeinträchtigung der Bildqualität geführt hätte.

Abbildung 5.12 zeigt das Übersichtsbild der Probe. Im Bild sind die Positionen gekennzeichnet, an denen das Gefüge näher untersucht wurde. Der Anriss befindet sich im Bereich von Position 1 und endet an der gegenüberliegenden Seite, an der die Probe in der Form eines Gewaltbruches vollständig brach. Der auf der rechten Seite blau markierte Teil der Probe stand während des Versuches unter Zugspannung und der gelbe Pfeil zeigt die Stelle an, wo die Salzsäure mit 4 bis 6 Tropfen pro Minute auf die Probe tropfte. Die Probe unterlag auf der Seite des Gewaltbruches einer Druckspannung.

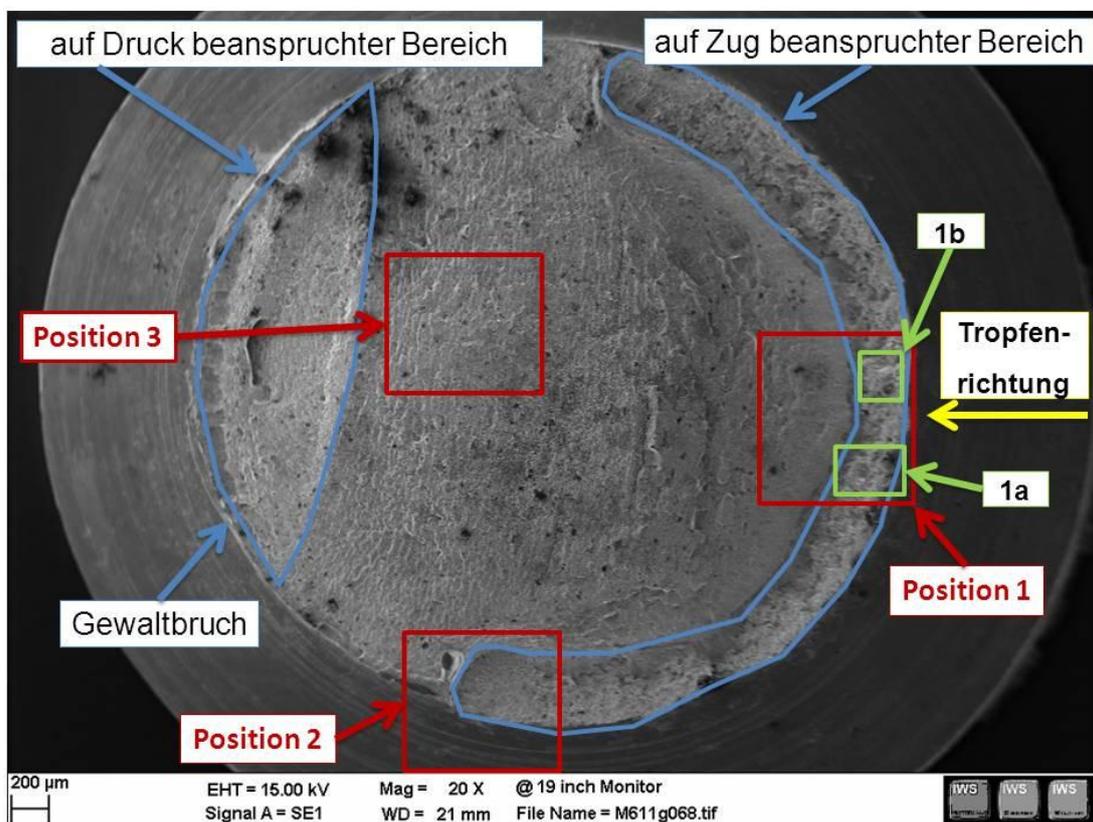


Abbildung 5.12: Übersichtsbild der Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 20x.

An Position 1 wurden zwei Vergrößerungsreihen 1a und 1b erstellt. An Position 1a in Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 erkennt man offenen Korngrenzen eines interkristallinen Bruches, welcher ein Merkmal für die wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion ist.

Das Vorhandensein von Korrosionsprodukten ist hier als Oberflächenrauheit zu erkennen. Die Entrostung der Proben wurde nicht durchgeführt, da dadurch die Kornstruktur und die offenen Korngrenzen schlechter sichtbar geworden wären. Ein weiterer Grund war die trotz leichter Korrosionsprodukte gut erkennbare Kornstruktur.

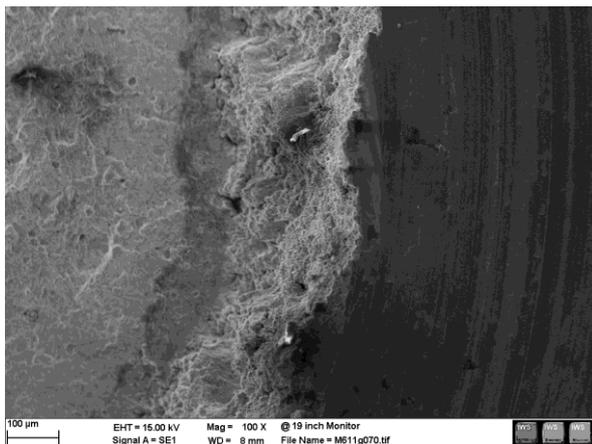


Abbildung 5.13: Position 1a der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 100x.

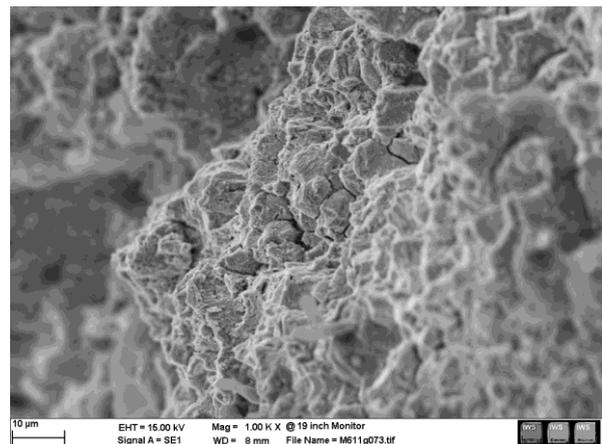


Abbildung 5.14: Position 1a der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 1000x.

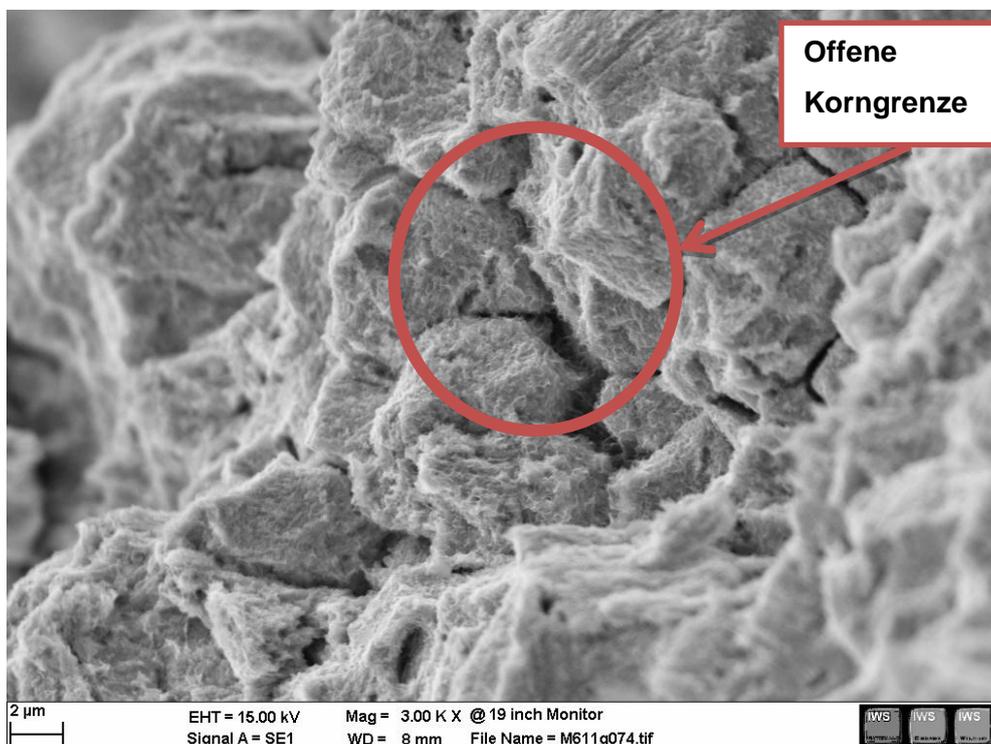


Abbildung 5.15: Position 1a der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 3000x.

Position 1b (Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17) wurde zur Bestätigung der Erkenntnisse aus Position 1a untersucht. Hier sind ebenfalls offene Korngrenzen und eine teilweise leicht korrodierte Bruchoberfläche sichtbar.

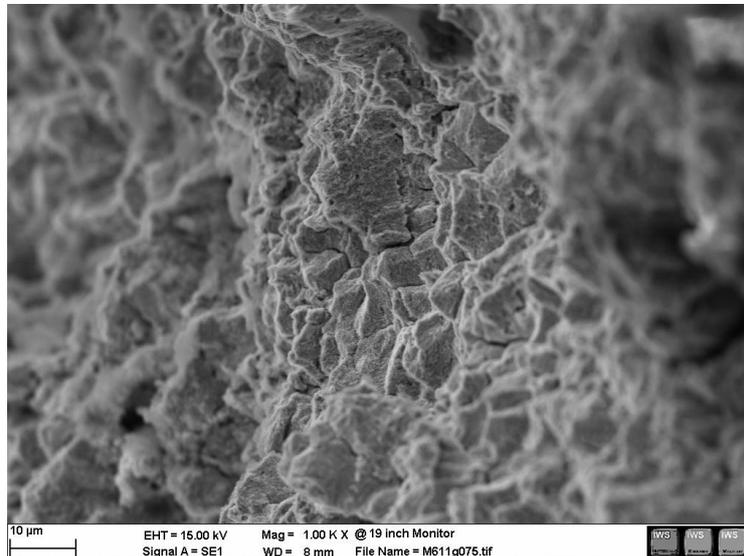


Abbildung 5.16: Position 1b der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 1000x.

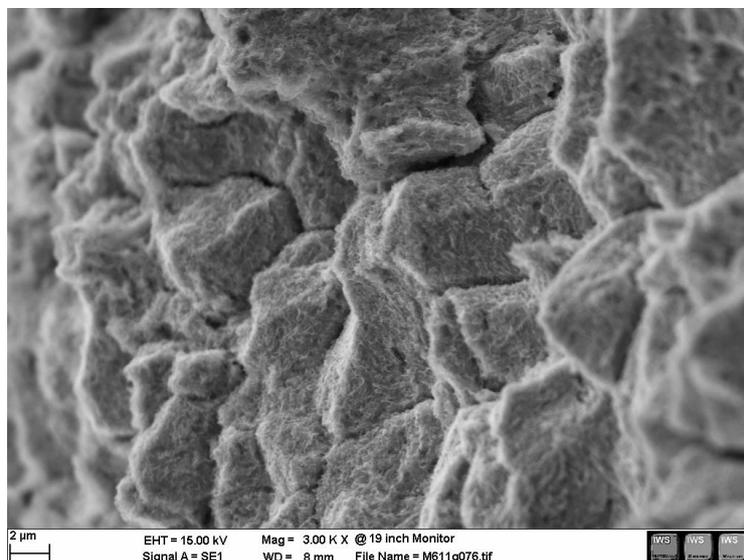


Abbildung 5.17: Position 1b der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 3000x.

Anhand von Abbildung 5.13 bis Abbildung 5.17 ist erkennbar, dass im Bereich des Rissanfanges eine wasserstoffinduzierte SpRK auftrat.

Die folgenden Abbildungen (Abbildung 5.18 bis Abbildung 5.22) zeigen Position 2, den Endbereich des unter Zug gestandenen Rissanfangsbereichs der Probe. An dieser Stelle sind keine Korrosionsprodukte an der Oberfläche zu erkennen. Dieser Bereich war vor dem Bruch der korrodierenden Atmosphäre offensichtlich nicht lange ausgesetzt und es kam zu keiner Bildung von Korrosionsprodukten an der Oberfläche. Die Kornstrukturen sind gut erkennbar und die Korngröße beträgt ca. 10 μm .

Abbildung 5.18 zeigt die Übersicht des Endbereiches der Sprödbruchzone, welcher sich deutlich von der restlichen Bruchfläche abgrenzt und in weiteren REM-Bildern näher dargestellt wurde. Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20 zeigen eindeutige Anzeichen des Sprödbruches. Die einzelnen Körner und die offenen Korngrenzen sind besonders gut erkennbar.

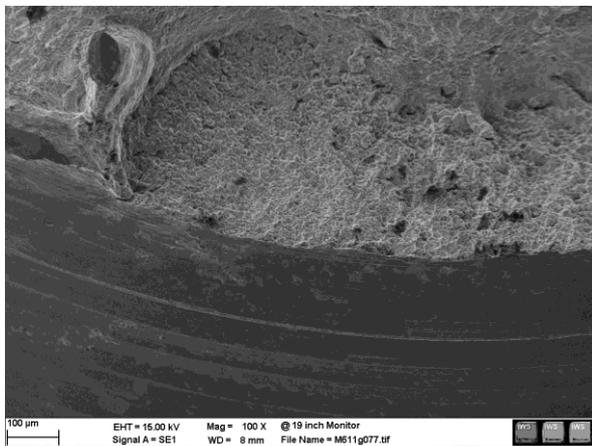


Abbildung 5.18: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 100x.

