

Dem Wasserstoff auf der Spur

Teil 2 - Wasserstoffaufnahme von Stählen aus Gasen und Flüssigkeiten

Dr.-Ing. Simone Schwarz



Wasserstoff kann bei verschiedenen Herstellungs- bzw. Produktionsprozessen in den Stahl eindringen, so z. B. beim Schmelzen, beim Beizen, beim Glühen und ebenso im Bauteileinsatz durch Korrosion. Einmal in den Werkstoff eingedrungen, besitzt der Wasserstoff eine hohe Beweglichkeit (WB-Markt 3/99) und kann zu einer dramatischen Veränderung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Zähigkeit, führen. Neben der Diffusion des atomaren Wasserstoffs über Zwischengitterplätze im Metallgitter ist ein wichtiger Gesichtspunkt, dass sich atomarer Wasserstoff stets in Zugspannungsbereichen des Metalls anreichert.

Die Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase verläuft über die Dissoziation des molekularen Wasserstoffs. Dieser molekulare Wasserstoff wird an der Metalloberfläche adsorbiert und kann entsprechend der Oberflächenaktivität des Metalls durch Absorption des atomaren Wasserstoffs in das Metallgitter gelangen.

Die Wasserstoffaufnahme aus Flüssigkeiten erfolgt über mehrere Teilschritte:

1. Zunächst bewegen sich die in der umgebenden Lösung oder Flüssigkeit vorhandenen H^+ - Ionen zur Metalloberfläche. Dies wird als vorgelagerte Transportreaktion bezeichnet.

2. An der Metalloberfläche werden die am nächsten angelagerten Wasserstoffionen durch die sich im Metallgitter frei bewegenden Metallelektronen zu adsorbiertem atomarem Wasserstoff. Diese Entladung wird als Durchtritts- oder Volmer- Reaktion bezeichnet. Entscheidend bei dieser Reaktion ist der Übertritt elektrischer Ladungen durch die Phasengrenze Metall/Lösung.

3. Anschließend diffundiert ein Teil des so aufgenommenen Wasserstoffs in das Metallgitter, analog der Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase.

4. Parallel dazu kann die Tafel- Reaktion erfolgen, die eine Rekombination des adsorbierten atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff beschreibt.

Wasserstoffinduzierte Werkstofftrennungen - Wasserstoffversprödung

In den letzten Jahren haben sich im Verständnis der Wirkung des Wasserstoffs vier verschiedenen Mechanismen der wasserstoffinduzierten Werkstofftrennungen durchgesetzt. Diese sind :

Following the trail of hydrogen

Teil 2 - Hydrogen absorption of steel through gases and liquids

Dr.-Ing. Simone Schwarz

During various manufacturing and production processes steel hydrogen can penetrate steel, e. g. during melting, etching, annealing likewise through corrosion when using steel. Once the material is penetrated, hydrogen is highly mobile (WB-Markt 3/99) which can lead to dramatic changes of the mechanical properties, in particular to toughness. Apart from the diffusion of nuclear hydrogen via intermediate lattice sites in the metal lattice it is important to consider that nuclear hydrogen builds up in those areas of the metal which are subject to tensile stress.

The hydrogen absorption during the gas phase is based on the dissociation of the molecular hydrogen. The molecular hydrogen is adsorbed on the metal surface and, corresponding to the surface activity, can enter the metal lattice through the absorption of nuclear hydrogen.

The adsorption of hydrogen from liquids is effected via several individual steps:

1. The H -ions in the surrounding solution or liquid move to the metal surface. This is referred to as premature transport reaction.

2. On the metal surface the closely deposited hydrogen ions are turned into adsorbed nuclear hydrogen by means of the metal electrons moving freely in the metal lattice. This discharge is referred to as transfer or Volmer reaction. The transfer of electric charge through the phase boundary metal / solution represents a decisive factor with this reaction.

3. Subsequently, a part of the absorbed hydrogen diffuses into the metal lattice, analogue to the absorption of hydrogen from the gas phase.

Simultaneously, the table reaction can take place which describes a recombination of the adsorbed nuclear hydrogen to the molecular hydrogen.

Hydrogen-induced material separations – hydrogen embrittlement

As for the comprehension of the effect of hydrogen, four different mechanisms of the hydrogen-induced material separations have gained acceptance during the last few years. These include:

- the voids model (formerly known as pressure theory);

- das Hohlraummodell (früher Drucktheorie),
- das Dekohäsionsmodell,
- die wasserstoffinduzierte Phasenumwandlung und
- der Help (hydrogen enhanced local plasticity) –Mechanismus.

