

# **Bruch durch Wasserstoff – Kaltrissigkeit**

## **Mechanismus des Wasserstoffbruchs:**

### **Fischaugen(-Effekt)**

Martin Möser, Schweißtechnik (Berlin) 34 (1985) S. 521-523

#### **1. Fischaugenbildung an Kaltstellen**

Jedem, der mit Schweißen zu tun hat, dürften die sogenannten Fischaugen auf den Bruchflächen von Schweiß-Biegeproben („Faltproben“) bekannt sein, wie sie Bild 1 gleich zweifach zeigt. Die Fischaugenhöfe heben sich mit ihrem feinen Schimmer deutlich vom umliegenden Gewaltbruch ab, gleichgültig, ob es sich wie hier um Spröbruch mit seinem mehr grob-kristallinen Bruchgefüge handelt oder um Fließbruch (Verformungsbruch) mit seiner diesbezüglich mehr samtartigen Struktur.

Schaut man sich das Doppelfischauge unter Zuhilfenahme eines Rasterelektronenmikroskops (REM) etwas näher an (Bild 2), fallen im größeren Fischauge (A) zunächst zwei größere Schlacken bzw. die Reste davon auf, die mit der Mikrosonde als Mangansilikate bestimmt wurden. Die Schlacken sind als lokale Rissausgangsgebiete wirksam geworden. Das haben sie jedoch mit vielen anderen kleineren Einschlüssen gemeinsam, mit denen sie das eigentliche Zentrum umgeben, das sich als relativ glatter, nur leicht poriger Bereich zeigt (Bild 3), und bei dem es sich schon dem Aussehen nach nur um einen Bindefehler, eine „Kaltstelle“ handeln kann. Mit der Mikrosonde wurde hierfür auch nur die übliche Stahlzusammensetzung ermittelt. Gleiches gilt für das Fischauge B, wo ein Schlackenhohlraum das Zentrum des Bindefehlers bildet (die Schlacke selbst steckt dann erfahrungsgemäß im Gegenbruchstück, das aber nicht zur Verfügung stand). Zur Ausbildung der Kaltstelle dürfte es dadurch gekommen sein, dass der Schweißer neu angesetzt und dabei den „Rückwärtsschwenk“ unterlassen hat, so dass das alte Nahtende nicht aufgeschmolzen, sondern nur aufgeweicht wurde und auch die Schlackenreste nicht herausgespült wurden.

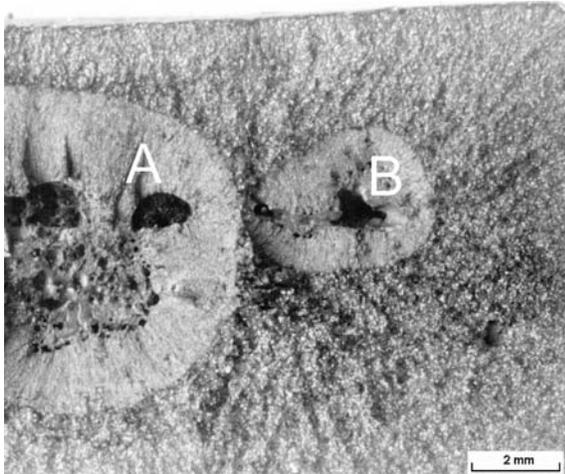


Bild 1. Zwei Fischaugen (A und B) auf der Bruchfläche einer Faltprobe (lichtoptisch)

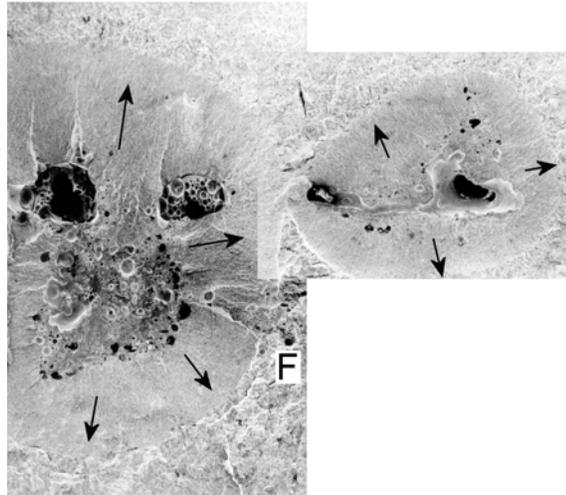


Bild 2. Übersichtsaufnahme mit dem REM: gröbere und feinere Schlackeneinschlüsse bzw. deren Hohlräume als lokale Rissstarter