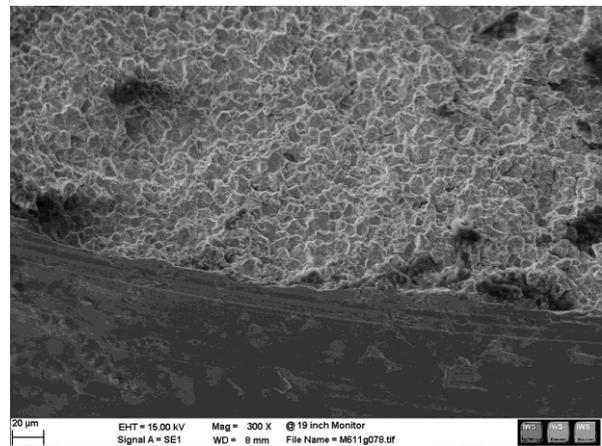


Abbildung 5.19: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 300x.

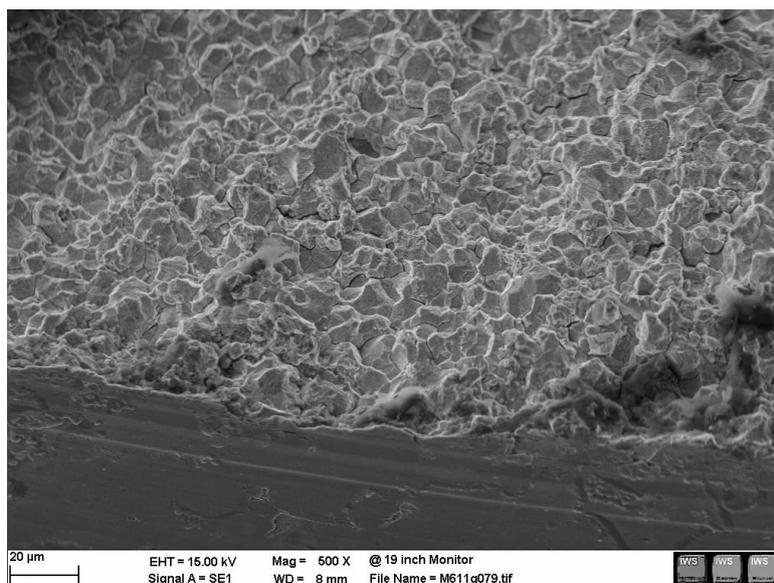


Abbildung 5.20: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 500x.

Durch die nicht vorhandenen Korrosionsprodukte sind in Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22 die gesamten Körner und die offenen Korngrenzen deutlicher sichtbar als in Abbildung 5.16 auf Seite 67. Selbst die Kornoberflächen sind ersichtlich, hier liegt ein primär interkristalliner Bruch vor.

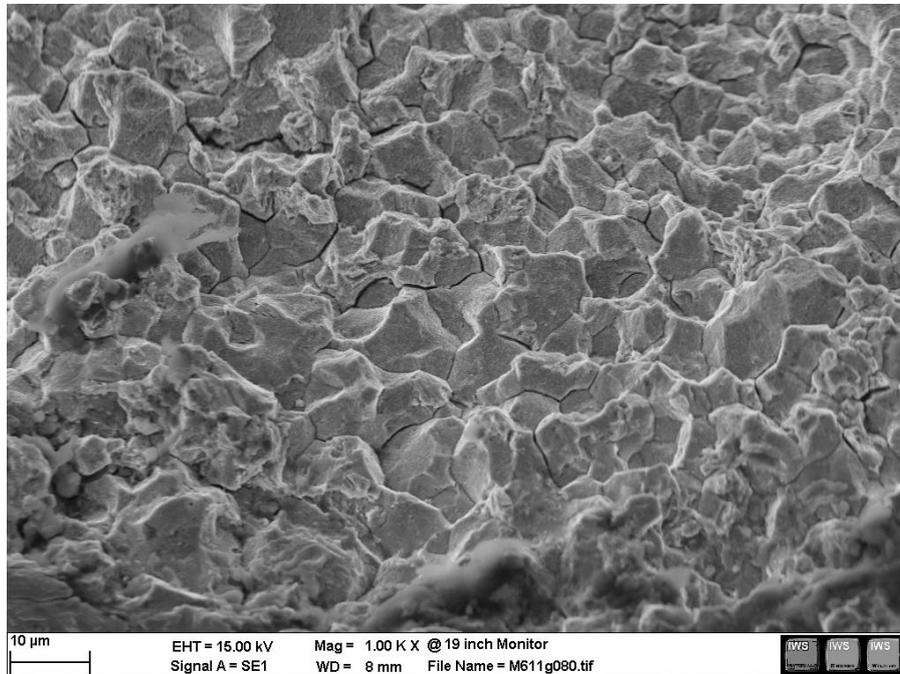


Abbildung 5.21: Position 2 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 1000x.

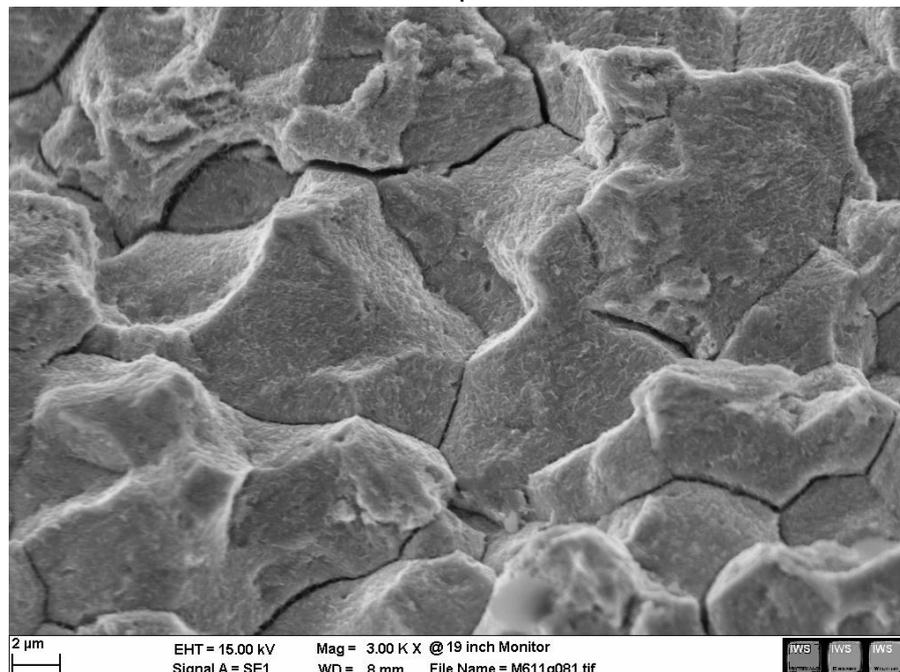


Abbildung 5.22: Position 2 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 3000x.

Position 3 (Abbildung 5.23 bis Abbildung 5.25) zeigt den mittleren Bereich der Probe. Hier findet man – im Gegensatz zum Randbereich – einen duktilen Bruch. Dieser Gegensatz zu Position 1 und 2 entsteht durch die fehlende negative bzw. versprödende Einwirkung des Wasserstoffes auf das Bruchverhalten. Die Bruchfläche ist von Hohlräumen durchsetzt, die gemeinsam eine Wabenstruktur bilden, wie es für einen duktilen Bruch typisch ist.

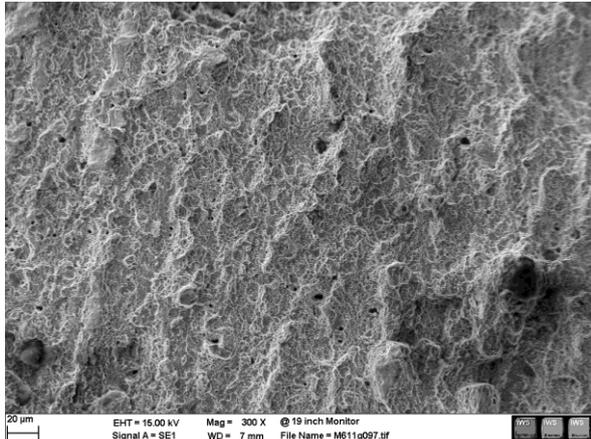


Abbildung 5.23: Position 3 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 300x.

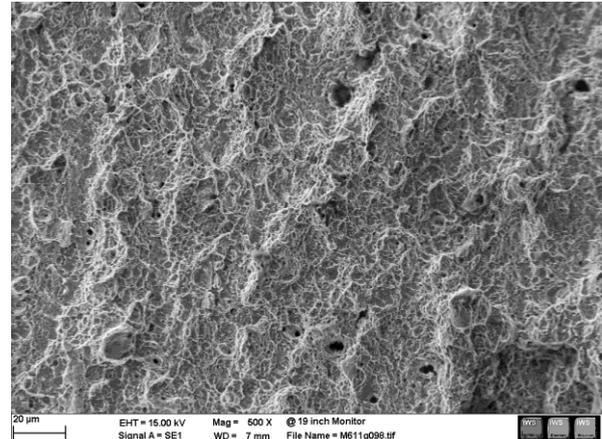


Abbildung 5.24: Position 3 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 500x.

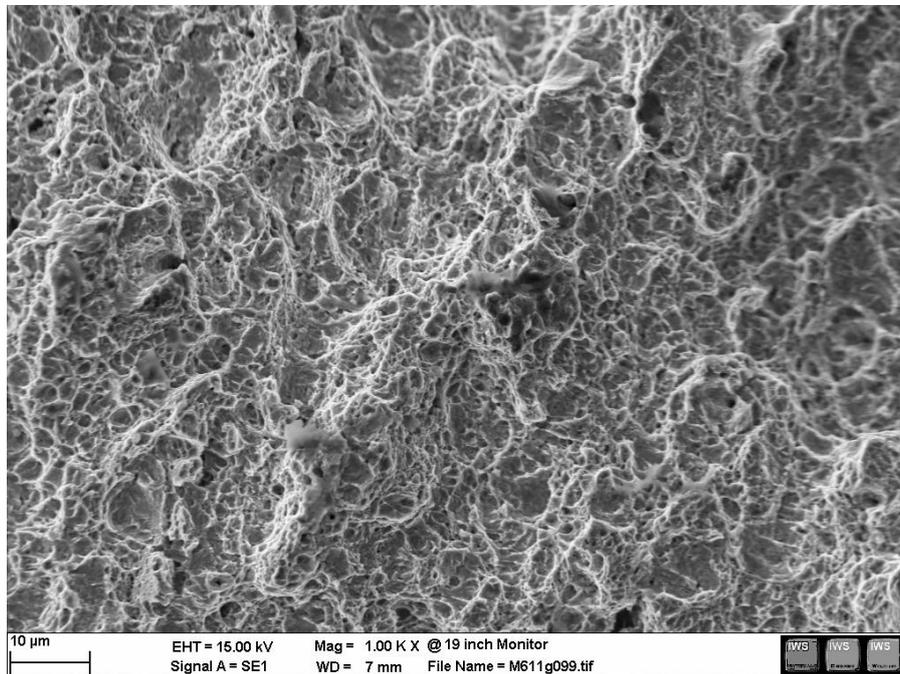


Abbildung 5.25: Position 3 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 1000x.

In den nächsten sieben Abbildungen wird die Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2 gezeigt. Diese Probe war mit 2700 MPa belastet und brach nach 31 Minuten. Der Durchmesser der Probe betrug vor der Untersuchung 4,01 mm.

In Abbildung 5.26 ist bei dieser Probe rechts unten (Position 2) ein Rissanfang zu erkennen, welcher jedoch nicht zum vollständigen Bruch der Probe führte.

In diesem Fall beginnt der Riss auf der rechten Seite und endet gegenüber in einem Gewaltbruch. Die Ausbreitung des Risses erfolgte am Anfang terrassenförmig. Anhand dieser Probe soll auf den Bruchbeginn näher eingegangen werden.