Aufgrund deren außerordentlicher Bedeutung für das entstehende Schadensbild sollen die Mechanismen 1, 2 und 4 näher erläutert werden.

Wasserstoffinduzierte Hohlraumbildung (Drucktheorie)

Das Hohlraummodell ist ein Modell zur Vorstellung der Eigenschaftsänderung durch Wasserstoff. Nach diesem Modell ist davon auszugehen, dass der atomare Wasserstoff im Stahl in den bereits vorhandenen Hohlräumen wie Poren, Lunker und Leerstellenanhäufungen ansammelt. Durch die Annäherung zweier Wasserstoffatome kommt es zur Molekülbildung und somit Aufbau eines inneren Gasdruckes. Dieser kann außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes beträchtlich über dem Umgebungsdruck liegen. Dies wird um so deutlicher, wenn man sich vergegenwärtigt, dass das Molekülvolumen im Idealfall ca. das 26fache des atomaren Gasvolumens beträgt. Dieser hohe innere Wasserstoffdruck überlagert sich mit den im Werkstoff vorhandenen Eigenspannungen und den von außen aufgetragenen Spannungen. Diese Spannungsüberlagerung kann bei bereits geringen äußeren Belastungen zu einer vorzeitigen Rißentstehung bzw. zu einem Rißwachstum führen.

Das aus dieser Modellvorstellung resultierende Schadensbild wird häufig als Flockenbildung oder sogenannte Fischaugen bezeichnet. Es werden beispielsweise auf einer Bruchfläche metallisch glänzende kreisartige Bereiche in einer ansonsten relativ matten Oberfläche beobachtet. Diese Bereiche sind Sprödbuchbereiche (Quasispaltbrüche), die durch einen erhöhten Wasserstoffinnendruck initiiert wurden, Bild 2.

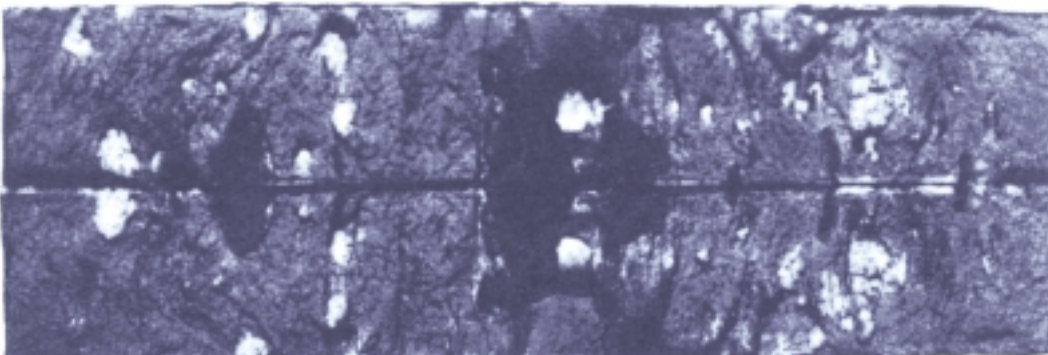
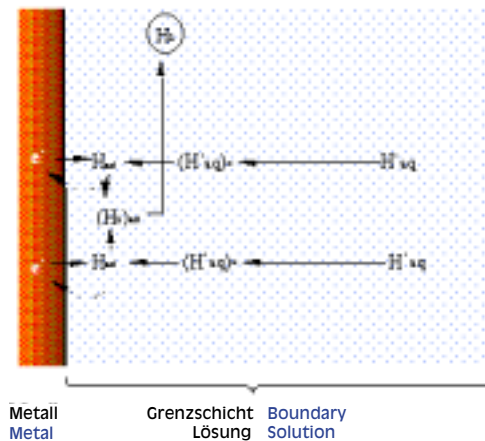


Bild 1: Wasserstoffaufnahme aus Flüssigkeiten (schematisch)

Figure 1: Absorption of hydrogen from liquids (schematically)



- the decohesion model;
- the hydrogen-induced phase transformation and
- the help (hydrogen enhanced local plasticity) mechanism.

Owing to the extraordinary meaning for the damage analysis the mechanisms 1, 2, and 4 shall be explained in detail.

Hydrogen-induced voids formation (pressure theory)

The voids model is a model to show the change of properties by means of hydrogen. According to this model, it is assumed that the nuclear hydrogen contained in the steel accumulates in the existing microvoids such as pores, shrink holes, and vacancy accumulations. Owing to the approach of two hydrogen atoms, molecules form and internal pressure builds. Outside the thermo-dynamic balance condition, this pressure can considerably exceed the ambient pressure. This becomes extremely clear when you imagine that the molecular volume is ideally approx. 26 times the nuclear gas volume. This high internal hydrogen pressure overlaps with the individual tensions in the material and the tensions applied from the outside. This superposition of tensions can lead to a premature formation of cracks and / or growth of cracks even under the influence of low external loads.

