

Dem Wasserstoff auf der Spur

Teil 6

Wasserstoffaufnahme beim Verzinken von selbstfurchenden Schrauben

Dr.-Ing. Peter Sommer, Dr. Ing. Simone Schwarz, Heinz Bartkowski



Dr.-Ing. Peter Sommer



Dr.-Ing. Simone Schwarz



Heinz Bartkowski

Einleitung

Im Artikel der letzten Ausgabe wurde über die Wasserstoffaufnahme beim Einsatzhärten von selbstfurchenden Schrauben berichtet. Diese Schrauben wurden nach der Wärmebehandlung galvanisch verzinkt. Die Beschreibung der Ergebnisse aus Wasserstoffmessungen und Verspannungsversuchen der Einzelschritte in der Galvanik soll den insgesamt sechsteiligen Bericht „Dem Wasserstoff auf der Spur“ vorläufig abschließen. Erinnerung sei daran, dass eine Aufkohlung bei 900°C 45 min in CO/H₂-haltiger Atmosphäre zu einer Wasserstoffbeladung von fast 3 ppm geführt hat und durch die nachfolgende Anlassbehandlung bei 280°C 1h der Wasserstoffgehalt wieder auf 0,7 mm abgesenkt werden konnte.

Fertigungsschritt Beizen und Anverzinken

Die einsatzgehärteten Schrauben wurden in zwei gleiche Lose aufgeteilt. Ein Los wurde bei 280°C 1h in einem Luftumwälzofen angelassen, während das zweite Los ohne Anlassbehandlung blieb. Hierdurch war es möglich, den Einfluss der Anlassbehandlung gesondert zu bewerten.

Der gesamte Galvanikprozess erfolgte unter betrieblichen Bedingungen bei einem Lohngalvaniker unmittelbar im Anschluss an die Wärmebehandlung. Zwischen der Wärmebehandlung und dem Beizen als erstem Schritt der Galvanik lag nur ein Tag. Die angelassenen und nicht angelassenen Lose wurden zeitgleich in zwei Paralleltrommeln gefahren, weshalb exakt die gleichen Behandlungsbedingungen vorlagen. Zunächst wurde 3 x 7,5 min in 10-15 % Salzsäure gebeizt. Die Salzsäure war inhibiert, über den Inhibitorzusatz wurden aber keine Angaben gemacht. Der Beizvorgang wird nach heutigem Erkenntnisstand zwar als deutlich zu lange angesehen, er entsprach jedoch den Behandlungsdaten aus der ursprünglichen Schraubenfertigung.

Unmittelbar nach dem Beizen wurden die Schrauben aus beiden Trommeln entnommen und es wurden die schon im letzten Bericht erläuterten Verspannungsversuche nach E DIN EN 53330 und Wasserstoffmessungen nach dem Schmelzextraktionsverfahren durchgeführt.

On the trail of hydrogen

Part 6

Hydrogen absorption during galvanizing of thread rolling screws

Dr.-Ing. Peter Sommer, Dr.-Ing. Simone Schwarz, Heinz Bartkowski

Introduction

The article appearing in the last edition reported on the absorption of hydrogen during case hardening of thread rolling screws. These screws had been heat treated and then galvanized. The description of the findings derived from hydrogen measurements and stress tests conducted at the individual stages during the galvanizing process are to be initially covered in the six-part report "On the hydrogen trail". The reader is reminded that the carburisation at 900°C 45 min in CO/H₂-rich atmosphere led to a hydrogen concentration of almost 3 ppm and that the hydrogen content was able to be reduced again to 0.7 ppm during subsequent tempering at 280°C 1h.

Manufacturing stage of pickling and initial galvanizing.

The case-hardened screws were divided up into two equal batches. One batch was tempered at 280°C 1h in an air circulation furnace, whereas the second batch was not subjected to tempering treatment. This enabled the influence of the tempering process to be evaluated separately.

The entire galvanizing process was effected under factory conditions by a commercial galvaniser immediately following the heat treatment. Only one day separated the first stage of heat treatment and pickling. The tempered and non-tempered batches were placed at the same time into two parallel drums, in which the exact same treatment conditions existed. The first stage was pickling for 3 x 7.5 min in 10-15% hydrochloric acid. The hydrochloric acid was inhibited; no details were recorded on the inhibitor additive, however. Although the pickling process is clearly too long according to common know how, it did, however, correspond to the treatment data gleaned from the original screw manufacture.