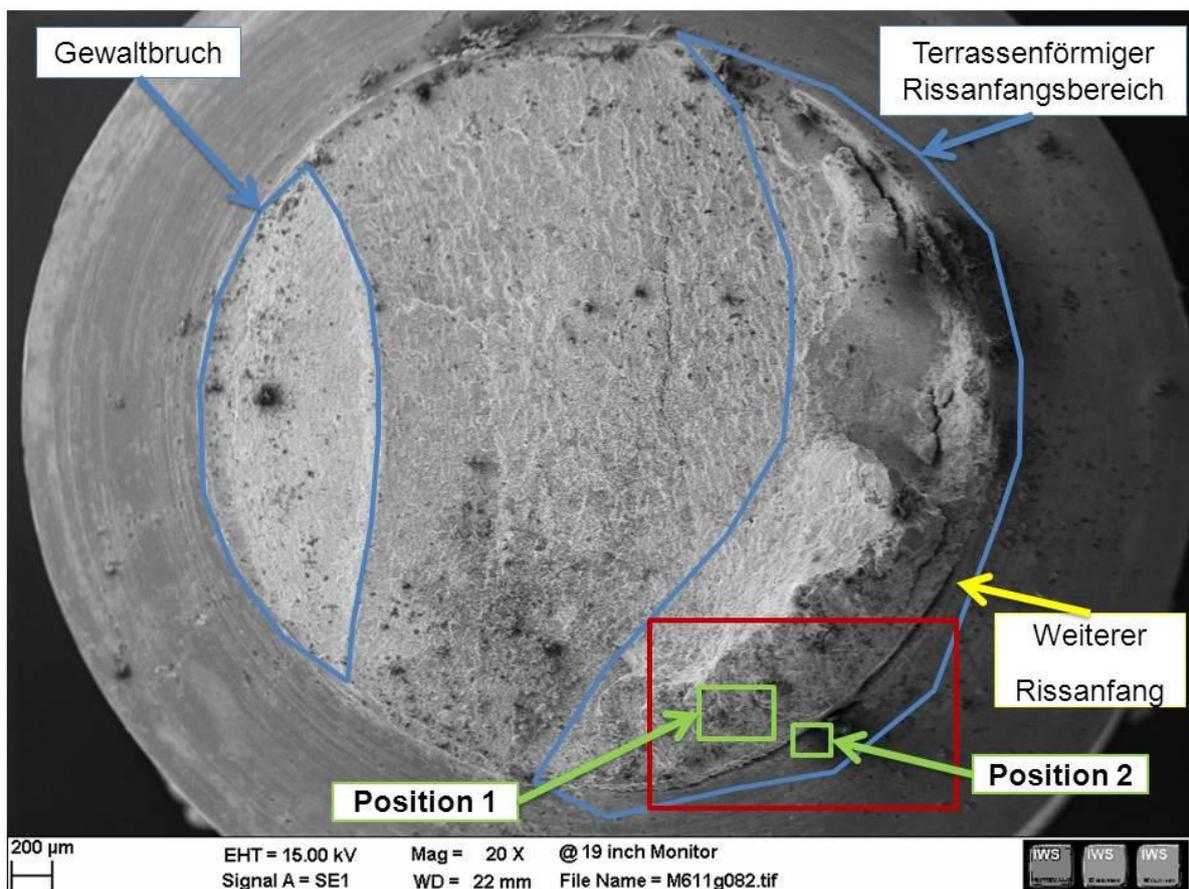


Abbildung 5.26: Übersichtsbild der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 20x.

Anhand von Position 1 (Abbildung 5.27 bis Abbildung 5.29) soll der Rissbeginn identifiziert werden, welcher in weiterer Folge zum Bruch führte. Hier ist ein wasserstoffinduzierter Sprödbruch mit seinen charakteristischen offenen Korngrenzen und gut sichtbaren Körnern zu erkennen. Die Korrosionsprodukte sind als Belag auf der Oberfläche vorhanden. Diese werden in Kapitel 5.3.3 mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert.

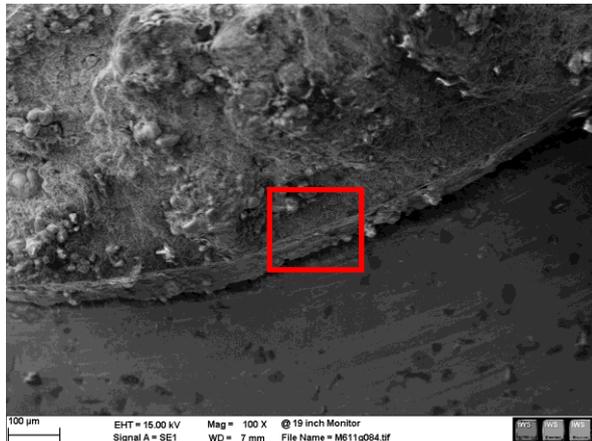


Abbildung 5.27: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 100x.

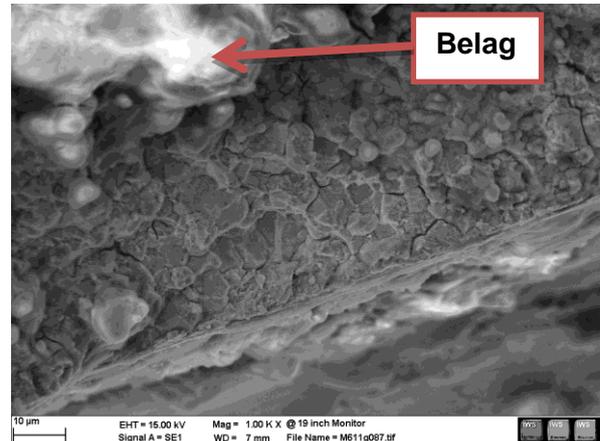


Abbildung 5.28: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 1000x.

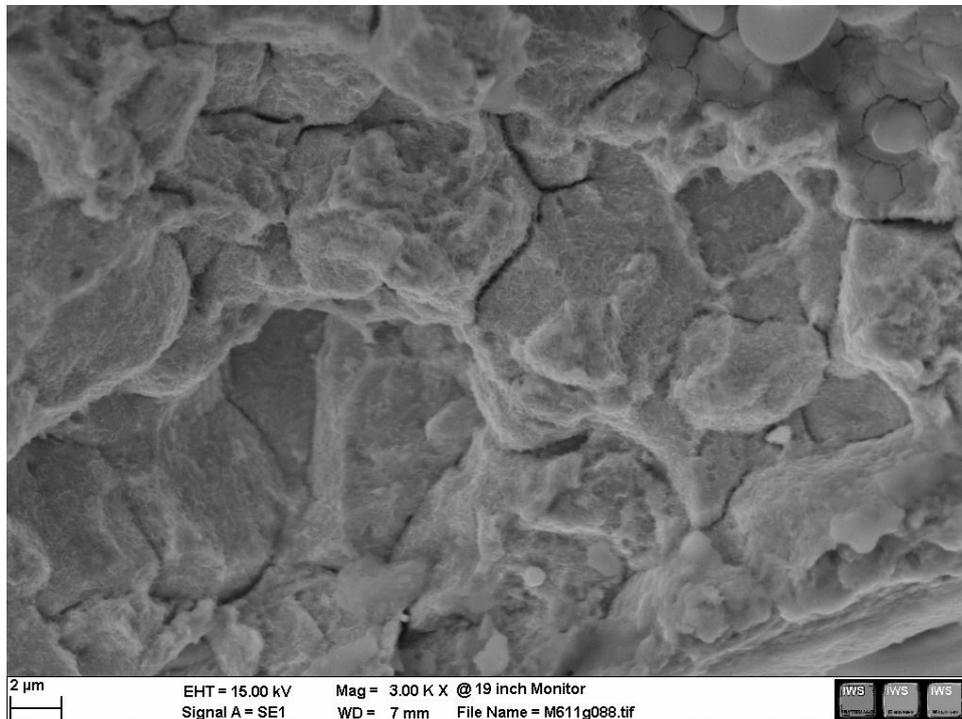


Abbildung 5.29: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 3000x.

Um den Rissanfang besser zu charakterisieren, wurden weitere REM-Bilder aufgenommen. In Abbildung 5.30 bis Abbildung 5.32 ist ein Anriss zu erkennen, welcher jedoch nicht für das Versagen der Probe verantwortlich war. Auch hier sind offene Korngrenzen und die gut sichtbaren Körner vorhanden. Die Untersuchung zeigt, dass es mehrere wasserstoffinduzierte Spröbruchrisse gibt, dass jedoch nur einer zum endgültigen Bruch der Probe führt.

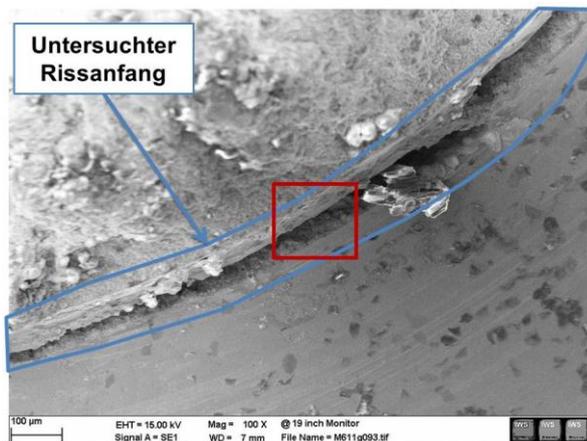


Abbildung 5.30: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 100x.

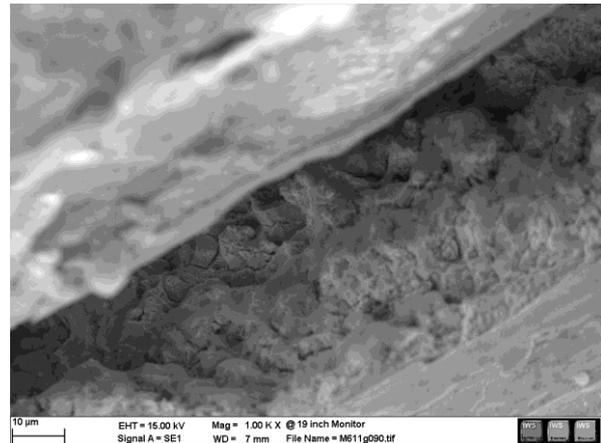


Abbildung 5.31: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 1000x.



Abbildung 5.32: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 3000x.

Das Vorhandensein mehrerer Rissanfänge könnte auf verschiedenen Ursachen zurückzuführen sein. Einerseits auf eine nicht exakte Kerbform im Zuge der Fertigung, andererseits auf das Vorhandensein von in der Fertigung eingebrachten Spannungen bzw. Anrissen.

5.3.2 Untersuchung der Proben (ohne Wasserstoffeinfluss)

Um die Wirkung der 0,1N Salzsäure auf das Bruchverhalten der Proben besser zu bestimmen, wurden vier Proben ohne Einwirkung der Säure untersucht (siehe Tabelle 5.3 auf Seite 58). In den folgenden Abbildungen werden zwei Proben näher analysiert.

Bei der ersten untersuchten Bruchfläche handelt es sich um die Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6, welche bei einer Bruchspannung von 2700 MPa 219 Stunden getestet wurde. Nach dieser Zeit wurde die Spannung auf 2900 MPa erhöht und dadurch der Bruch herbeigeführt. Der Durchmesser dieser Probe betrug vor dem Versuch 4 mm.

Weiters wurde Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_7 untersucht. Sie brach sofort bei Erhöhung der Biegespannung auf 2785 MPa. Der anfängliche Durchmesser betrug hier 4,15 mm.

Das Übersichtsbild in Abbildung 5.33 zeigt die beiden Positionen, welche bei Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6 näher mittels REM untersucht wurden. Position 1 wurde wie bei den Proben mit Salzsäureeinfluss gegenüber dem Restgewaltbruch, d.h. am Rissanfang, positioniert. Zum besseren Vergleich wurde Position 2 wieder an der Grenze zum Restbruch gewählt.

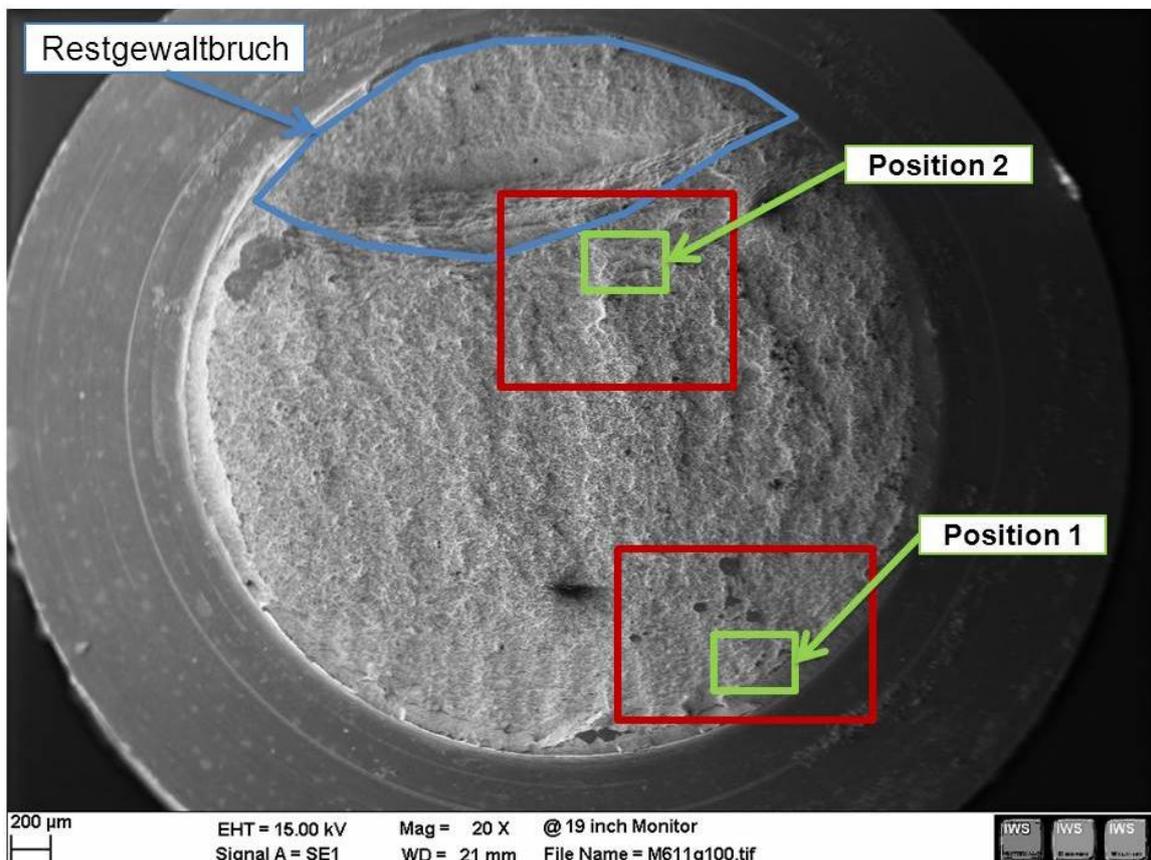


Abbildung 5.33: Übersichtsbild der Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 20x.

