

Dem Wasserstoff auf der Spur

Teil 4 - Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Stählen

Prof. Dr. Erwin Thieman

Einleitung

Die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs sind dafür verantwortlich, dass diesem Element eine große Bedeutung in der Metallurgie zukommt, beeinflusst es doch auf verschiedene Weise und bereits in kleinen Mengen die Qualität und damit auch die Gebrauchseigenschaften des Stahls. Seit vor etwa 60 Jahren diese Zusammenhänge erstmals erkannt wurden, war die Forderung der Metallurgen in der Eisen- und Stahlindustrie immer drängender geworden, exakte und zugleich schnell verfügbare Analysenwerte vorliegen zu haben, um die metallurgischen Verfahren im Sinne der Gebrauchseigenschaften des Produktes Stahl steuern und optimieren zu können.

So entwickelten im Verlauf der Jahrzehnte die Eisenhüttenchemiker, teilweise zusammengeschlossen in westeuropäischen Arbeitskreisen, Probenahme- und Analysenverfahren, die dem jeweiligen Stand der Technik entsprechen.

Die metallurgische Bedeutung des Wasserstoffs

Der flüssige Stahl nimmt während der verschiedenen Phasen seiner Herstellung neben Stickstoff und Sauerstoff auch Wasserstoff aus der Atmosphäre, aus Schrott, Legierungsmitteln und sonstigen Zuschlägen auf. Der Wasserstoff hat aufgrund seines kleinen Atomradius und seiner geringen Masse eine hohe Beweglichkeit und ein großes Diffusionsvermögen. Einige Elemente, beispielsweise Mangan erhöhen, andere wie Kohlenstoff, verringern die Löslichkeit des Wasserstoffs im Stahl; mit sinkender Temperatur nimmt sie gleichmäßig, beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand dagegen sprunghaft ab. Beide Eigenschaften, Diffusionsvermögen und Löslichkeit, beeinflussen auf besondere Art die Stahlqualität. Wasserstoffversprödung, Flokkenbildung und Risserscheinungen, auf die bereits in den vorhergehenden Ausgaben dieser Artikelreihe ausführlich eingegangen wurde, sind Beispiele für die Auswirkungen auf die Stahlqualität.

Um diesen negativen Erscheinungen wirksam begegnen zu können, werden heute bei der Stahlherstellung Maßnahmen ergriffen, die

Following the Trail of Hydrogen

Part 4 - Determining the amount of hydrogen contained in steel

Prof. Dr. Erwin Thiemann

Introduction

The special physical and chemical characteristics of hydrogen are responsible for its significant role in metallurgy, since it influences in different ways and small quantities the quality and consequently also the performing characteristics of the steel. Since these links were first discovered around 60 years ago, the demands of metallurgists in the iron and steel industries have increasingly pressed for exact and quickly available analysis values, in order to control and optimise the metallurgic processes with regard to the performing characteristics of the product steel.

As a result, iron metallurgy chemists, partly associated within West European study groups, developed over the decades sampling and analytical procedures which corresponded to the respective level of technology.

The metallurgic significance of hydrogen

Apart from nitrogen and oxygen, liquid steel also absorbs hydrogen from the atmosphere, from scrap, from alloy agents and other additives during the various phases of its manufacture. Due to its small atom radius and small mass, hydrogen has high movability and large diffusibility. Some elements, e.g. Manganese, increase, whilst others such as carbon, decrease the solubility of hydrogen in steel; it sinks evenly as the temperature decreases, as opposed to erratically when transforming from the liquid to the solid state. Both characteristics, diffusibility and solubility, influence the steel quality in special ways. Hydrogen embrittlement, flake formation and the appearance of cracks, described in previous articles in this series, are examples of the effects on the quality of the steel.

In order to effectively counter these negative effects, current steel manufacture has grasped measures which on the one hand prevent the penetration of moisture from the air, acting as a hydrogen carrier, or from the additives and alloy agents, whilst on the other hand vacuum treatment of the liquid materials favor the extraction of hydrogen from the steel. The amounts of hydrogen which remain in the steel are of no great metallurgic significance.