Immediately after the pickling the screws removed from both the drums. The stress tests were conducted in accordance with E DIN EN 53330 and hydrogen measurements in accordance with the melt extraction

Das Bild 1 zeigt die Messwerte zusammen mit den Ergebnissen der vorangegangenen Fertigungsstufe „Wärmebehandlung“. Es ist zu erkennen, dass beim nicht angelassenen Zustand die zusätzliche Wasserstoffbelastung in der gleichen Größenordnung liegt, wie beim Aufkohlungsprozess. Die angelassenen Schrauben haben dagegen beim Beizen keinen zusätzlichen Wasserstoff aufgenommen.

Die Bruchwahrscheinlichkeiten bleiben bei den nicht angelassenen Schrauben auf dem sehr hohen Niveau und bei den angelassenen Schrauben kam es auch hier zu keinem einzigen Bruch.

Nach dem Beizen wurden die Schrauben in heißem Wasser von 90°C dekapiert. Da auch dieser Vorgang im 7 min Takt wie alle anderen Vorgänge abgelaufen ist, führte dies bei den nicht angelassenen Schrauben schon zu einer deutlichen Reduzierung des Wasserstoffgehaltes, wie dies aus Bild 2 zu entnehmen ist. Die angelassenen Schrauben zeigten naturgemäß keine Änderung, da der Wasserstoffgehalt auch schon vor dem Spülen in heißem Wasser sehr niedrig war. Von diesem Fertigungszustand wurden keine Verspannungsprüfungen durchgeführt.

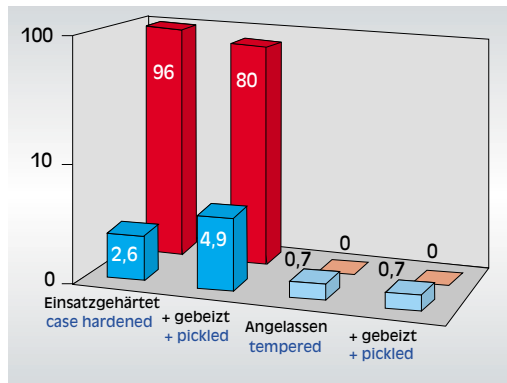
Der nächste Fertigungsschritt war das Anverzinken in einem sauren Verzinkungsbad. Die Zinkschicht nach diesem Anverzinken lag bei 1-3 µm. Nach diesem Behandlungsschritt liegt der Wasserstoffgehalt wieder auf einem recht hohen Niveau, Bild 3. Sowohl die nicht angelassenen als auch die angelassenen Schrauben nehmen in dieser Galvanikstufe ca. 2 ppm Wasserstoff auf.

Bei den angelassenen Schrauben ist es auch nach dieser Stufe zu keinem Bruch gekommen, während die nicht angelassenen Schrauben weiterhin eine sehr hohe Bruchwahrscheinlichkeit aufweisen.

Tempern nach dem Anverzinken und Fertigverzinken

Entsprechend der vorgegebenen Fertigungsreihenfolge wurde nunmehr die Wirkung des Temperns untersucht. Zu diesem Zweck wurden die beiden Teilmengen der nicht angelassenen und angelassenen Schrauben nochmals geteilt und es wurde in einem Fall jeweils auf das Tempern verzichtet, während die andere Teilmenge bei 230°C über 16 h in einem Luftumwälzofen getempert wurde. Die Temperatur in der Schüttung wurde mit einem Schleppelement gemessen und nach weniger als einer Stunde war die gesamte Schüttung durchgewärmt.

Das Tempern brachte auch bei den nicht angelassenen Schrauben eine deutliche Reduzierung des Wasserstoffniveaus auf 0,9 ppm und der getemperte Zustand führte weder bei den angelassenen noch bei den nicht angelassenen Schrauben zu Sprödbbruchausfällen, Bild 4.



Sprödbuch [%]
brittle fracture [%]
Wasserstoffgehalt [ppm]
hydrogen content [ppm]

Bild 1: Messwerte zusammen mit den Ergebnissen der vorangegangenen Fertigungsstufe „Wärmebehandlung“

Figure 1: Recorded values with results of previous heat treatment process

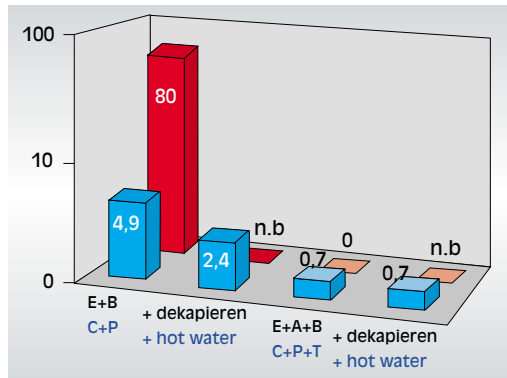


Bild 2: Deutliche Reduzierung des Wasserstoffgehaltes nach dem Beizen und Dekapieren