In den REM-Aufnahmen von Position 1 (Abbildung 5.34, Abbildung 5.35 und Abbildung 5.35) sind im Gegensatz zu den Aufnahmen in Kapitel 5.3.1 keine Anzeichen eines Sprödbrechens (vgl. Kapitel 5.3.1) zu erkennen. Es zeigen sich Wabenstrukturen, welche auf einen duktilen Bruch hinweisen.

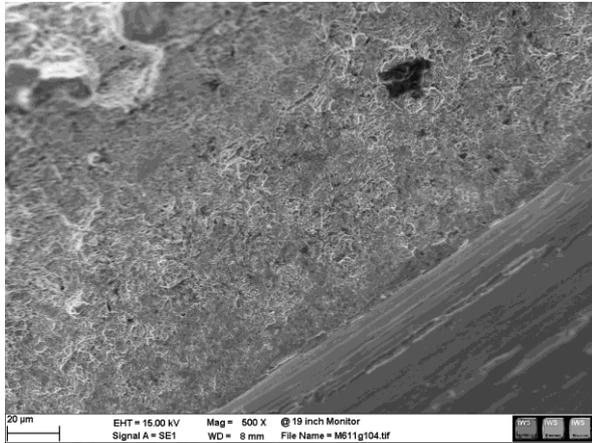


Abbildung 5.34: Position 1 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 500x.

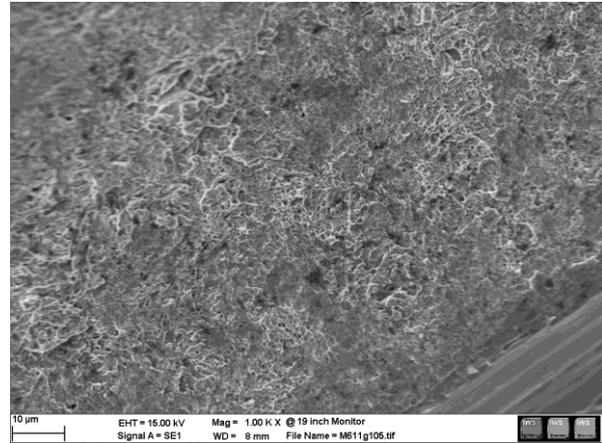


Abbildung 5.35: Position 1 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 1000x.

Abbildung 5.36 und Abbildung 5.37 zeigen die Aufnahmen des mittleren Bereiches der Probe an der Position 2. Hier ist kein Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Säureeinfluss zu erkennen, d.h. auch hier sind wie an Position 1 Merkmale (Wabenstruktur) für einen duktilen Bruch deutlich zu erkennen.

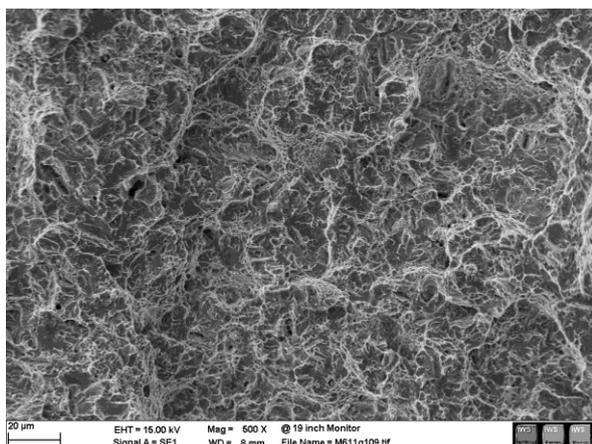


Abbildung 5.36: Position 2 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 500x.

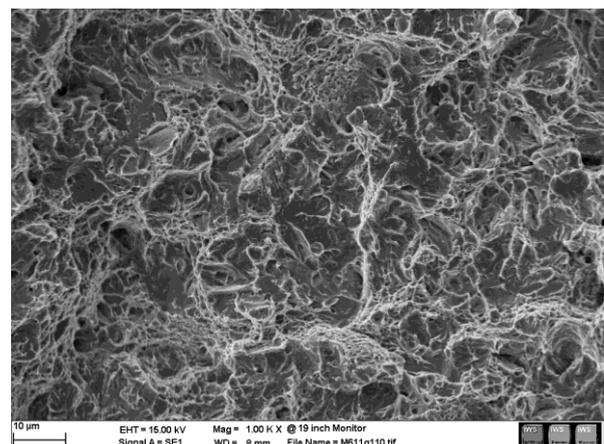


Abbildung 5.37: Position 2 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 1000x.

Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_7 ist in Abbildung 5.38 dargestellt. Zum besseren Vergleich mit den Ergebnissen in Kapitel 5.3.1 wurde wieder der Rissangang (Position 1) und der mittlere Bereich der Probe (Position 2) näher kontrolliert.

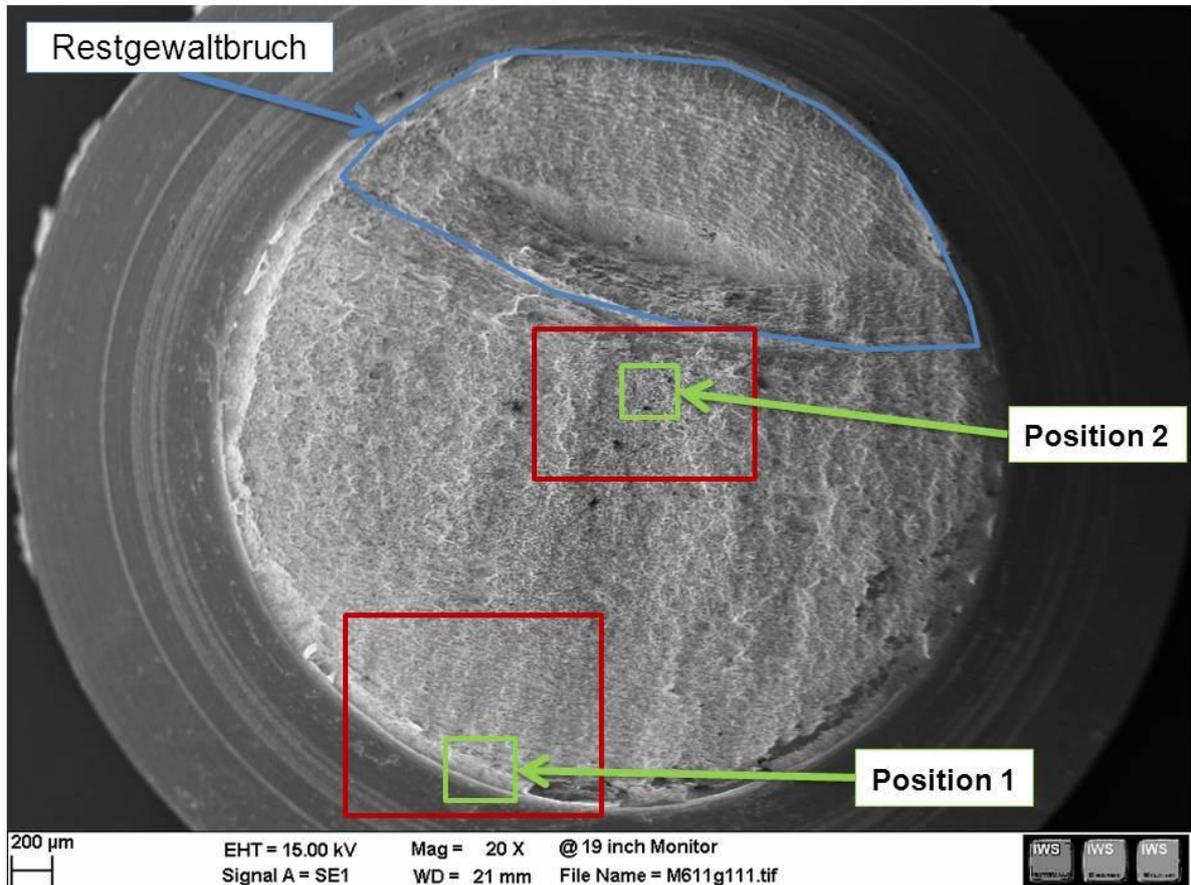


Abbildung 5.38: Übersichtsbild der Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 20x.

Die Bruchfläche an Position 1 (Abbildung 5.39 und Abbildung 5.40) zeigt im Gegensatz zu den Ergebnissen in Kapitel 5.3.1 eine Wabenstruktur. Dies ist auf den fehlenden Wasserstoffeinfluss zurückzuführen.

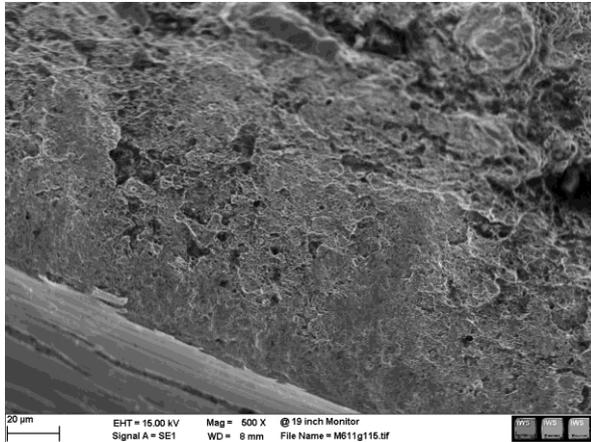


Abbildung 5.39: Position 1 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 500x.

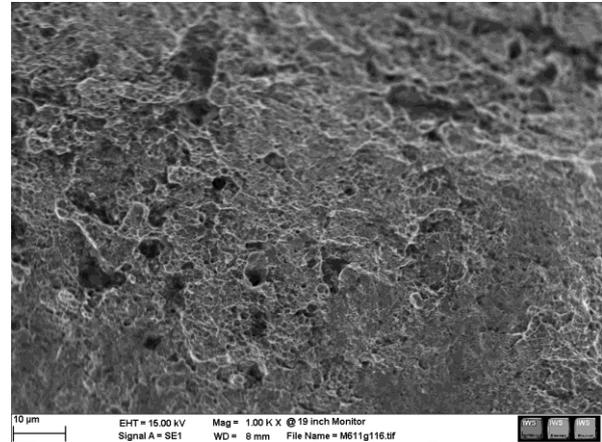


Abbildung 5.40: Position 1 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 1000x.

Die Mitte der Probe weist wie bei den anderen untersuchten Proben ein duktiler Bruchverhalten auf, welches in Abbildung 5.41 und Abbildung 5.42 gezeigt wird.

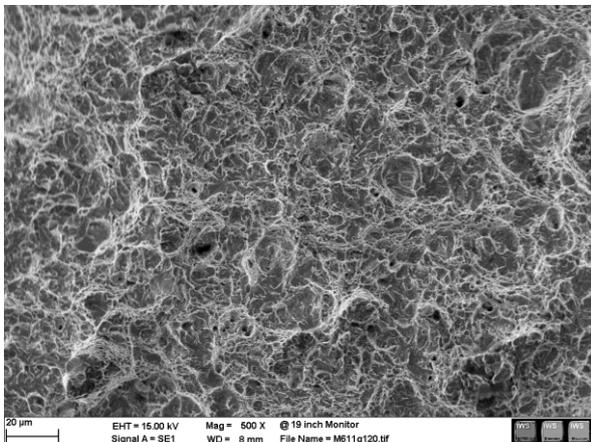


Abbildung 5.41: Position 2 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 500x.

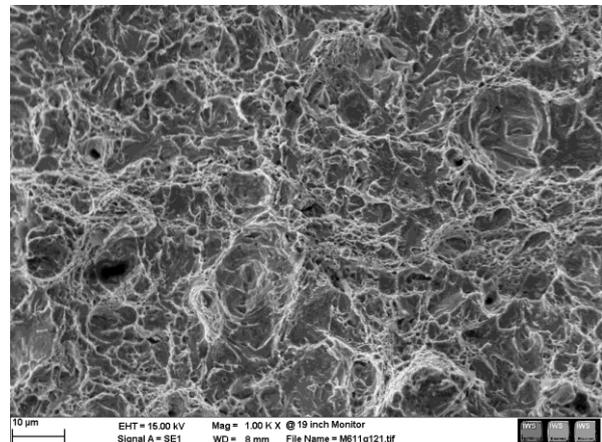


Abbildung 5.42: Position 2 der Probe
2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 1000x.

Im Vergleich der Bruchflächen mit und ohne Säureeinfluss ist erkennbar, dass ein dreiachsiger Spannungszustand alleine nicht ausreicht, damit es zu einem spröden Versagen des Werkstoffes kommt. Erst durch die verspröde Wirkung des Wasserstoffes (siehe Kapitel 2.3) kam es zu einem spröden Bruchverhalten.

5.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie der Bruchfläche (EDX)

Für Abbildung 5.43 wurden die Rückstrahlelektronen (RE) detektiert. Man erkennt die Verteilung der leichten (dunkler Bereich) und schweren (heller Bereich) Elemente auf der Probenoberfläche. Bei den leichten Elementen handelt es sich vor allem um Sauerstoff (M=16 g/mol) und Chlor (M=35,4 g/mol). Während des Versuches lagerten sich diese auf der Probenoberfläche und im Rissanfangsbereich durch den ablaufenden Korrosionsprozess ab. In der Mitte befinden sich die schwereren Elemente des Werkstoffes, welche von keiner Korrosionsschicht bedeckt sind. Als Beispiele: Chrom (M=52 g/mol), Molybdän (M=96 g/mol) und Vanadium (M=51 g/mol). Mit der EDX-Analyse (Abbildung 5.45) wurden die Korrosionsprodukte untersucht. Die analysierte Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b ist in Abbildung 5.44 als RE-Bild gezeigt.

