

Dem Wasserstoff auf der Spur

Teil 1 - Einführung

Dr. Peter Sommer



Der Wasserstoff führt das Periodensystem der Elemente an, was bedeutet, daß es das kleinste Atom unserer Materie ist. 1766 wurde dieses chemische Grundelement von dem englischen Privatgelehrten Henry Cavendish entdeckt. In der freien Natur auf unserer Erde ist der Wasserstoff nur in sehr geringem Maße anzutreffen. Nur etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Vol. % Wasserstoff, der üblicherweise in molekularer Form H_2 vorliegt, ist in der unteren Atmosphärenschicht anzutreffen. Erst in höheren Atmosphärenschichten nimmt die Wasserstoffkonzentration zu.

Ein einziges Proton und ein Elektron sind die Grundausstattung dieses chemischen Elements. Also ein sehr überschaubarer Aufbau. Aber gerade dies ist die Ursache dafür, daß die Begegnung mit Wasserstoff in Werkstoffen fast immer unangenehme Folgen hat. Wasserstoff kann in vielfältigster Form zu Schäden in Werkstoffen und Bauteilen führen.

Die Schädigungsformen:

- Flockenbildung
- Beizblasen
- Wasserstoffinduzierter Sprödbruch

sind die bekanntesten negativen Auswirkungen dieses Elements in Stählen.

In dieser Ausgabe starten wir eine Berichtsfolge über die Wechselwirkungen zwischen dem Wasserstoff und dem Werkstoff Stahl. Es werden dabei die unterschiedlichsten Gesichtspunkte und Maßnahmen vorgestellt und diskutiert. Wir wollen die Spur des Wasserstoffs von der Stahlerzeugung bis an den Einsatzort eines konkreten Bauteils verfolgen. Wie alle Fachberichte im Wärmebehandlungsmarkt richtet sich auch diese Berichtsfolge an den Anwender. Die teilweise recht komplizierten Grundzusammenhänge werden deshalb nur in dem Maße zitiert und erläutert, wie dies unbedingt notwendig ist.

Die Spur des Wasserstoffs wird zu einer Fülle von Einzelinformationen führen und der an diesem Thema interessierte Leser kann alle Berichtsfolgen aneinanderreihen und sie als Nachschlagewerk in seiner täglichen Praxis nutzen.

Wasserstoff hat hohe Beweglichkeit im Stahl

Aufgrund der sehr geringen Masse und Größe des Wasserstoffatoms liegt die Vermutung nahe, daß dieses Element eine sehr hohe Beweglichkeit im Kristallgitter des Eisens hat.

Following the trail of hydrogen

Part 1 - introduction

Dr Peter Sommer

Hydrogen heads the periodic system of elements, which means that it is the smallest atom in our matter. In 1766 this basic chemical element was discovered by the English private scholar Henry Cavendish. Hydrogen is found only in very small quantities in the open air on our planet. Just about $5 \cdot 10^{-5}$ vol. % hydrogen, usually in the molecular form H_2 , is found in the lower atmospheric layer. The concentration of hydrogen increases only in the higher atmospheric layers.

A single proton and one electron form the basis of this chemical element. That means it has a very clear construction, but that is the very reason why the presence of hydrogen in materials almost always has unpleasant consequences. Hydrogen can lead to the most diverse forms of damage in materials and components.

The forms of damage:

- flake formation
- pickling blistering
- hydrogen-induced embrittlement

are the best-known negative effects of this element in steel.

In this issue we are starting a series of reports on the interaction between the chemical element hydrogen and the material steel. The most diverse aspects and handlings are to be presented and discussed. We want to trace hydrogen from the production of steel to the place of use of a specific component. As all specialist reports in the heat treatment market, this series of reports is geared to the user. For that reason, the basic relationships, which are sometimes fairly complicated, will only be mentioned and explained to the degree to which it is absolutely essential.

Tracing hydrogen will lead to an abundance of individual items of information and the reader who is interested in this theme can put all these reports together into one handy reference for his daily work.

Hydrogen is highly mobile in steel

The very slight density and size of the hydrogen atom suggests the likelihood of this element being very mobile in the crystal iron lattice. Table 1 lists details on the diffusion coefficient as a measurement of mobility.