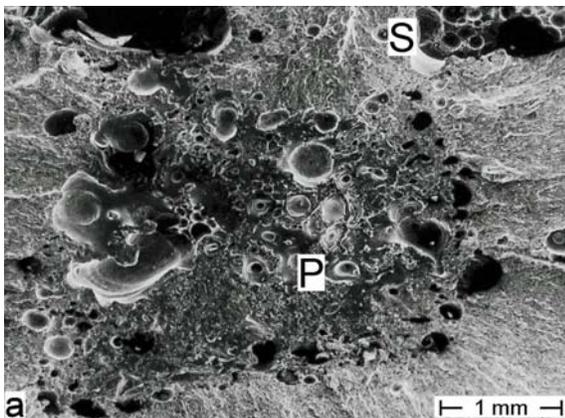
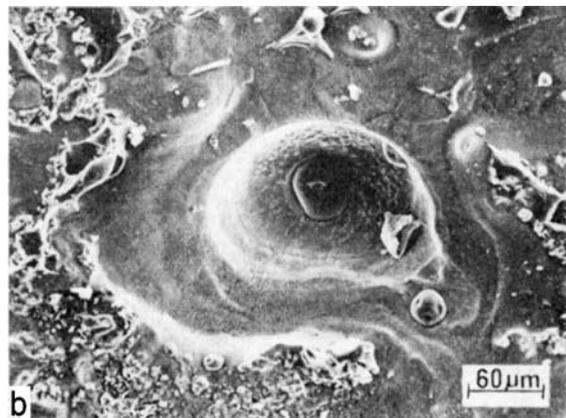


Bild 3. a) Kaltstelle als „Pupille“ von Fischauge (A)



b) Stelle P aus a): schwache Porigkeit, Korngrenzen angedeutet

## 2. Bruchmechanismus – Wasserstoffpumpen

In dem Maße, wie sich beim Abkühlen die (Gitter-)Löslichkeit für Wasserstoff verringert, ist er gezwungen, die Zwischengitterplätze zu verlassen und die Speicher aufzusuchen, in denen er unterhalb 100 °C verstärkt zum Druckgas wird, teilweise auch chemisorbiert bleibt. Mit steigendem Druck, d.h. mit zunehmender Innenlast, die sich der Außenlast überlagert, bzw. bei gegebenem Druck und zunehmender Außenlast wird irgendwann für die Speicherwände die Fließgrenze überschritten. Das Fließen eines kristallinen Stoffes läuft bekanntlich so ab, dass sich

Versetzungen entlang der Gleitebenen ( $\{110\}$ -Ebene bei Eisen) durch das Gitter bewegen und sich an Hindernissen (z. B. Ausscheidungen) vervielfachen. In den fließenden Speicherwänden koppeln sich nun die dort adsorbierten Wasserstoffatome an Versetzungen und werden durch sie ins Gitter transportiert („gepumpt“). Gleichzeitig werden ständig neue Oberflächen geschaffen (Gleitstufen), an denen der noch gasförmige Wasserstoff schnell gespalten und somit ebenfalls pumpfähig wird. Solange die Gleitung in vollem Gange ist, muss der Wasserstoff atomar bleiben. Wo sie aber lokal zur Ruhe kommt, weil sich die Versetzungen an Hindernissen stauen oder sich Gleitebenen schneiden, findet der Wasserstoff in den durch Versetzungsreaktionen entstehenden und sich vereinigenden Leerstellen (wahrscheinlich) Raum, um wieder molekular zu werden (Bild 4). Das dürfte – wie beschrieben – eine Art feinsten Hochdruckbläschen ergeben, die (gewissermaßen als Kurzeitausscheidungen) auf die Gleitvorgänge zurückwirken: das Abgleiten wird auf wenige Gleitbänder konzentriert („planares“ Gleiten), kommt vollends zum Erliegen, und die blockierten Gleitbänder reißen auf. Das hinterlässt ein charakteristisch feinstrukturiertes Bruchgefüge mit ebenen oder auch stärker verrundeten Facetten [2 bis 5], die in [6] tatsächlich als  $\{110\}$ -Flächen bestimmt wurden und wofür im Folgenden Bildbeispiele gebracht werden.