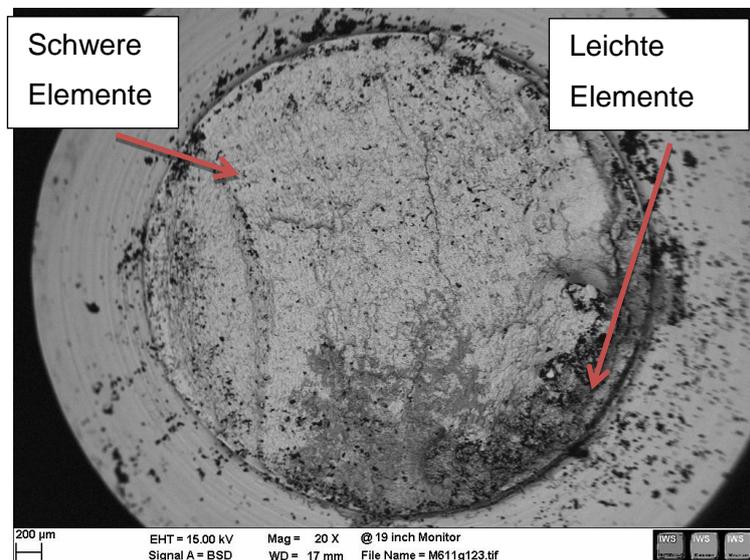


Abbildung 5.43: RE-Bild der Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b.

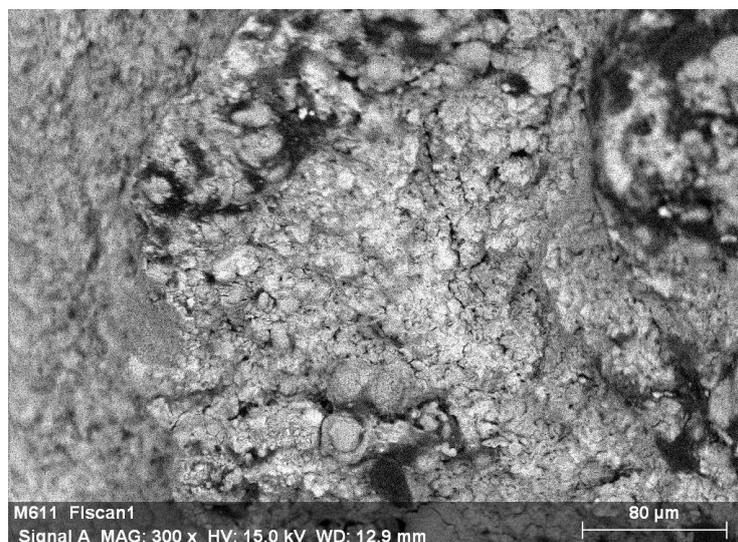


Abbildung 5.44: RE-Bild der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b für EDX-Analyse.

5.4 Bestimmung des Wasserstoffgehaltes

Nach der Prüfung in der Biegemaschine und dem damit verbundenen Wasserstoffeintritt wurden die Proben in flüssigem Stickstoff zwischengelagert (vgl. Kapitel 2.4.1). Der Wasserstoffgehalt wurde bei der Firma Voestalpine in Linz bestimmt. Dafür wurden die in Kapitel 2.4 beschriebenen Messgeräte verwendet.

Bevor die Untersuchung begann, wurde die Probe auf eine Entfernung von 5 mm von der Bruchfläche abgeschnitten und in Aceton zwischengelagert, um eine weitere Korrosion zu verhindern.

In Tabelle 5.4 werden die beiden Analyseverfahren einander gegenübergestellt. Hierbei wurde der Wasserstoffgehalt einer Hälfte der Probe mittels Heißextraktion und der anderen Hälfte der Probe mittels Schmelzextraktion bestimmt. Der Unterschied zwischen den beiden Ergebnissen wird darauf zurückgeführt, dass bei der Schmelzextraktion der gesamte Wasserstoff (gebundener und nicht gebundener Wasserstoff) detektiert wurde, jedoch bei der Heißextraktion nur der diffusible, nicht molekular gebundene Wasserstoff analysiert wurde.

H-Messung nach Fertigung		
	Heißextraktion [ppm]	Schmelzextraktion [ppm]
2011_02_CrMoV4-6_400_18	0,30	0,61
2011_05_40CrMoV4-6_400_16	0,25	0,52

Tabelle 5.4: Gegenüberstellung der beiden Analysenmethoden.

Tabelle 5.5 und Abbildung 5.47 (Seite 82) zeigen die Messergebnisse der Schmelzextraktionsanalyse. Da bei dieser Analysenmethode die Probe aufgeschmolzen wird, wird auch der Wasserstoff der Korrosionsprodukte an der Oberfläche mitgemessen. Hier zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen den beiden Bruchhälften a und b (vgl. Abbildung 2.19 auf Seite 33). Diese Abweichung ist auf die unterschiedlich starke Korrosion der Bruchflächen zurückzuführen. Die Zeitspanne nach dem Bruch der Probe bis zum Zeitpunkt der Herausnahme beträgt wenigen Minuten bis mehrere Stunden. Die beiden Bruchflächen werden in dieser Zeit unterschiedlich stark von der Salzsäure benetzt.

Dies ist schematisch in Abbildung 5.46 dargestellt. Hälfte a befindet sich unter Hälfte b und erfährt von der Salzsäure bis zum Ausbau der Probe eine geringere Benetzung. Hälfte a besitzt eine Neigung nach unten wodurch die Säure von der Bruchfläche abrinnt. Im Gegensatz dazu zeigt die Bruchfläche der Hälfte b in Richtung des Säureauslasses und wird beständig mit Salzsäure benetzt. Dies erklärt die teilweise großen Unterschiede in der Schmelzextraktionsanalyse.

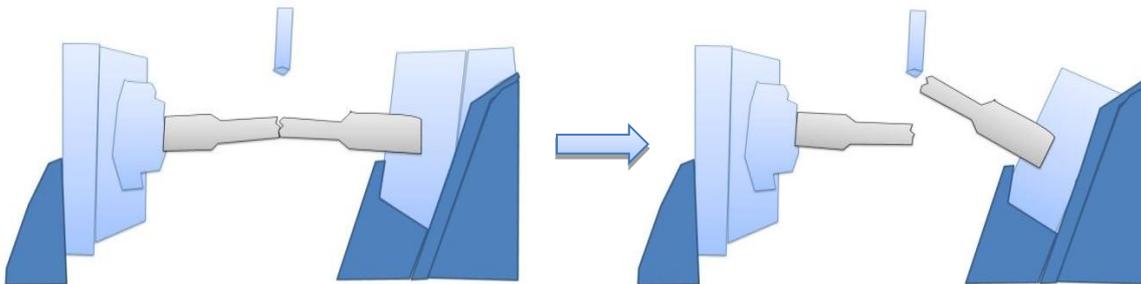


Abbildung 5.46: Probenbenetzung bei Bruch.

Schmelzextraktion der Proben 2011_02_CrMoV4-6				
Proben-Bezeichnung	Gewicht [g]	Wasserstoff Fläche [Signalanzahl]	Wasserstoff [ppm]	Zeit bis Bruch [h]
400_10a	1,464	2364	1,18	47,00
400_10b	0,333	1563	1,31	47,00
400_17a	0,604	789	0,84	0,25
400_17b	1,006	610	0,44	0,25
600_11b	0,664	394	0,43	26,00
600_13a	1,498	1394	0,83	40,00
600_15	1,268	882	0,55	0,40
600_18a	0,836	238	0,21	23,00
600_18b	1,269	3055	1,76	23,00

Tabelle 5.5: Ergebnisse des Wasserstoffgehalts der Schmelzextraktionsanalyse.

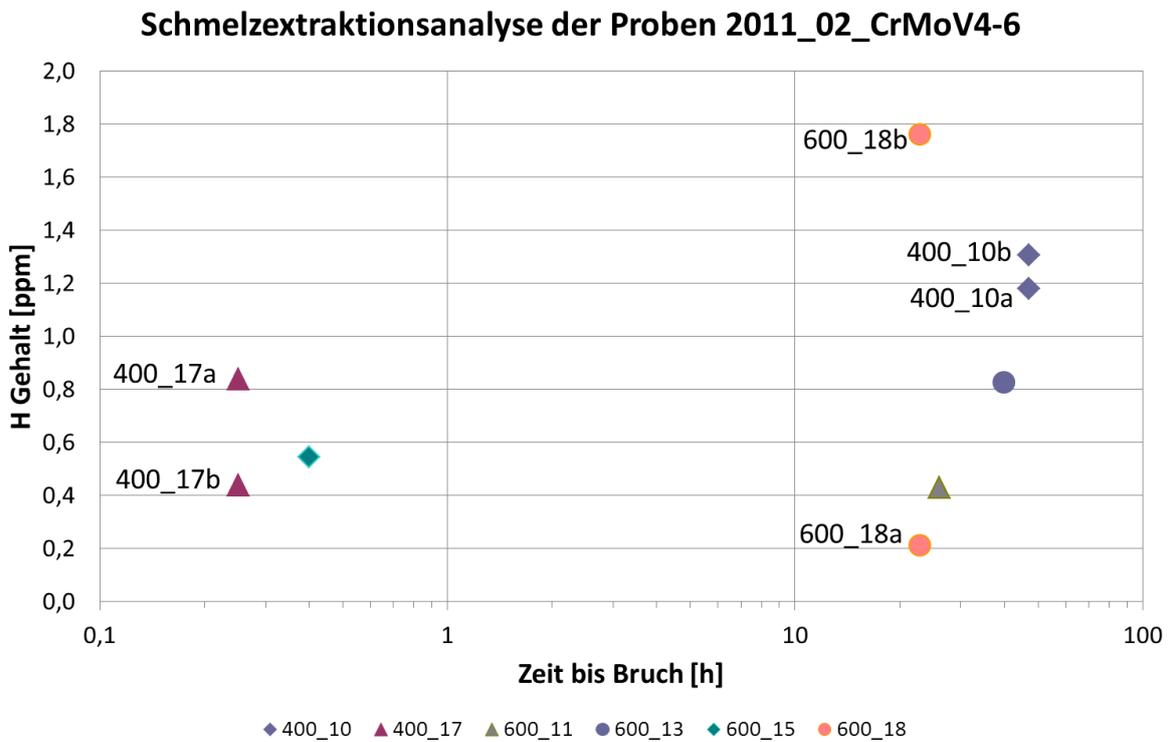


Abbildung 5.47: Ergebnisse der Schmelzextraktionsanalyse.

Der Wasserstoffeinlagerungsverlauf wurde anhand der bei 400 °C angelassenen martensitischen Proben mit Hilfe der Heißextraktion dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 und Abbildung 5.48 (Seite 84) gezeigt.

Bereits nach ungefähr 20 Stunden hat sich der Wasserstoffgehalt im Vergleich zum Wasserstoffgehalt nach der Fertigung von ca. 0,30 ppm (Tabelle 5.4) bzw. gleich zum Versuchsbeginn verdoppelt. Ab diesem Zeitpunkt stellt sich jedoch ein Gleichgewicht zwischen der Aufnahme und dem Herausdiffundieren von Wasserstoff ein – es kommt zu einer Sättigung von knapp unter 1 ppm. Dieser Sättigungswert bleibt nahezu konstant. Selbst bei über 80 Stunden ist keine signifikante Steigerung des Wasserstoffgehaltes erkennbar.

Die unterschiedlichen Wasserstoffgehalte der Proben nach der Fertigung und nach dem Versuchsbeginn werden auf verschiedene Ursachen zurückgeführt. Die Proben, welche nach dem Versuchsbeginn brachen, waren trotz sofortigen Bruchs bereits der Salzsäure ausgesetzt. Die Benetzung der Kerbe mit der Säure wurde jeweils vor der Aufbringung der Spannung gewährleistet.

Die sich deutlich unterscheidenden Werte zwischen Heißextraktion und Schmelzextraktion sind auf die unterschiedlichen Analysemethoden (vgl. Kapitel 2.4) zurückzuführen.

Heißextraktion der Proben 2011_05_40CrMoV4-6					
Name	Masse [g]	Wasserstoff [ppm]	Peakfläche	Analysezeit [sec]	Zeit bis Bruch [h]
400_5	0,843	0,80	114119	464,5	22,8
400_6	1,191	1,13	229692	423,0	28,8
400_7	0,945	0,48	75255	429,0	0,1
400_8	0,381	0,82	86245	426,5	24,0
400_10	0,909	0,91	140245	424,0	83,8

Tabelle 5.6: Ergebnisse des Wasserstoffgehalts der Heißextraktion.