Figure 2: Significant reduction of hydrogen content after pickling and hot water rinsing

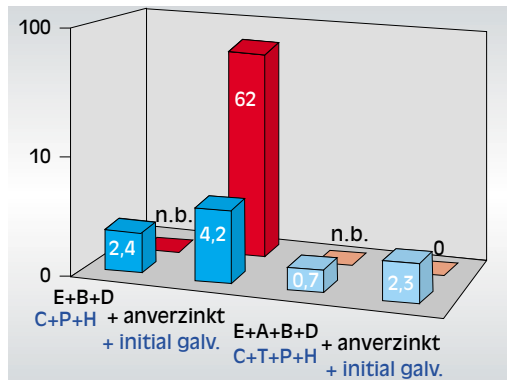


Bild 3: Hoher Wasserstoffgehalt nach dem Anverzinken

Figure 3: High hydrogen content after initial galvanization

process and have been already set out in the previous report.

Figure 1 shows the recorded values together with the findings of the previous manufacturing stage "heat treatment". It can be recognised that the same additional level of hydrogen concentration is to be found in the non-tempered state as in the carburising stage. The values also show that the tempered screws have taken up no additional hydrogen during the pickling stage.

Probability of fracture for the non-tempered screws remains at a very high level and in the case of the tempered screws there was also not a single fracture.

After pickling the screws were immersed in 90°C hot water. As this process also took place in 7 min cycles like all the other processes, it already led, in the case of the non-tempered screws to a significant reduction of hydrogen content, as shown in Fig 2. The tempered screws naturally showed no change, as the hydrogen content before

Bild 4: Wasserstoffgehalte und Sprödbrüche nach dem Tempern

Figure 4: Hydrogen contents and brittle fracture after tempering

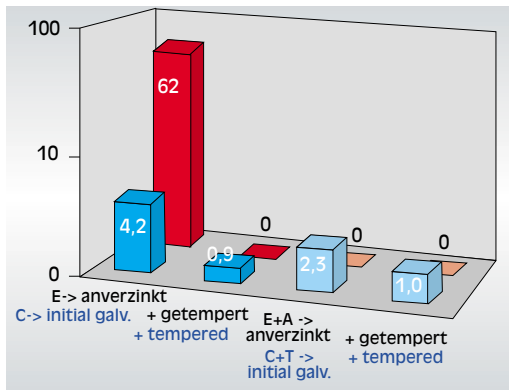


Bild 5: Wasserstoffgehalte und Sprödbrüche nach dem Fertigverzinken ohne Tempern

Figure 5: Hydrogen contents and brittle fracture after final galvanization without tempering

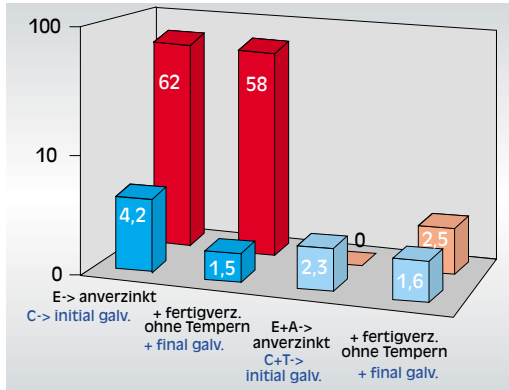
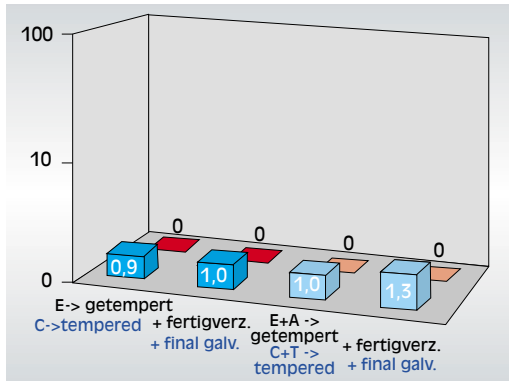


Bild 6: Wasserstoffgehalte und Sprödbrüche nach dem Fertigverzinken mit Tempern

Figure 6: Hydrogen contents and brittle fracture after final galvanization with tempering



Nachfolgend wurde dann als letzter Fertigungszustand das Fertigverzinken durchgeführt. Hierbei wurde wiederum in einem sauren Verzinkungsbad eine Zinkschicht von ca. 10 µm Gesamtdicke eingestellt.

Bei den nicht getemperten und fertigverzinkten Schrauben kam es selbst bei den angelassenen Schrauben zu Sprödbruchausfällen, Bild 5. Die nicht angelassenen Schrauben haben auch hier eine hohe Ausfallwahrscheinlichkeit.