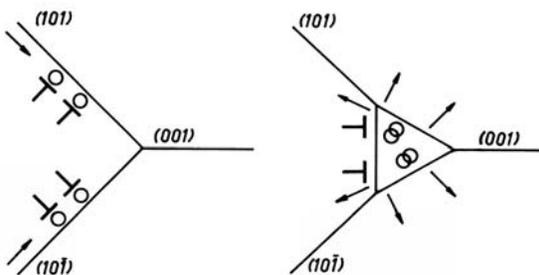


Bild 4.  
Hohlraumbildung [1] durch Vereinigung von Versetzungen im Schnittpunkt zweier Gleitebenen; die Versetzungen „tragen“ Wasserstoff, der im Hohlraum rekombiniert

### 3. Mikrofraktographische Untersuchungen

Bild 5 zeigt eine Pore aus unmittelbarer Nachbarschaft von Fischauge A. Viel Wasserstoff kann diese Pore nicht enthalten haben, denn sie hat keinen geschlossenen Hof, sondern nur einen kleinen Anriss ausbilden können. Dieser ist durch relativ ebene Bruchfacetten gekennzeichnet und geht sicherlich nicht zufällig von dem Schlackenstück aus, das den Porenkeim bildet. Es ist „eingewachsen“ und konnte dadurch eine leichte Kerbwirkung entfalten.

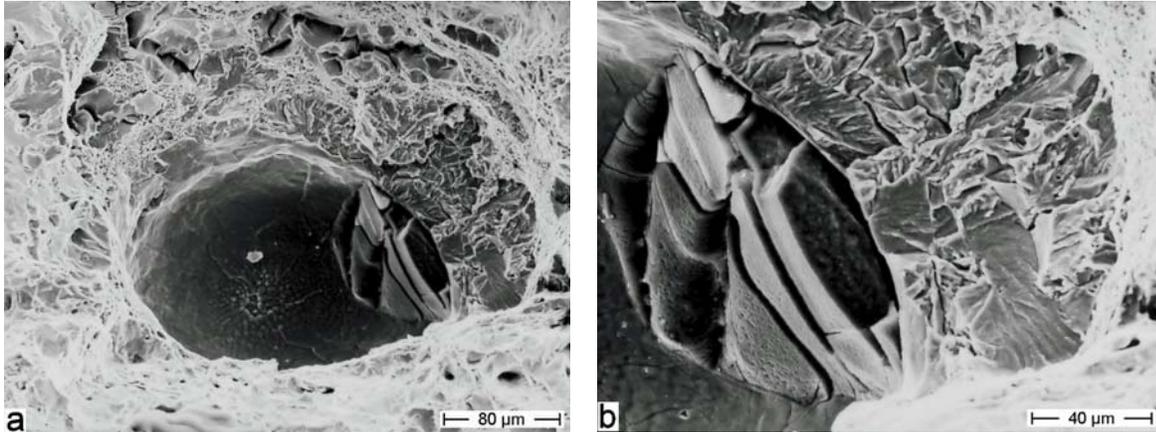


Bild 5. Ansatzweise gebildetes Fischaugen an einer Schlackenpore, Stelle F im Bild 2

- a) Übersicht
- b) Riss-Start an eingewachsenem Schlackenstück

Dass es sich beim Wasserstoffbruch nicht um einen Spalt-, sondern um einen Reißvorgang handelt, wird im Bild 6a anhand feinsten Scherkämme deutlich. Diese nehmen ihren Ausgang an einem kleinen Lunker (Bild 6b), der am Rand einer Pore liegt (Bild 6c). Das für letztere als Keim dienende Schlackenstück füllt den ganzen unteren Porenraum aus (Bild 6d). Auch hier hat sich, ebenso wie bei der herzförmigen Nachbarpore, nur ein kleiner Anriss bilden können.

Bild 7 stammt von einer Pore, die direkt im Fischaugenhof (A) liegt. Der Porenkeim wird von einem ziemlich kleinen Schlackenstück gebildet (sofern sich nicht ein größeres Stück in der Gegenbruchhälfte befindet). Bei gegebener Gasmenge wäre danach nicht die Größe des Keims, sondern sein „Einzugsgebiet“ für die Porengröße entscheidend, und oft findet man auch Poren ohne sichtbaren Keim. Der hier gebildete Anriss ist dem Hauptriss entgegen gelaufen. Nach der Vereinigung mit diesem wurde das weitere Bruchgeschehen vom Wasserstoff des Hauptspeichers, der Kaltstelle, bestimmt.