Heißextraktionsergebnisse

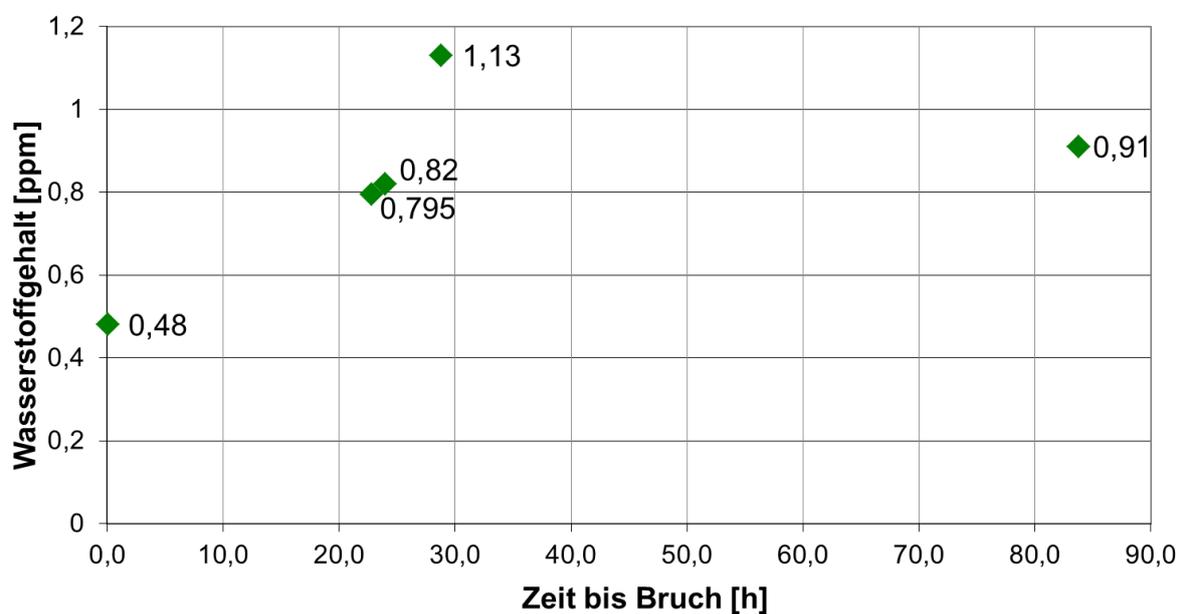


Abbildung 5.48: Ergebnisse der Heißextraktion.

In den folgenden Abbildungen (auf den Seiten 86 bis 88) sind drei Beispiele für Heißextraktionskurven abgebildet. Es handelt sich hierbei um Diagramme, in denen die Intensität in Signalanzahl/sec gegen die gemessene Zeit in sec aufgetragen ist. Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. Der Wasserstoffgehalt ist proportional zur Fläche unter dem Peak. Beim Vergleich der Wasserstoffgehalte mit der Peakhöhe ist kein Zusammenhang erkennbar. Dies ist auf die unterschiedlichen Kurvenverläufe zurückzuführen. Der Unterschied macht sich in der Intensität und Breite des Hauptpeaks und dem Auslaufen der Kurve bemerkbar. Die Kurvenverläufe können durch ungleichmäßigen Transport des Wasserstoffes in den Detektor, Fehler im Messsystem, Trägheit der Detektorzelle, unterschiedliches Ausdiffundieren des Wasserstoffes aus der Probe, keine konstante Analysetemperatur etc. zustande kommen.

Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_10 (vgl. Abbildung 5.49 auf Seite 86) und Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_5 (vgl. Abbildung 5.50 auf Seite 87) besitzen einen Peak mit einer schmalen Peakfläche und nur einer Peakhöhe. Hier ist diese Höhe auch ein Hinweis auf den Wasserstoffgehalt. Begründet ist dies durch die gute Peakauflösung. Somit ist die Peakhöhe proportional zur Konzentration des Wasserstoffes.

Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_7 (vgl. Abbildung 5.51 auf Seite 88) besitzt den höchsten Wasserstoffgehalt, jedoch ist die Peakhöhe am geringsten. Zurückzuführen ist diese Beobachtung auf einen breiten Peak mit zwei Peakhöhen wodurch die maximale Peakhöhe deutlich unter der der anderen beiden Vergleichsproben liegt. Hier korreliert die Peakhöhe nicht mit dem Wasserstoffgehalt. Nur die Peakfläche lässt also wiederum einen Rückschluss auf die Menge des Wasserstoffes zu.

Name der Probe	Wasserstoffgehalt [ppm]	Peakhöhe [Signalanzahl/sec]	Zeit bis Bruch [h]
2011_05_40CrMoV4-6_400_10	0,80	500	22,8
2011_05_40CrMoV4-6_400_5	0,48	360	0,1
2011_05_40CrMoV4-6_400_7	0,91	85	83,8

Tabelle 5.7: Probenparameter.

Abbildung 5.49 zeigt einen nahezu idealen Verlauf. Es gibt bereits am Anfang einen schmalen Peak mit nur einem Peakmaximum und der Verlauf fällt erst am Ende der Messung zur Nulllinie ab. Die Form des Hauptpeaks ist schmal und weist nur ein Maximum auf. Es kommt hier zu keiner Verbreitung des Peaks durch Verzögerungen und Fehler in der Analyseeinheit. Weiters findet sich ein niedrigeres Maximum nach dem Hauptpeak, hier wird der Wasserstoff gemessen, welcher stärker im Werkstoff gebunden wurde. In der zweiten Hälfte der Messung werden möglicherweise noch einzelne Wasserstoffatome detektiert – diese gehen jedoch im Rauschen verloren. Das Rauschen entsteht durch die hohe Empfindlichkeit des Detektors.

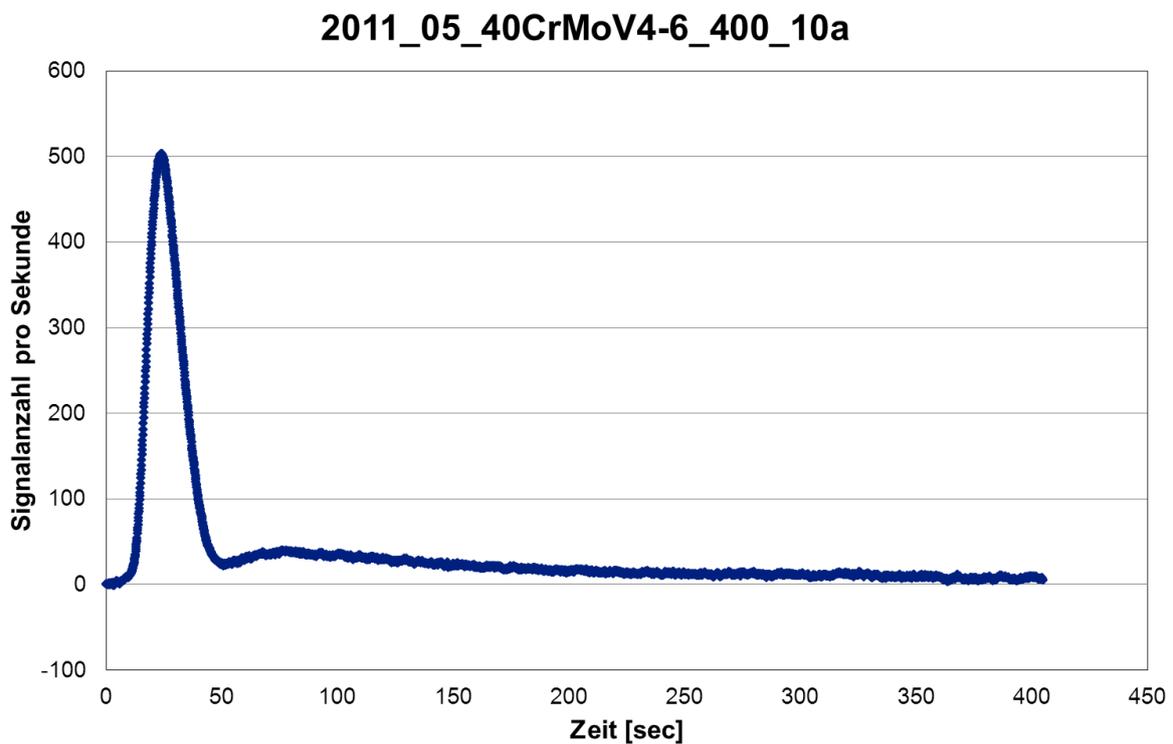


Abbildung 5.49: Heißextraktionskurve der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_10a.

In Abbildung 5.50 hat der Verlauf wieder einen schmalen Peak mit einem Maximum, jedoch schwanken die Werte am Ende der Messung und es kommt nach dem Peak zu einem kurzen Abfall unter die Nulllinie. Der Abfall kommt daher, dass die bei der Kalibrierung gemessene Nulllinie eine höhere Intensität aufwies als die detektierte Wasserstoffintensität. Beim Abziehen der Nullintensität von der gemessenen Intensität kommt es zu einem negativen Ergebnis. Das Rauschen während der Messungen kann auch durch eine nicht konstante Temperatur in der Messzelle entstehen.

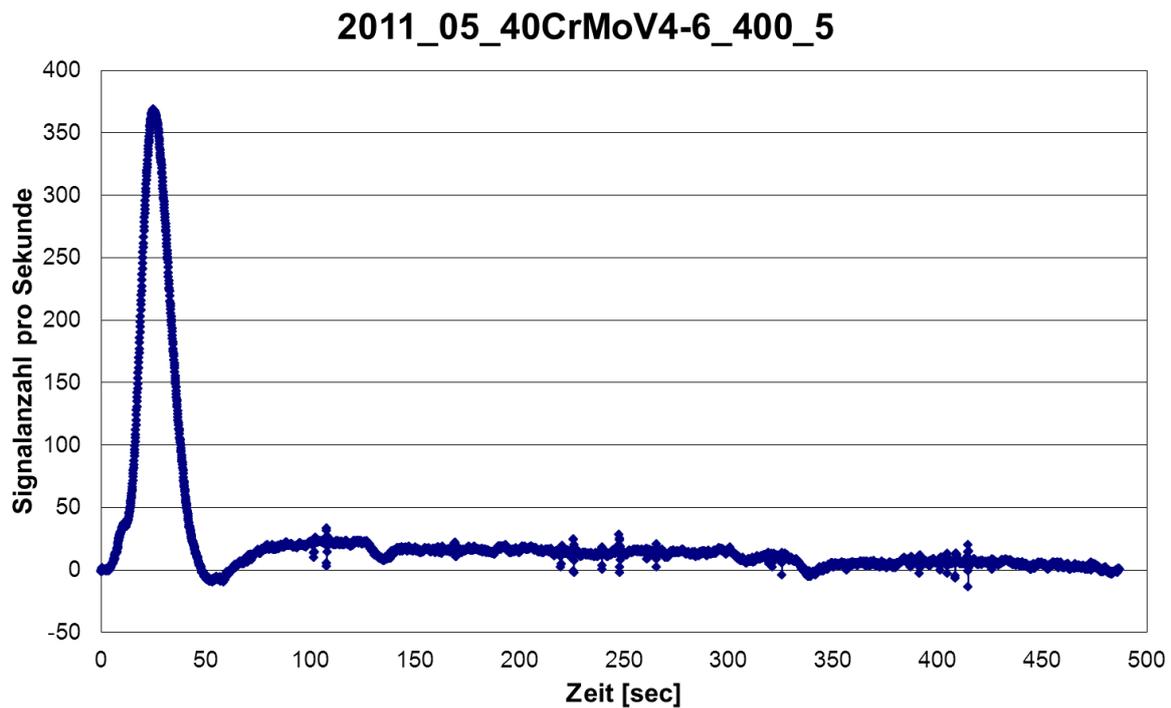


Abbildung 5.50: Heißextraktionskurve der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_5.

Der Verlauf in Abbildung 5.51 ist Schwankungen unterzogen und besitzt kein eindeutiges Peakmaximum am Beginn der Messung. Hier kommt es zu einer Verbreiterung des Anfangspeak, was zu einem nicht stark ausgeprägten Maximum führte. Wie am Anfang des Kapitels beschrieben, führen mehrere Einflussfaktoren zu einer Verbreiterung eines Peaks. Einer dieser Faktoren ist eine Verschleppung des Wasserstoffes während der Messung, was bedeutet, dass das Trägergas nicht den ganzen Wasserstoff in einem kurzen Zeitintervall zum Detektor transportierte. So gelangte erst nach einer gewissen Zeit der gesamte ausdiffundierte Wasserstoff zum Detektor. Der Grund hierfür kann ein nicht konstanter Fluss oder eine zu geringe Durchflussmenge des Trägergases sein.

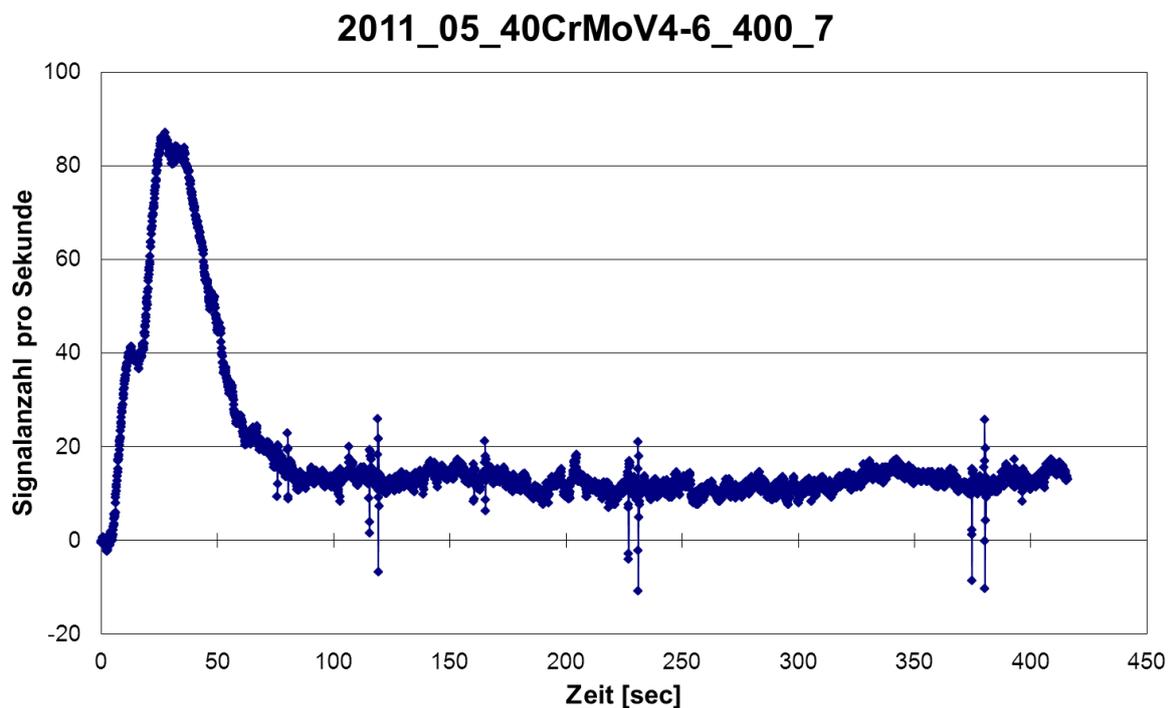


Abbildung 5.51: Heißextraktionskurve der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_7.