Schließlich zeigt die letzte Serie die Ergebnisse nach dem Tempern und Fertigverzinken, Bild 6. Das Wasserstoffniveau liegt zwischen 0,9 und 1,3 ppm auf einem nahezu identischen Niveau. Unabhängig vom Vorbehandlungszustand ist es hier zu keinem Ausfall gekommen.

Die vorgestellten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Bei der galvanischen Verzinkung kommt es in den verschiedensten Fertigungsstufen

immersion in hot water was already very low. No stress tests were conducted for this manufacturing stage.

The next manufacturing stage was the initial galvanization in an acidic galvanization bath. Galvanization produced a zinc layer of 1-3 µm. After this treatment stage the hydrogen content again reached quite a high level, Fig 3. Both the non-tempered as well as the tempered screws had taken up approximately 2 ppm of hydrogen during this galvanizing stage.

In the case of the tempered screws there were also no fractures encountered during this stage, whereas the non-tempered continued to display a very high fracture probability.

Tempering after initial and final galvanization

In accordance with the predetermined manufacturing sequence the effects of tempering were now examined. For this purpose both partial quantities of non-tempered and tempered screws were divided again, one partial quantity not being subjected to tempering, the other partial quantity being tempered in an air-circulation furnace at 230°C for over 16h. The temperature in the charging stock was measured using a batch thermocouple and in less than an hour the entire stock had been heated through.

Tempering significantly contributed to a reduction of the hydrogen level to 0.9 ppm in the non-tempered screws and the tempered state did not lead to failure through brittleness either in the case of the tempered or with the non-tempered screws, Fig 4.

There then followed the last manufacturing stage of final galvanizing. This stage achieved a zinc layer of about 10 µm total thickness by placing the screws in an acidic galvanizing bath.

In the case of the non-tempered and final galvanized screws, there was brittleness failure even among the tempered screws, Fig 5. Here too, the non-tempered screws also exhibited a high degree of failure.

The last collection of findings show the results after tempering and final galvanization, Fig 6. The concentration of hydrogen is virtually at the same level of between 0.9 and 1.3 ppm. There was no failure at this stage, independent of the pre-treatment state.

The presented findings can be summarised as follows:

- During the galvanization process, hydrogen is absorbed at a great number of different stages of the manufacturing process independent of the pre-treatment.
- The non-tempered screws are all more prone to brittleness than the screws of the parallel batch that had undergone tempering.

unabhängig vom Vorbehandlungszustand zur Aufnahme von Wasserstoff.

- Die nicht angelassenen Schrauben sind durchgängig sprödebruchempfindlicher als die Schrauben der Parallelschraube mit einer Anlassbehandlung bei 280°C 1h. Die Gründe hierfür sind zwar auch in einem höheren Wasserstoffgehalt zu suchen, jedoch dürfte vorrangig die geringere Werkstoffzähigkeit hierfür verantwortlich sein.
- Während der galvanischen Behandlung kann es auch bei angelassenen Schrauben zu ausreichend hohen Wasserstoffgehalten kommen und es können Sprödebrüche auftreten. Im Vergleich zu den nicht angelassenen Schrauben ist die Bruchwahrscheinlichkeit jedoch erheblich geringer.
- Ein Tempern nach dem Anverzinken ist aus den vorher genannten Gründen daher unerlässlich.

Die größte Produktsicherheit lässt sich demnach nur durch eine Fertigung erzielen, in der alle Maßnahmen zur Reduzierung des Wasserstoffgehalts und zur Verbesserung der Zähigkeit genutzt werden. Das Anlassen nach dem Einsatzhärten ist dabei ebenso unverzichtbar wie das Tempern nach dem Anverzinken.

Allen Beteiligten an dieser insgesamt 6-teiligen Serie über den Einfluss von Wasserstoff sei an dieser Stelle nochmals ganz herzlich gedankt.

ring at 280°C 1h. Although the reasons for this are to be sought in the higher level of hydrogen, the lower material toughness should be primarily responsible for this.

- During the galvanization treatment, it was found that even tempered screws contained sufficient levels of hydrogen to be considered high and breaks due to brittleness occurred. Compared to the non-tempered screws however, the likelihood of fracture was significantly lower.
- For the reasons already cited it is therefore imperative to temper after initial galvanization.

This suggests that the greatest product safety can only be achieved by a manufacture in which all measures available to reduce the hydrogen content and to improve toughness are taken. In this context, tempering after case-hardening is just as much an imperative as tempering after initial galvanization.

I should like to take this opportunity to express my thanks once again to all those participating in this six-part series on the influence of hydrogen.