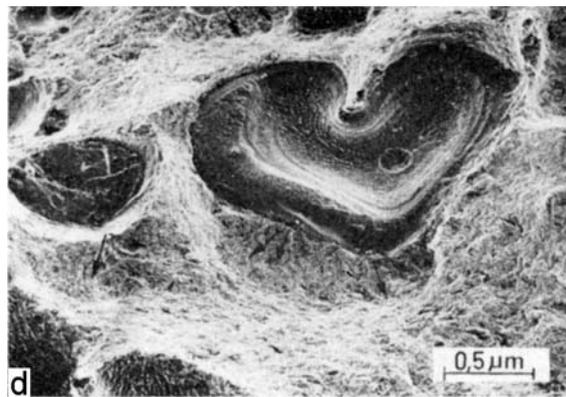
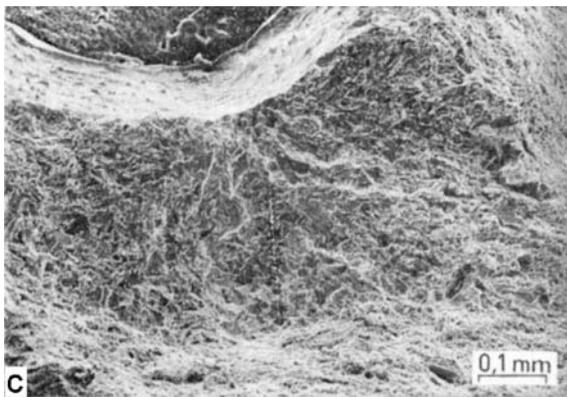
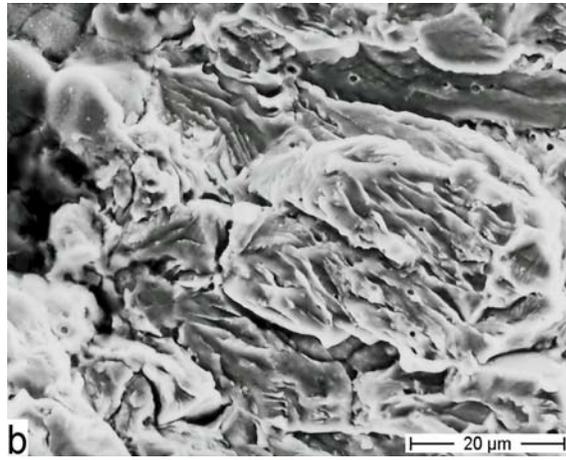
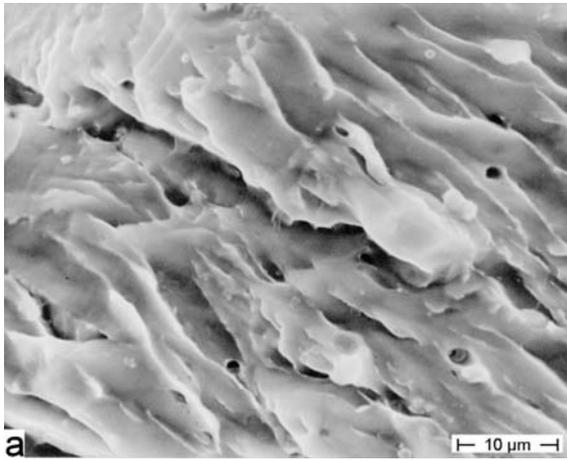


Bild 6. Kleinfischaue – die gleiche Stelle bei abnehmender Vergrößerung  
 a) feinste Reißkämme und Poren  
 b) Lunker (links oben) als Riss-Starter  
 c) Der Lunker befindet sich am Rand einer Schlackepore  
 d) Porenfeld