The absolute figures here are sometimes difficult to interpret as we do not encounter such orders of magnitude in our daily experience. The rate of diffusion of carbon can be

Element Element	Atomradius atomic radius [nm]	Diffusionskoeffizient im reinen α -Eisen bei 800°C [cm ² /s] γ -Eisen bei 1100°C [cm ² /s]	
		Diffusion coefficient in pure α -iron at 800°C [cm ² /s] γ -iron at 1100°C [cm ² /s]	
Wasserstoff Hydrogen	0,046	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Sauerstoff Oxygen	0,060	---	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Stickstoff Nitrogen	0,071	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Kohlenstoff Carbon	0,077	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
Bor Boron	0,097	---	$6,1 \cdot 10^{-7}$
Eisen (krz) Iron (bcc)	0,128	$3,0 \cdot 10^{-12}$	---
Eisen (kfz) Iron (fcc)	0,126	---	$9,0 \cdot 10^{-12}$

Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in unlegierten Stählen bei 25°C $\approx 10^{-6}$
Diffusion coefficient of hydrogen in plain carbon steels at 25°C $\approx 10^{-6}$

Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in legierten Stählen bei 25°C $\approx 10^{-7}$
Diffusion coefficient of hydrogen in alloyed steels at 25°C $\approx 10^{-7}$

Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in austenitischen Stählen bei 25°C $\approx 10^{-12}$
Diffusion coefficient of hydrogen in austenitic steels at 25°C $\approx 10^{-12}$

In der Tabelle 1 sind als Maß für die Beweglichkeit Angaben über den Diffusionskoeffizienten aufgeführt.

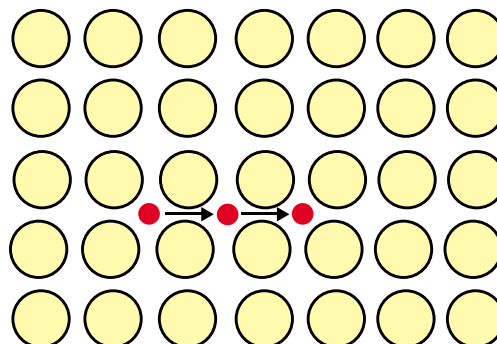
Die absoluten Zahlen sind dabei mitunter schwer zu interpretieren, da derartige Größenordnungen nicht im täglichen Erfahrungsbereich liegen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs kann aber von allen Wärmebehandlungsfachleuten recht gut eingeschätzt werden. Es ist bekannt, daß relativ hohe Temperaturen erforderlich sind, damit der Kohlenstoff im Eisengitter diffundieren kann. Demnach ist aus den Zahlen abzuleiten, daß der Wasserstoff in etwa die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit im krz-Eisengitter bei Raumtemperatur hat, wie der Kohlenstoff bei einer Temperatur von 1100°C. Aus diesem Vergleich läßt sich ableiten, daß der atomare Wasserstoff in der Tat eine sehr große Beweglichkeit im Eisengitter hat.

Der für die Wasserstoffdiffusion bedeutsame Platzwechselmechanismus im Eisengitter ist in Bild 1 dargestellt. Der Wasserstoff kann aufgrund seiner kleinen Ausdehnung in starkem Maße über den Zwischengitterdiffusionsmechanismus diffundieren. Es ist einleuchtend, daß dieser Diffusionsvorgang bei kleinen Atomradien einfacher und damit schneller abläuft als bei großen Atomradien.

Wird atomarer Wasserstoff an einer sperrschichtfreien Bauteiloberfläche angeboten, kommt es daher auch bei Raumtemperatur zu einer intensiven Aufnahme. Für die noch zu beschreibenden Fertigungsstufen sind daher weitaus mehr Einflußfaktoren von Bedeutung als bei anderen erwünschten und unerwünschten Begleitelementen des Stahls.

assessed quite well by all heat treatment experts. It is known that relatively high temperatures are necessary for the carbon to diffuse in the iron lattice. It can therefore be derived from the figures that the hydrogen has about the same rate of diffusion in the bcc-iron lattice at room temperature as carbon at a temperature of 1100 °C. This comparison enables us to derive that atomic hydrogen is indeed very mobile in the iron lattice.

The important diffusion mechanism for hydrogen diffusion in the iron lattice is shown in fig. 1. On account of its slight expansion, hydrogen can diffuse to a high degree with the aid of the interstitial diffusion mechanism. It is obvious that this diffusion process is simpler and therefore quicker when the atomic radii are small than when they are large.



If atomic hydrogen is presented at a component surface which is free of barrier layers, intensive sorption occurs even at room temperature. This means that much more influencing factors are of significance for the production stages yet to be described than is the case with other desirable and undesirable companion elements in steel.

Tab. 1: Diffusionskoeffizienten einiger Elemente in Eisen bzw. Stahl (Eckstein)

Tab. 1: Diffusion coefficients of some elements in iron or steel (Eckstein)

Bild. 1: Diffusion des Wasserstoffes über den Zwischengittermechanismus im Eisengitter

Fig. 1: Diffusion of hydrogen by means of the interstitial mechanism in the iron lattice