Zur Person

Name:
Prof. Dr. Erwin Thiemann

Ausbildung:
Studium an der Rhein-
Westf.-Hochschule in
Aachen

Tätigkeit:
Leiter der Laboratorien
der Hüttenwerke Krupp
Mannesmann GmbH

Lehrauftrag:
Als Honorarprofessor an
der Fachhochschule
Niederrhein in Krefeld

To the person

Name:
Prof. Dr. Erwin Thiemann

Education:
Studied chemistry at the
Rhein. Westfälische Uni-
versity in Aachen

Occupation:
Head of the Krupp Man-
nesmann GmbH iron-
work laboratories

Teaching assignment:
As honorary professor at
the technical college of
Niederrhein in Krefeld

einerseits das Eindringen von Feuchtigkeit als Wasserstoffträger aus der Luft oder aus den Zuschlägen und Legierungsmitteln verhindern, oder die andererseits durch Vakuumbehandlung des schmelzflüssigen Gutes die Extraktion des Wasserstoffs aus dem Stahl begünstigen. Die im Stahl verbleibenden Restmengen an Wasserstoff sind dann metallurgisch ohne große Bedeutung.

Die Probenahme zur Wasserstoffbestimmung

Kein Probenahmeverfahren zur Bestimmung eines Elementes aus dem Stahlbad hat in der Vergangenheit soviel Diskussionen und Aktivitäten ausgelöst wie das Verfahren zur Wasserstoffprobenahme. Zahlreiche Techniken und Probenahmesysteme wurden entwickelt und zum Teil zum Patent angemeldet. Die in den sechziger Jahren genormte, sogenannte Kupferkokille, die mit dem Stahlhöffel zu füllen war, um daraus Stahlstifte zur Analyse zu gewinnen, musste in den Folgejahren immer mehr der preiswerteren und leichter handhabbaren Vakuumpipette aus schwer schmelzbarem Glas mit 6 mm Durchmesser weichen (Abbildung 1), die sich beim Eintauchen in das Metallbad blitzschnell mit Stahl füllt. Um Verluste an Wasserstoff aus dem Probenkörper zu vermeiden, ist es sehr wichtig, die gefüllte Pipette unmittelbar nach dem Probenahmevergange zunächst in Wasser abzuschrecken, bis die Rotglut gerade nicht mehr sichtbar ist. Danach muss der vom Glasbruch befreite Stahlstift sofort durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff oder in Kohlendäureschnee tiefgekühlt werden, um die Wasserstoffdiffusion „einzufrieren“. Verluste an Wasserstoff bei dem Abschreckvorgang, bezeichnet als „Erstarungswasserstoff“, sind unvermeidbar, aber in geringer, kalkulierbarer Größenordnung.

Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes

Die zur Standardeinrichtung der Eisenhüttenlaboratorien der sechziger und siebziger Jahre gehörende Analysenapparatur zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Stahl war die sogenannte Vakuumheißextraktion (Abbildung 2). Unter Hochvakuum, durch Quecksilberdiffusionspumpen erzeugt, wurden die Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei 600° C aus der Stahlprobe extrahiert, in einer Toepler-Pumpe gesammelt und in einem Gaschromatographen getrennt. Die sich anschließende quantitative Erfassung des Wasserstoffanteils erfolgte durch eine Wärmeleitfähigkeits-Messzelle.

Die Analysenzeit betrug etwa 45 min. Diese für eine Prozessbegleitung sehr lange Analysenzeit, verbunden mit dem unangenehmen Umgang mit Quecksilber und einer recht komplexen Analysenapparatur machte diese Methode immer unattraktiver, bis sie schließlich in den achtziger Jahren von dem Träger-