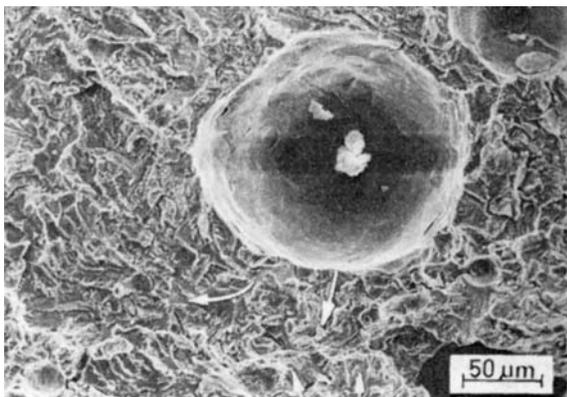


Bild 7.  
 Dem Hauptriss  
 entgegenlaufender  
 Separatriss im Hof von  
 Fischaue A (Stelle S im  
 Bild 3a)

#### 4. Flachspeicher, Kugelspeicher

Es wäre nun zu fragen, warum im vorliegenden Fall die Poren hinsichtlich Rissbildung viel weniger effektiv sind als die Kaltstellen. Das kann mehrere Ursachen haben: Einmal haben Poren durch ihre Kugelform das kleinstmögliche Verhältnis von Oberfläche zum Volumen und füllen sich deswegen langsamer mit Wasserstoff auf (im Gegensatz zu den Kaltstellen mit ihrer ausgeprägten Flächigkeit). Zum anderen sei festgestellt, dass die Faltprobe zwar aus einem dickwandigen Bauteil stammte (Stahl H 52-3), dieses aber bereits spannungsarm gegläht worden war. Durch eine solche Glühung lässt sich normalerweise der Wasserstoffgehalt auf unkritische Werte senken. Der Wasserstoff könnte dabei die Poren weitgehend verlassen haben, während er in den Kaltstellen zurückgehalten wurde, und zwar weil deren Wände bei hohen Temperaturen mit Luft in Kontakt gekommen sind. Zum dritten ist eine Kaltstelle als „Flachspeicher“ scharf umrandet, so dass man sie als Innenriss betrachten kann. An der Spitze eines Risses lässt sich bekanntlich infolge Spannungskonzentration (-intensität) der Werkstoff leicht ins Fließen bringen („plastische“ Zone, „Fließzone“), so dass Wasserstoff gepumpt werden kann, wozu allerdings immer ein gewisser Fließbetrag, der sich im bezüglich Wasserstoffbruch kritischen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IH}$  ausdrückt, notwendig ist. Um diesen Fließbetrag aufzubringen, reichen bei Kaltstellen, wie Schadensfälle gezeigt haben, als Außenlast die sich aus der Schrumpfbehinderung ergebenden Kräfte bereits aus, denn die beachtliche Ausdehnung der Speicher zieht senkrecht dazu eine hohe Innenlast nach sich. Dagegen sind einzelne Poren als „Kugelspeicher“, auch wenn sie unter hohem Druck stehen, relativ harmlos. Risse bilden sich an ihnen erst, wenn z. B. im Zugversuch die Fließgrenze für die Gesamtprobe überschritten wird (Bild 8) [7, 8]. Damit erklärt sich auch, warum man im Stahlwerk Flockenrisse nicht nach dem Gießen, sondern erst nach dem Schmieden oder Walzen findet, nämlich nachdem die Speicher verflacht wurden.

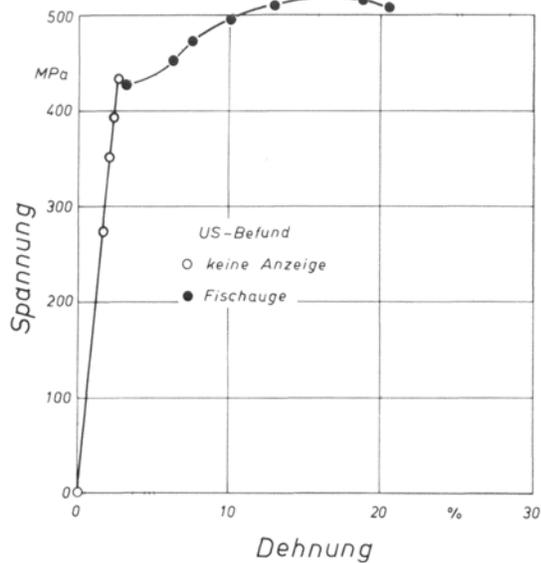


Bild 8  
Verformung von Schweißgut im  
Zugversuch bei gleichzeitiger  
Ultraschallmessung [8]

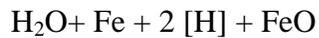
## 5. Die Konkurrenz von Wasserstoff und Sauerstoff

Obwohl im vorliegenden Fall von den Poren Risse nur ansatzweise ausgegangen sind, ist es doch erstaunlich, dass überhaupt ein Teil des Wasserstoffs das Spannungsarmglühen überdauert hat.