Bild 2: Blaubruchprobe von Stahl 42MnV7 mit Flocken (aus: Schumann, Metallographie, 1990)

Figure 2: Blue fracture specimen of steel 42MnV7 with flakes (from: Schumann, Metallographie, 1990)

Dekohäsionsmodell

Das Dekohäsionsmodell ist eines der ältesten Modelle zur Vorstellung der Eigenschaftsänderung durch atomaren Wasserstoff. Es wurde erstmalig 1941 durch Zapffe und Sims beschrieben, Bild 3.

Es beruht auf der erhöhten Löslichkeit des Wasserstoffs in einem Zugspannungsfeld, zum Beispiel an einer Rißspitze oder im Zugeigenspannungsgebieten oder im Spannungsfeld einer Stufenversetzung. Durch die erhöhte Löslichkeit des Wasserstoffs in diesen Spannungsfeldern kommt es zur Herabsetzung der atomaren Bindungskräfte des Metallgitters. Unter Belastung kommt es durch die Herabsetzung der Bindungskräfte zu einem vorzeitigen spröden Werkstoffversagen entlang von Korngrenzen (interkristalliner Spaltbruch) oder Netzebenen (transkristalliner Spaltbruch).

Die Art des auftretenden Spaltbruches hängt bei unlegierten und niedriglegierten Stählen nach Haumann von deren Zugfestigkeiten ab. So werden transkristalline Spannungsrisse durch Wasserstoff bei Zugfestigkeiten $< 900 \text{ N/mm}^2$ ($\approx 280 \text{ HV}$) beobachtet und interkristalline Spannungsrisse bei Zugfestigkeiten $> 900 \text{ N/mm}^2$ beobachtet, Bild 4.

Andere Autoren nennen Grenzwerte der Zugfestigkeit bei 390 HV ($R_m > 1250 \text{ N/mm}^2$) für den interkristallinen Spaltbruch niedriglegierter Stähle.

Fortsetzung des Berichts in der nächsten Ausgabe Januar 2000.

The damage analysis resulting from this model representation is frequently referred to as flake formation or fisheyes. For instance, metallic glittering, round areas with an otherwise relatively matt surface are observed on a crack surface. These areas are referred to as brittle fracture areas (quasi cleavage) which were initiated by means of increased hydrogen internal pressure.

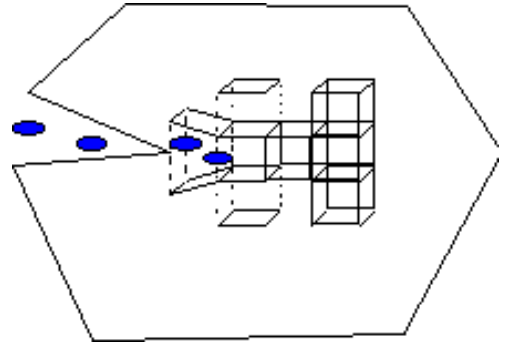


Bild 3: schematisches Dekohäsionsmodell **Figure 3: schematic decohesion model**

Decohesion Model

The decohesion model is one of the oldest models used to represent the change of properties as a result of atomic hydrogen. It was described first in 1941 by Zapffe and Sims. It is based on the increased solubility of hydrogen in a tensile strength field, for instance on the tip of a crack or in areas with internal tensile strength or in the tension field of edge dislocations. The increased solubility of hydrogen in this tension field results in a decrease in the atomic binding forces of the metal lattice. The influence of stress results in a premature brittle-material fracture along the grain boundaries (intergranular cleavage) or network levels (transgranular cleavage) owing to the decrease of the binding forces.

According to Haumann the type of the cleavage of non-alloyed and low-alloyed steels depends on their tensile strength. Transgranular stress-induced cracks caused by hydrogen with tensile strengths of $< 900 \text{ N/mm}^2$ ($\approx 280 \text{ HV}$) and intergranular stress-induced cracks with tensile strengths of $> 900 \text{ N/mm}^2$ were observed. Other authors name the limiting value of the tensile strengths with 390 HV ($R_m > 1250 \text{ N/mm}^2$) for the intergranular cleavage of low-alloyed steels.

The report will be continued in the next issue January 2000.

Bild 4: Interkristalline Bruchfläche eines wasserstoffinduzierten Sprödbruchs

Figure 4: Intergranular fracture surface of a hydrogen-induced brittle fracture