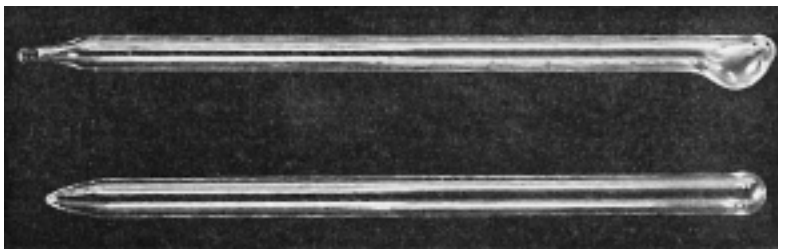


Abb. 1: Vakuumpipette zur Stahlprobenaufnahme

Illustration 1
Vacuum pipette for extracting steel specimens

Sampling to determine hydrogen

In the past, no other sampling procedure to determine an element from a steel bath has triggered so much discussion and activity as the sampling procedure for hydrogen. A multitude of techniques and sampling systems have been developed and, in part, registered for patent. The so-called copper ingot mould which had to be filled with the steel scoop in order to extract steel pins for analysis, was to increasingly give way in the years following to the more cost effective and easier to use vacuum pipette, constructed from heavy meltable glass with a 6 mm diameter (illustration 1), which rapidly fills with steel when immersed into the metal bath. In order to prevent losses of hydrogen from the specimen, it is extremely important that the filled pipette is quenched in water directly after the sampling process, until the red heat is no longer visible. Then the steel pin freed from the cullet must immediately be deep frozen by immersing it in liquid nitrogen or in dry ice, in order to "freeze" the hydrogen diffusibility. Losses of hydrogen during the quenching process, known as "solidified hydrogen" are unavoidable, but in low calculable orders of magnitude.

- 1 Elektrisch beheizter Röhrenofen
Electrically heated tube oven
- 2 Quarzrohr, 300 mm lang, 25 mm inn. Dmr. und 3 mm Wandstärke
Quartz tube, 300 mm long, 25 mm inner diameter and 3 mm wall thickness
- 3 Kühlschiff
Cooling section
- 4 Quecksilberdiffusionspumpe
Mercury diffusion pump
- 5 Selbsttätige Toeplerpumpe
Automatic Toepler pump
- 6 Kolben-Vacuumschleuse
Plunger - Vacuum lock
- 7 Probeneinführung
Specimen insertion
- 8 Verschlusskappe
Cap
- 9 Ventil Valve

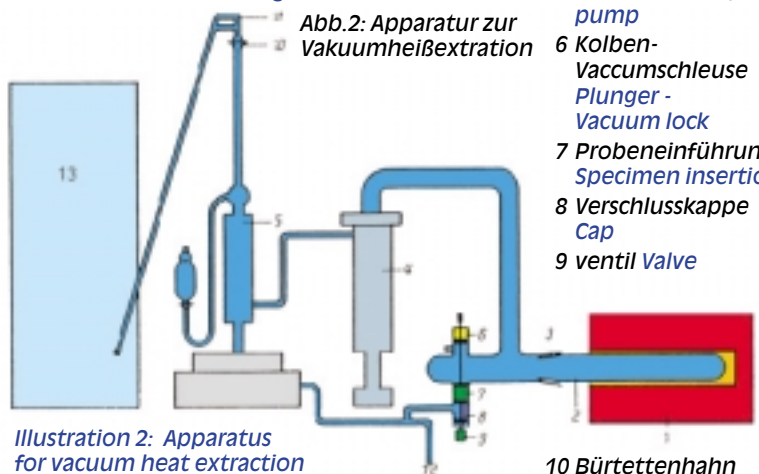


Illustration 2: Apparatus for vacuum heat extraction

- 10 Bürtettenhahn
Burette tap
- 11 Trägergaszuleitung
Carrier gas supply pipe
- 12 zur Öl-Vorvakuumpumpe
To oil pre-vacuum pump
- 13 Gaschromatograph
Gas-phase chromatograph

Determining the hydrogen content

The so-called "vacuum hot extraction" (illustration 2) to determine the hydrogen content in steel belonged to the standard analysis apparatus of an iron works laboratory during the sixties and seventies. Under high vacuum, created using mercury diffusion pumps, the hydro-

gasverfahren abgelöst wurde, das bis heute Bestand hat. Man unterscheidet gegenwärtig zwischen dem Warmauslagerungs- und dem Schmelzextraktionsverfahren.