Offensichtlich sind die Wände solcher Poren nicht „sauber“, sondern ebenfalls mehr oder weniger oxidiert. Das deckt sich mit der Feststellung, dass ein Jahr nach dem Schweißen immer noch Fischaugen erzeugt werden konnten, wenn auch in verminderter Anzahl, und dass der durch Heißextraktion (1700 °C) bestimmte Wasserstoffgehalt bis dahin erst auf die Hälfte abgesunken war, während der „diffusible“ Wasserstoff, den man durch Auslagern bei etwa Raumtemperatur bestimmt, schon nach etwa 200 Stunden entwichen war [9]. Wenn Poren ein derartiges Rückhaltevermögen für Wasserstoff aufweisen, kann man sich vorstellen, dass so manches unerkannt gebliebene Fischauge während der Wasserdruckprobe erzeugt wurde, da hierbei durchaus größere Werkstoffbereiche zum Fließen gebracht werden. Ein analoger Fall, in dem die Beladung durch H<sub>2</sub>S erfolgte, wurde in [5] beschrieben.

Wie aber lässt sich die Oxidation der Porenwände erklären? Man muss annehmen, dass der Wasserdampf im Lichtbogen nur bedingt zersetzt wird, größtenteils in die Schmelze gelangt und

dort erst durch Reaktion mit dem Eisen den Wasserstoff freigibt, wie es vom Gießen her bekannt ist:



Die vorgefundenen Poren wären demnach dem Wasserdampf und nicht dem Wasserstoff zuzuschreiben, und Ort der genannten Reaktion ist u. a. die Porenwand. Da Wasserstoff in Eisen erst bei tieferen Temperaturen als Druckgas existieren kann, wäre auch unter diesem Gesichtspunkt eine Porenbildung durch den Wasserstoff selbst schwer denkbar. Andernfalls könnte man ihn sicherlich nicht – wie es beim ARCATOM-Schweißen geschieht – als Schutzgas einsetzen.

In diesem Zusammenhang erscheint es angebracht, darauf einzugehen, wieso Wasserstoff relativ problemlos in Stahlflaschen gespeichert werden kann. Deren Innenwände sind natürlich oxidiert, aber diese Sperrschicht kann reißen, und zwar bevorzugt im Grund von Fehlstellen (Überwalgungen), da während des Füllens dort im Allgemeinen die Fließgrenze überschritten wird, und es ist dadurch auch schon (zumindest im Labor) zur Rissbildung gekommen [10]. Dass aber in der Praxis kaum Schäden auftreten (und wenn, dann hat es wohl meist Lochfraß gegeben), liegt daran, dass es nicht unbedingt stabiler Oxidschichten bedarf, um gasförmigen Wasserstoff von Stahl fernzuhalten, vielmehr sind Sorptionsschichten des Sauerstoffs dazu ebenfalls in der Lage. Um diese auszubilden, ist der im technischen Wasserstoff zugelassene Sauerstoffanteil von 0,01 bis 0,1 Prozent offenbar ausreichend. Erst unterhalb 0,0001 Prozent Sauerstoff kann sich der Wasserstoff voll „durchsetzen“, wenn auch ein minimaler Einfluss noch bei 1 Prozent (Volumenprozent) Sauerstoff feststellbar war [11].

## **6. Erscheinungsformen des Wasserstoffpumpens**

Das Verständnis für das beschriebene Wasserstoffpumpen, das man allgemeiner auch als Tribosorption bezeichnen könnte, gründet sich auf einige schon ältere Arbeiten: Die Autoren von [12] fanden, dass ein beladener Draht, indem man ihn mehrmals hin und her biegt oder auch verdreht, Wasserstoff abgibt. Wurde bis zum Bruch verdreht (etwa 30 Verdrehungen statt 82 für unbeladenen Stahl), hatten die Drähte mehr als die Hälfte ihres Wasserstoffs verloren. [13] hat

beladene Proben im Schraubstock zusammen gepresst, und sie dabei durchs Mikroskop beobachtet. Bei einem bestimmten Verformungsgrad kam es zum abrupten Wasserstoffaustritt an den Gleitlinien. Ähnliche Versuche hat später [14] durchgeführt und in [15] auch gezeigt, dass beladene Drähte bei bleibender Zugverformung (Reckung) stärker entgasen als unter entsprechender Druckverformung (Stauchung).