5.5 Interpretation der Ergebnisse

Beim Vergleich der mechanischen Kennwerte (vgl. Tabelle 4.1) beider angelassener martensitischen Gefüge (400 und 600 °C) ist ersichtlich, dass die bei 600 °C angelassene martensitische Proben eine niedrigere Zugspannung, Dehngrenze und Härte, jedoch ein höhere Brucheinschnürung besitzen. Dies bedeutet, dass die bei 600 °C angelassenen martensitischen Proben eine höhere Duktilität als die bei 400 °C angelassenen Proben aufweisen. Daraus kann man schließen, dass das bei 600 °C angelassene Gefüge besser gegen die wasserstoffinduzierte SpRK beständig und weniger kerbempfindlich als das bei 400 °C angelassene Gefüge ist.

Vergleicht man die beiden Kurvenverläufe (vgl. Abbildung 5.52) miteinander, fällt der Kurvenverlauf der bei 600 °C angelassenen martensitischen Proben erst zwischen 30 und 100 Stunden ab. Bei den bei 400 °C angelassenen martensitischen Proben fällt die Kurve bereits nach unter 10 Stunden ab. Ein weiteres Merkmal ist die Häufung der Messpunkte (mit roten Ellipsen in Abbildung 5.52 markiert) der bei 600 °C angelassenen martensitischen Proben. Diese befindet sich im Bereich hoher Biegespannungen (über 2500 MPa) und im mittleren Biegespannungsbereich (1500 bis 2500 MPa) bei hohen Zeiten bis zum Bruch. Dies ist auf die oben beschriebene geringere Verformbarkeit der bei 400 °C angelassenen martensitischen Proben zurückzuführen.

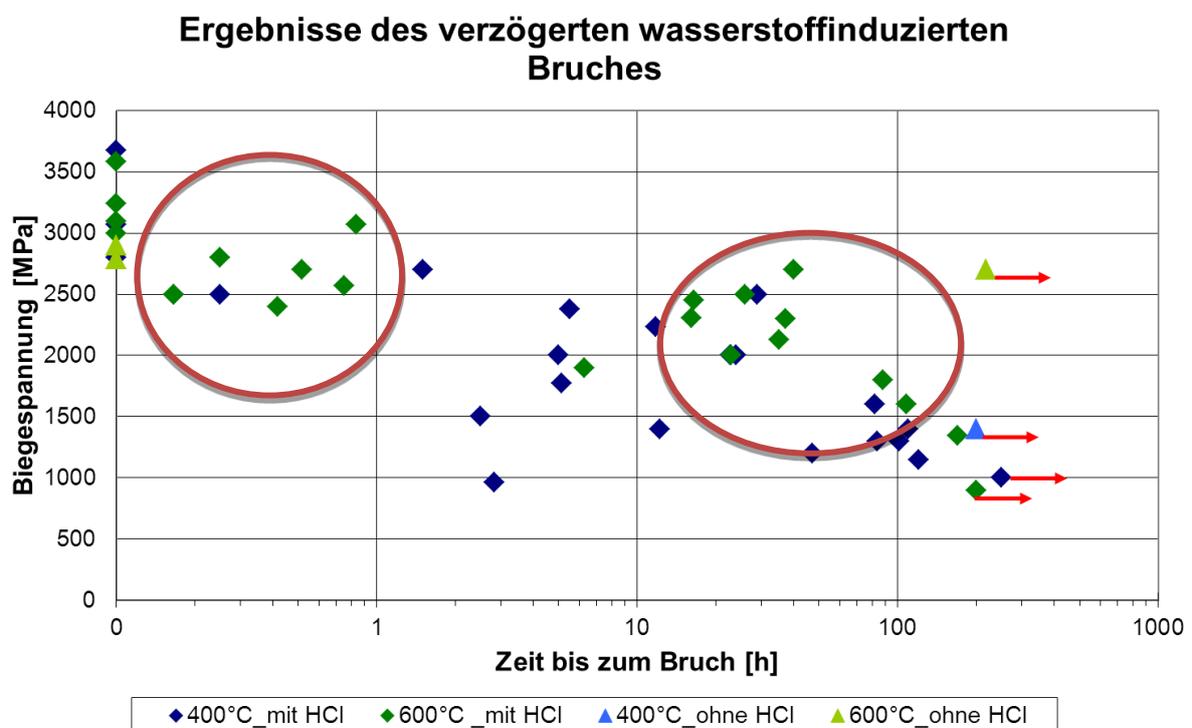


Abbildung 5.52: Ergebnisse der wasserstoffinduzierten SpRK-Prüfung.

Die mittels REM untersuchten Biegeproben brachen spröde im Bereich der Zugspannung und des Wasserstoffeintrags (wasserstoffinduzierte SpRK), wie die offenen Korngrenzen verdeutlichen. Diese sind durch den Einfluss des Wasserstoffes zu erklären. Der Wasserstoff diffundiert in das Gefüge hinein und schwächt vermutlich die Metallbindungen, wie es in der Dekohäsionstheorie beschrieben ist. Zum endgültigen Bruch der Probe kommt es durch die Kombination der in Kapitel 2.3 beschriebenen Mechanismen.

Zwei Proben desselben Loses und derselben Wärmebehandlung wurden bei der gleichen Biegespannung von 2700 MPa untersucht. Hier versagte die Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2 mit Wasserstoffeinfluss bereits nach 0,52 Stunden. Bei Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6 ohne Wasserstoffeinfluss wurden keine Veränderungen beobachtet und der Versuch wurde nach Überschreitung der maximalen Prüfdauer von 200 Stunden nach 219 Stunden abgebrochen. Diese großen Abweichungen des Versuchsverlaufes sind auf den Wasserstoff zurückzuführen. Dieser führte vermutlich bereits nach kurzer Zeit (hier eine halbe Stunde) zu einer Aufweitung des Gitters und zur Schwächung der Metall-Metall-Bindung. Durch die Kombination dieser und der anderen Mechanismen und Einflüsse (z.B. Verringerung des Kerbdurchmessers und damit verbundene Erhöhung der Spannung im Kerbbereich) kam es zum Versagen der Probe.

Die Wasserstoffmessung unterstrich die Vermutung, dass sich Wasserstoff im Metallgefüge einlagert. Der Wasserstoffgehalt stieg von 0,3 ppm innerhalb von 20 Stunden auf einen Wert von 0,7 ppm an und pendelte sich bei 0,9 ppm ein. Diese Verdoppelung des Wasserstoffgehaltes innerhalb weniger Stunden ist ein deutlicher Beweis, dass Wasserstoff in das Metall hineindiffundiert ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Masterarbeit war es, die Anfälligkeit des Werkstoffes 40CrMoV4-6 gegenüber der wasserstoffinduzierten, verzögerten SpRK zu ermitteln. Hierzu wurden zwei martensitische Gefüge geprüft, welche bei unterschiedlichen Temperaturen (400 und 600 °C) angelassen wurden. Die mechanischen Kennwerte zeigen, dass das bei 600 °C angelassene martensitische Gefüge duktiler ist als das bei 400 °C angelassene martensitische Gefüge. In dem in Abbildung 5.2 auf Seite 60 gezeigten Diagramm ist im Bereich von 1500 bis 2500 MPa ein deutlicher Unterschied beim Zeitpunkt des Versagens der Proben beobachtbar. Die bei 400 °C angelassenen martensitischen Proben brachen bereits nach unter 10 Stunden, wohingegen die bei 600 °C angelassene martensitische Proben erst im Bereich von 30 bis 100 Stunden brachen. Das so erhaltene Ergebnis wies das bei 600 °C angelassene martensitische Gefüge in Bezug auf die wasserstoffinduzierte verzögerte SpRK als beständiger und besser geeignet aus.

Von einem Teil der untersuchten Proben wurde der Wasserstoffgehalt nach Beendigung der Versuche mit Hilfe der Schmelzextraktionsanalyse und der Heißextraktion untersucht (vgl. Kapitel 5.4). Die Heißextraktion zur Messung des diffusiblen Wasserstoffes lieferte bessere Ergebnisse. Hier wurde im Gegensatz zur Schmelzextraktionsanalyse nicht die ganze Probe aufgeschmolzen, sondern auf 1050 °C aufgeheizt. Außerdem zeigte sich, dass sich eine Sättigung bei einem Wasserstoffgehalt von rund 0,9 ppm einstellte und der Ausgangsgehalt an Wasserstoff bei bis zu 0,3 ppm lag. Der Versuch, vom Peakmaximum des ersten Peaks der Heißextraktionskurve Rückschlüsse auf das Verhältnis der Wasserstoffgehalte der einzelnen Proben zu erhalten, schlug fehl. Hier ist die Ursache in den unterschiedlichen Formen (Höhe, Breite) der Kurven bzw. Peaks zu sehen.

Es wurden weiters einige Proben ohne den Einfluss von Salzsäure untersucht, um den Einfluss des Wasserstoffes auf das Bruchverhalten zu zeigen. Hier war ein großer Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Salzsäureeinfluss erkennbar. Die Proben ohne Säureeinfluss zeigten keine Verformung und brachen auch bei hohen Biegespannungen (z.B. 2700 MPa) nicht. Die Proben unter Säureeinfluss brachen bei gleicher Belastung bereits nach weniger als einer Stunde (vgl. Tabelle 4.2 auf Seite 48).

Die rasterelektronischen Untersuchungen wiesen einen Unterschied zwischen den Bruchflächen mit und ohne Salzsäureeinfluss auf. Die Bruchflächen der Proben mit Salzsäureeinfluss (vgl. Abbildung 5.12 auf Seite 65) weisen ein sprödes Bruchverhalten im Randbereich des unter Zugspannung stehenden Bereichs der Probe auf. Die Bruchbilder zeigten offene Korngrenzen. Bei Betrachtung des gleichen Bruchflächenbereichs einer Probe ohne Salzsäureeinfluss (vgl. Abbildung 5.33 auf Seite 74) war anstelle der offenen Korngrenzen eine Wabenstruktur erkennbar. Der restliche Bruchflächenbereich aller untersuchten Proben wies ebenfalls eine Wabenstruktur, also ein duktiles Bruchverhalten, und eine Restbruchfläche auf. Die Schlussfolgerung daraus lautet, dass es zu einer wasserstoffinduzierten verzögerten Spannungsrisskorrosion im Randbereich, dem unter Zugspannung stehenden Rissanfangsbereich, der unter Salzsäureeinfluss stehenden Proben kam.

Welcher Mechanismus der Wasserstoffversprödung wirkte, kann hier nicht beantwortet werden. Es handelt sich um eine Kombination aller Mechanismen der wasserstoffinduzierten verzögerten Spannungsrisskorrosion. Es ist anzunehmen, dass es zu einer Schwächung der Metall-Metall-Bindung, zu einer Aufweitung des Gitters, zur Ansammlung von Wasserstoff in Bereiche hoher Biegespannungen usw. kommt.

6.2 Ausblick

In der Zukunft ist die Untersuchung der Beständigkeit weiterer hochfester Stähle gegenüber der wasserstoffinduzierten SpRK geplant. Anhand dieser Ergebnisse soll die Legierungszusammensetzung und das Gefüge bestimmt werden, welches am besten gegen wasserstoffinduzierte, verzögerte SpRK beständig ist.

Ein weiteres Ziel ist die konstante Einstellung der Biegespannung mit dem Ziel, dass kleine Spannungsveränderungen ausgeglichen werden können.