Bei niedrig- und unlegierten Stählen (je Legierungsanteil < 3 %) mit der Warmauslagerung bei etwa 650 – 1100° C und bei höherlegierten Stählen und Metallen mit der Schmelzextraktion bei etwa 1600° C wird der im zuvor entgasten Graphittiegel freigesetzte Wasserstoff mit Hilfe eines Argon- oder Stickstoff-Trägergasstromes aus dem Ofen gespült und einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle zugeführt. Für die zur Warmauslagerung eingesetzten Proben ist es angebracht, die Oberfläche durch kurzes Strahlen oder Schleifen zu säubern, wobei eine Wärmeentwicklung möglichst zu vermeiden ist; zur Schmelzextraktion ist im allgemeinen keine Behandlung erforderlich. Unmittelbar vor der Untersuchung muss die gekühlte Analysenprobe mit einem geeigneten Lösemittel, z.B. Ethanol, auf Raumtemperatur gebracht, mit einem wasserfreien Gasstrom getrocknet und gewogen werden. Die Arbeitsgänge zur Probenvorbereitung müssen fettfrei erfolgen. Zur Handhabung dürfen nur saubere Pinzetten, Zangen usw. verwendet werden.



Abb.4: Wasserstoff-analysator nach dem Trägergasverfahren

Illustration 4: Hydrogen analyser in accordance with the carrier gas procedure

Eine schematische Darstellung des Messprinzips zeigt Abbildung 3. Die Kalibrierung erfolgt mit definierten Mengen reinen Wasserstoffs oder eines Gasgemisches aus H₂/Ar bzw. H₂/N₂. Die Umrechnung auf den Normzustand sowie die Berechnung der Kalibrierfunktion und der Wasserstoffgehalte werden von den geräteinternen Rechnern durchgeführt. Abbildung 4 zeigt einen modernen Wasserstoffanalysator (Modell RH 402 der Fa. LECO). Im Gegensatz zur Warmauslagerung, die je nach Stahlgüte, Probengröße und Temperatur 3-10 min betragen kann, benötigt die Schmelzextraktion lediglich etwa 3 min. Diese Zeit ist ausreichend, um dem Stahlwerker so rechtzeitig Informationen zu liefern, dass er damit seine metallurgischen Verfahren optimal steuern kann.

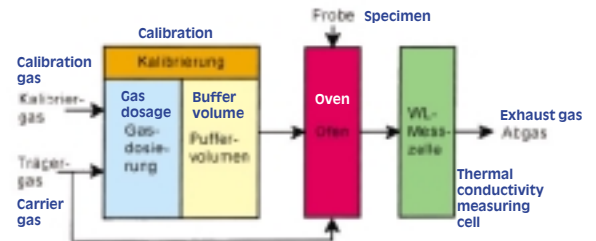


Abb.3: Schema des Trägergasverfahrens

Illustration 3: Schematic of the carrier gas procedure

gen, oxygen and nitrogen gases were extracted from the steel specimen at 600° C, collected into a Toepler pump and separated in a gas-phase chromatograph. The subsequent determining of the hydrogen proportion was carried out using a calorific conductivity measuring cell.

The analysis time was about 45 minutes. This very long analysis time which accompanied the process, combined with the disagreeable use of mercury and really complicated analysis apparatus made this method increasingly unattractive, until it was finally replaced during the eighties with the carrier gas procedure, which is still used at present. Currently one differentiates between the annealing and the melting extraction procedures.

For low and non-alloy steels (per alloy proportion < 3 %) with the annealing procedure at around 650 – 1100° C and with the melting extraction procedure at around 1600° C for high alloy steels and metals, the freed hydrogen formerly contained in the graphite crucible, is flushed from the oven with the help of an argon or nitrogen carrier gas flow and guided to a thermal conductivity measuring cell. It is advisable to clean the surface of the annealed specimens with short jets or polishing, whereby frictional heat should be avoided; generally no treatment is necessary for melting extraction. Directly before the examination the cooled analysis specimen should be brought down to room temperature using a suitable solvent, e.g. Ethanol, dried with a water-free gas flow and weighed. The procedure for specimen preparation must be carried out fat-free. Only clean pincers, pliers etc., may be used for handling.

A schematic representation of the measuring principle is shown in illustration 3. Calibration is carried out using definite amounts of pure hydrogen or a mixture of gases from H₂/Ar and / or H₂/N₂. The conversion to the normal conditions as well as the calculation of the calibration function and the hydrogen contents are carried out by the installation's internal computer. Illustration 4 shows a modern hydrogen analyser (model RH 402 from the LECO company). In contrast to annealing, which can last between 3-10 minutes depending on the steel quality, specimen size and temperature, the melting extraction only requires 3 minutes. This time is sufficient to pass information to the steelworker so early that he can optimally control his metallurgic process.