Betrachtet man zunächst den letzteren Fall, stellt man fest: Wasserstoff lässt sich aus Stahl wie aus einem Schwamm herausquetschen. Mit Diffusion als Transportmechanismus kann das kaum erklärt werden, denn diese lässt bekanntermaßen nur ein relativ gleichmäßiges und langsames Entgasen zu. Versetzungen können Wasserstoff transportieren (als „Cottrell-Wolken“); darauf haben anfangs der fünfziger Jahre die Autoren von [16] aufmerksam gemacht. Zehn Jahre später fanden [11], dass sich beim Zugversuch unter Wasserstoffatmosphäre ein an sich duktiler Stahl (Ck 22) merklich spröde verhält, es somit durch Chemisorption an frischen Oberflächen zur Wasserstoffaufnahme gekommen sein muss. Als Transportmechanismus wurde hierfür übrigens die Diffusion als ausreichend erachtet [17], aber wenn sich Metall gegenüber Wasserstoff beim Stauchen wie ein Schwamm verhält (und das ist der Pumpmechanismus), liegt die Vermutung nahe, dass es beim Recken (auch als Torsion) nicht anders ist (d. h., der Wasserstoff wird „aufgesaugt“). Dabei ist es gleich, ob sich die Probe im Wasserstoff oder der Wasserstoff in der Probe (in Hohlräumen) befindet.

Natürlich setzt über die aktivierten Oberflächen auch sofort eine starke Diffusion ein [17]. Entscheidend für den Bruch ist aber, dass durch das Pumpen im Gegensatz zur Diffusion der Wasserstoff in den Gleitbereichen konzentriert wird, und dieser Prozess relativ schnell abläuft. So konnten Fischaugen ansatzweise noch im Schlagzugversuch (Geschwindigkeit des Hammers: 5,7 m/s) erzeugt werden [9], allerdings nicht mehr im noch „schnelleren“ Kerbschlagversuch.

Wenn, wie ausgeführt, der Wasserstoff bei Kaltverformung verstärkt ausgetrieben wird, ist zu fragen, ob und wie das technisch ausnutzbar ist. Zunächst sei noch einmal daran erinnert, dass der Wasserstoff das Bestreben hat, sich in Hohlräumen zu sammeln. Um ihn von dort abzusaugen, müsste gereckt werden. Da sich unter Zug die Versetzungen nicht nur von der Bauteiloberfläche nach innen, sondern auch in umgekehrter Richtung bewegen, kann der Wasserstoff schnell in die Umgebung abgeführt werden. Allerdings erzeugt man dabei auch das, was man eigentlich

vermeiden wollte, nämlich Risse. Beim Stauchen können sich Risse nicht bilden, es ist außerdem leichter zu bewerkstelligen: eine Naht kann man hämmern. Es wird jedoch nur der Wasserstoff erfasst, der sich noch im Gitter bzw. in „schwachen“ Fallen (Leerstellen) befindet und der in etwa den diffusiblen Anteil stellen könnte. Das Hämmern sollte deshalb vor dem völligen Erkalten, doch unterhalb 100 °C, erfolgen, solange der Wasserstoff noch nicht die „starken“ Speicher (Poren, Einschlüsse) aufgesucht hat und sich eventuell bereits die ersten Risse gebildet haben.

Schon vor reichlich dreißig Jahren ist gezeigt worden, dass sich in gehämmerten Nähten keine Fischaugen mehr ausbilden. Als Werkzeug diente ein Drucklufthammer mit balliger Bahn [18]. Diese „Stauchentgasung“ könnte in Ausnahmesituationen (Reparaturschweißungen) ein letztes Mittel sein, doch noch der Kaltrissigkeit Herr zu werden, zumal auch Eigenspannungen abgebaut werden.

## **7. Zusammenfassung**

Das Bruchgeschehen an Fischaugen wurde in der vorliegenden Arbeit deshalb so eingehend diskutiert, weil sich daraus leicht das grundsätzliche Verständnis für den Bruch durch Wasserstoff ergibt: Mit eigenen Augen, allenfalls unter Zuhilfenahme einer Lupe oder eines Stereomikroskops, kann man sich davon überzeugen, dass

- Stahl unter dem Einfluss von Wasserstoff auf eine besondere Weise bricht
- Hohlräume (Speicher) benötigt werden, um genügend Wasserstoff zu sammeln
- der Stahl vom Speicher her aufgebrochen wird
- flächige Speicher besonders brucheffektiv sind.