7 Literaturverzeichnis

1. Sommitsch, C. Skriptum SS 2010, „Hochleistungswerkstoffe und Komposite.“ Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik, TU Graz
2. Azuma K., Chida T., Tarui T. “Development of Super High-Strength Bolts with Tensile Strengths of 1600 to 2000 N/mm²”, International Journal of Steel Structures, December 2009, Vol 9, No 4, S. 291-299.
3. Deutscher Schraubenverband E.V. „Richtlinie Hochfester Verbindungselemente für die Automobilindustrie“. November 2006.
4. Schausberger, M.: „Entwicklung und Konstruktion von Vorrichtungen zur Prüfung der Anfälligkeit von Verbindungselementen auf die Wasserstoffversprödung“, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik, TU Graz 2010.
5. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 50900-2, „Korrosion der Metalle, Begriffe“, Teil 2: „Elektrochemische Begriffe“, Berlin: Juni 2002.
6. Schröder-Rentrop I., Landgrebe R., Berger C., Hasselmann U., „Entwicklung eines praxisgeeigneten Prüfverfahrens zur Bewertung des Wasserstoffgefährdungspotenzials von Salzsäurebeizen und zum Vergleich der Wirksamkeit von Inhibitoren“, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2005, 36, No.11
7. Cerjak, H. Skriptum WS 2008/09, „Material Science I - An Introduction“. Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik, TU Graz
8. Pohl, M., Kühn S., „Spannungsrissskorrosion hochfester Stähle.“, MP Material Testing. 2010, S. 52-56
9. Juilfs G., (2000), „Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien.“, Technischen Universität Hamburg-Harburg
10. Grafen H., Kuron D., „Werkstoffverhalten in Wasserstoff.“, Chem.-Ing.-Tech. 1987, Bd. 59, Nr. 7, S. 555-563.
11. Wikipedia, “Diffusionskoeffizient” <http://de.wikipedia.org/wiki/Diffusionskoeffizient> [Stand Dezember 2011]
12. Sommer, P., „Dem Wasserstoff auf der Spur Teil 1 – Einführung.“, <http://www.werkstofftechnik.com/english/zeitschrift/fachartikel/hydrogen1.pdf> [Stand Dezember 2011]
13. Klement, K. (2001), „Aufbau eines Praktikumsversuchs zur Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden.“, <http://www.physik.uni-augsburg.de/~ferdi/materialpraktikum/anleitungen/wasserst.pdf> [Stand Jänner 2012]
14. Schwarz, S., „Dem Wasserstoff auf der Spur Teil 2 – Wasserstoffaufnahme von Stählen aus Gasen und Flüssigkeiten“, <http://www.werkstofftechnik.com/zeitschrift/fachartikel/hydrogen2.pdf> [Stand Dezember 2011]

15. Bargel H., Schulze G. (2008), „Werkstoffkunde“.10., bearbeitete Auflage, Berlin, Springer Verlag
16. Möser, M., Oehmigen G. (1984), „Bruch durch Wasserstoff – Kaltrissigkeit Grundlagen.“ Schweißtechnik, Berlin 34, 5, S. 198/199
17. LECO Instrumente GmbH, <http://www.leco.de/>. [Stand Oktober 2011]
18. LECO Corporation (2007), „LECO. DH603 Hydrogen Determinator Instruction Manual.“
19. Lucefin Group (2001), „Qualità materiale 40CrMoV4-6. EN 10269“, Numero 1.7711.
20. Braun H.,Dobler H., Doll W. (1999), „Fachkunde Metall“, Haan-Gruiten, Europa-Lehrmittel
21. FH Münster, „Wärmebehandlung von Stahl“, http://www.ibl.fh-muenster.de/stahlwiki/doku.php?id=fachthemen:waermebehandlung_von_stahl:waermebehandlung_von_stahl [Stand Dezember 2011]
22. Namiki K., Isokawa K. (1984), „Effect of Sulphur Content on Delayed Fracture Susceptibility of High Strength Steel for Bolts.“ Transactions ISIJ, Vol. 24, S. 566-572
23. ETH Zürich, „Berechnung“, <http://diglib.ethz.ch/> [Stand Oktober 2011]
24. Jäniche W., Verein Deutscher Eisenhüttenleute (1984) „Werkstoffkunde Stahl“, Bd.1, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, Springer Verlag
25. Matek W., Muhs D. (2001), Maschinenelemente 15., durchgesehene Auflage, Braunschweig/Wiesbaden, Viewegs Fachbücher der Technik, S. 52.
26. Voestalpine Austria Draht GmbH., „Probenschen WD; Ident_Nr: 1002_13021; Charge_Nr.: 9302675“
27. Petzow, G. (1994), „Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen“ 6.vollständig überarbeitete Auflage, Berlin, Gebrüder Borntraeger
28. Wikipedia, „Rasterelektronenmikroskop“, <http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterelektronenmikroskop> [Stand Dezember 2011]
28. Wikipedia, „Energiedispersive Röntgenspektroskopie“, http://de.wikipedia.org/wiki/Energiedispersive_R%C3%B6ntgenspektroskopie [Stand Dezember 2011]

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Erhöhung des Fahrzeuggewichtes von 1975 bis 2005 am Beispiel der BMW-3er Serie. (1)	9
Abbildung 1.2: Verwendung verschiedener Werkstoffe im Automobilbau im Laufe der Jahrzehnte. (1)	10
Abbildung 1.3: Vorgehensweise der Masterarbeit.....	13
Abbildung 2.1: Sprödbriechanfälligkeit und Sprödbriechgefährdung hochfester Bauteile. (6).....	14
Abbildung 2.2: Bestimmung der Vickershärte. (7).....	15
Abbildung 2.3: Bestimmung der Brinellhärte. (7).....	16
Abbildung 2.4: Diffusion des Wasserstoffes über den Zwischengittermechanismus im Eisengitter. (12)	19
Abbildung 2.5: Der Gorsky-Effekt. (13)	21
Abbildung 2.6: Die Dekohäsionstheorie. (10).....	22
Abbildung 2.7: Die Drucktheorie. (10).....	23
Abbildung 2.8: Die Adsorptionstheorie. (10)	24
Abbildung 2.9: Die Versetzungstheorie. (10)	25
Abbildung 2.10: Aufnahmevermögen von Eisen an Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa. (16)	26
Abbildung 2.11: Proben im Dewargefäß.	27
Abbildung 2.12: Proben im Inneren des Dewargefäßes.....	27
Abbildung 2.13: Schmelzextraktionsanalysengerät Leco TCH 600. (17).....	28
Abbildung 2.14: Heißextraktionsanalysengerät DH603 Hydrogen Determinator. (17).....	30
Abbildung 2.15: Stahlnormung des Stahls 40CrMoV4-6. (20).....	31
Abbildung 2.16: Vergüten. (21).....	32
Abbildung 2.17: Vergütungsschaubild für den Stahl Ck45. (21)	32
Abbildung 2.18: Biegevorrichtung. (4).....	33
Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Biegevorrichtung. (22).....	33
Abbildung 2.20: Kennlinie für Biegeproben mit 4 mm Kerbdurchmesser.	34
Abbildung 3.1: Probengeometrie der Biegeprobe.	35
Abbildung 3.2: Kerbgeometrie bei einem Durchmesser von 4,7 mm.....	38
Abbildung 3.3: Kerbgeometrie bei einem Durchmesser von 4,16 mm.....	38

Abbildung 3.4: Dreiachsiger Spannungszustand. (23)	39
Abbildung 3.5: Kerbschärfe. (7)	40
Abbildung 3.6: Kerbspannungsverlauf einer gekerbten Probe unter Biegespannung. (25), (23)	41
Abbildung 4.1: Kontinuierliches ZTU-Schaubild des Werkstoffes Ck45. (7)	42
Abbildung 4.2: Schematischer Härtemesslinienverlauf.	44
Abbildung 4.3: Probenahme am wärmebehandelten Draht.....	45
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung einer eingebetteten Probe.....	45
Abbildung 4.5: Mitte des Probenmaterials; 40CrMoV4-6 martensitisches Gefüge bei 400 °C angelassen.	46
Abbildung 4.6: Randbereich des Probenmaterials; 40CrMoV4-6 martensitisches Gefüge bei 400 °C angelassen.....	46
Abbildung 4.7: Mitte des Probenmaterials; 40CrMoV4-6 martensitisches Gefüge bei 600 °C angelassen.	46
Abbildung 4.8: Randbereich des Probenmaterials; 40CrMoV4-6 martensitisches Gefüge bei 600 °C angelassen.....	46
Abbildung 4.9: Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_18 zu Beginn der Biegeprüfung.....	47
Abbildung 4.10: Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_18 nach wenigen Minuten.	47
Abbildung 4.11: Probenreinigung in 30 sec-Schritten (1: Beginn, 6: nach 150 sec).	50
Abbildung 4.12: Poliermaschine von Struers Tegra Pol-31.....	51
Abbildung 4.13: Lichtmikroskop Observer Z1m.	52
Abbildung 4.14: Stereomikroskop Discovery V20.	52
Abbildung 4.15: Rasterelektronenmikroskop 1450VP der Firma Zeiss.	53
Abbildung 4.16: Prinzip eines Rasterelektronenmikroskops. (28)	54
Abbildung 4.17: Prinzip der charakteristischen Röntgenstrahlung. (29)	55
Abbildung 5.1: Erläuterung des Probennamens.	56
Abbildung 5.2: Diagramm der Ergebnisse der wasserstoffinduzierten SpRK-Prüfung.	60
Abbildung 5.3: Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_6 nach 200 Stunden bei 895 MPa Biegespannung.	61
Abbildung 5.4: Bruchfläche der Probe 2011_02_CrMoV4-6_400_5 nach 0,1 Stunden bei 3678 MPa Biegespannung.....	62
Abbildung 5.5: Bruchfläche der Probe 2011_02_CrMoV4-6_400_11 nach 5,12 Stunden bei 1773 MPa Biegespannung.....	62
Abbildung 5.6: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3.....	63

Abbildung 5.7: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3.....	63
Abbildung 5.8: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3.....	63
Abbildung 5.9: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3.....	63
Abbildung 5.10: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3 geätzt – Teil1.....	64
Abbildung 5.11: Längsschliff der Probe 2011_02_CrMoV4-6_600_3 geätzt – Teil 2.....	64
Abbildung 5.12: Übersichtsbild der Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 20x.....	65
Abbildung 5.13: Position 1a der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 100x.....	66
Abbildung 5.14: Position 1a der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 1000x.....	66
Abbildung 5.15: Position 1a der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 3000x.....	66
Abbildung 5.16: Position 1b der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 1000x.....	67
Abbildung 5.17: Position 1b der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 3000x.....	67
Abbildung 5.18: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 100x.....	68
Abbildung 5.19: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 300x.....	68
Abbildung 5.20: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 500x.....	68
Abbildung 5.21: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 1000x.....	69
Abbildung 5.22: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 3000x.....	69
Abbildung 5.23: Position 3 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 300x.....	70
Abbildung 5.24: Position 3 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 500x.....	70
Abbildung 5.25: Position 3 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_1b_SE 1000x.....	70
Abbildung 5.26: Übersichtsbild der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 20x.....	71
Abbildung 5.27: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 100x.....	72
Abbildung 5.28: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 1000x.....	72
Abbildung 5.29: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 3000x.....	72
Abbildung 5.30: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 100x.....	73
Abbildung 5.31: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 1000x.....	73
Abbildung 5.32: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b_SE 3000x.....	73
Abbildung 5.33: Übersichtsbild der Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 20x.....	74
Abbildung 5.34: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 500x.....	75
Abbildung 5.35: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 1000x.....	75
Abbildung 5.36: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 500x.....	75

Abbildung 5.37: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_6_SE 1000x.....	75
Abbildung 5.38: Übersichtsbild der Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 20x.....	76
Abbildung 5.39: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 500x.....	77
Abbildung 5.40: Position 1 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 1000x.....	77
Abbildung 5.41: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 500x.....	77
Abbildung 5.42: Position 2 der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_7_SE 1000x.....	77
Abbildung 5.43: RE-Bild der Bruchfläche der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b.....	78
Abbildung 5.44: RE-Bild der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b für EDX-Analyse.	78
Abbildung 5.45: EDX-Analyse der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_600_2b.....	79
Abbildung 5.46: Probenbenetzung bei Bruch.....	81
Abbildung 5.47: Ergebnisse der Schmelzextraktionsanalyse.....	82
Abbildung 5.48: Ergebnisse der Heißextraktion.....	84
Abbildung 5.49: Heißextraktionskurve der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_10a.	86
Abbildung 5.50: Heißextraktionskurve der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_5.	87
Abbildung 5.51: Heißextraktionskurve der Probe 2011_05_40CrMoV4-6_400_7.	88
Abbildung 5.52: Ergebnisse der wasserstoffinduzierten SpRK-Prüfung.....	89

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Die chemische Zusammensetzung des Werkstoffes 40CrMoV4-6. (19).....	31
Tabelle 3.1: Beispiel für die eingestellte Spannung bei verschiedenen Durchmessern.	37
Tabelle 4.1: Mechanische Eigenschaften für das angelassene martensitische Gefüge. (26)	43
Tabelle 4.2: Einfluss der Säure auf die Zeit bis zum Bruch.	48
Tabelle 4.3: Präparationsanleitung zur Entrostung der Proben. (27).....	49
Tabelle 5.1: Versuchsergebnisse für die bei 400 °C angelassenen martensitischen Proben.....	57
Tabelle 5.2: Versuchsergebnisse für die bei 600 °C angelassenen martensitischen Proben.....	58
Tabelle 5.3: Versuchsergebnisse der bei 400 und 600 °C angelassenen martensitischen Proben ohne HCl-Einfluss.....	58
Tabelle 5.4: Gegenüberstellung der beiden Analysenmethoden.....	80
Tabelle 5.5: Ergebnisse des Wasserstoffgehalts der Schmelzextraktionsanalyse.	82
Tabelle 5.6: Ergebnisse des Wasserstoffgehalts der Heißextraktion.	84
Tabelle 5.7: Probenparameter.....	85

10 Abkürzungsverzeichnis

Anm..... Anmerkung
vgl vergleiche
usw..... und so weiter
SpRK.... Spannungsrisskorrosion
HCl..... Salzsäure
0,1N 0,1 mol/l
H₂S..... Schwefelwasserstoff
HCN Cyanwasserstoff (Blausäure)
krz kubisch raumzentriert
kfz kubisch flächenzentriert
α-Fe krz
γ-Fe..... kfz
RT Raumtemperatur
REM Rasterelektronenmikroskop
EDX..... Energiedispersive Röntgenspektroskopie
LiMi Lichtmikroskop
WEZ Wärmeeinflusszone
MPa..... MegaPascal (N/mm²)
M..... Molekulargewicht [g/mol]