Zum Bruch kommt es dann, wenn in den Speicherwänden das Fließen einsetzt: Der Wasserstoff wird dissoziiert und per Versetzungstransport ins Gitter gepumpt (Tribosorption), wo er nach erneuter Rekombination das Gleiten blockiert.

## Literatur

- [1] Cottrell, A. A.: Theory of brittle fracture in steel and similar metals (Theorie des Sprödbruchs von Stahl und ähnlichen Metallen). Transactions, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers 212 (1958) S. 192-203.
- [2] Ruge, J.: Wasserstoffversprödung beim Schweißen höherfester Stähle. Schweißtechnik, Berlin 27 (1977) 4, S. 181-184.
- [3] Boesse, U.; Potthoff, F.; Eisenbeis, Chr.: Erscheinungsformen wasserstoffinduzierter Trennungen. DVS-Berichte Band 46, S. 173-179, Düsseldorf : Deutscher Verlag für Schweißtechnik 1980.
- [4] Engel, L.; Klingele, H.: Beitrag des Rasterelektronenmikroskops zur Beurteilung wasserstoffinduzierter Brüche. Arch. Eisenhüttenwes., Düsseldorf 48 (1977) 10, S. 555-560.
- [5] Möser, M.: Zur Wasserstoffrissigkeit nach dem Schweißen. ZIS-Mitt., Halle/S. 25 (1983) 3, S. 261-268.
- [6] Kikuta, Y.; Araki, T.; Kuroda, T.: Analysis of fracture morphology of hydrogen assisted cracking in steels and its welds (Analyse der Bruchstruktur des Wasserstoffbruches von Stahl und Stahlschweißungen). in: Fractography in failure analysis. ASTM STP 645, Philadelphia 1978, S. 107-127.
- [7] Erdmann-Jesnitzer, F.; Kowalkowski, H.: Der Einfluss der Umhüllung von Schweißelektroden auf die Fleckenbildung in unlegiertem Schweißgut von Stahl und ihre Entstehung. Arch. Eisenhüttenw., Düsseldorf 24 (1953) 7/8, S. 361-36.
- [8] Valanti, V.: The formation of fish-eyes in weld metals as a result of stressing (Die Bildung von Fischaugen im Schweißgut als Resultat der Beanspruchung). IIW-Doc. II-21-58.
- [9] Rößler, K.: Einfluss der Lagerzeit, der Verformungsgeschwindigkeit und der nichtmetallischen Einschlüsse auf die Fischaugenbildung in unlegiertem Stahlschweißgut. ZIS-Mitt., Halle/S. 9 (1967) 3, S. 472-482.
- [10] Enterlein, G., u. a.: Verhalten von Druckgasflaschen unter Wasserstoff bei schwellender Beanspruchung mit geringen Frequenzen. Werkstofftechn., Weinheim 13 (1982) 8, S. 290-297.
- [11] Hofmann, W.; Rauls, W. : Änderung der Verformungsfähigkeit von Stahl bei äußerer Einwirkung von Druckwasserstoff in der Nähe der Raumtemperatur. Arch. Eisenhüttenwes., Düsseldorf 34 (1963) S. 925-934.
- [12] Bardenheuer, P.; Ploum, H.: Die Wasserstoffbrüchigkeit des Stahls. Mitteil. des Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch., Düsseldorf 16 (1934), S. 129-136 (zit. nach [14])
- [13] Zapffe, C. A.: Neumann bands and the planar-pressure theory of hydrogen embrittlement (Neumannbänder und die Planardrucktheorie zur Wasserstoff-Versprödung). J. Iron Steel Inst. 154 (1946) S. 123-131 u. Tafel X-XIII.
- [14] Erdmann-Jesnitzer, F.: Plastische Verformung und Wasserstoffverhalten bei der Fleckenbildung von unlegiertem Stahl. Arch. Eisenhüttenwes., Düsseldorf 28 (1957) 516, S. 355-365.
- [15] Hieber, H.; Erdmann-Jesnitzer, F.: Das Verhalten von kohlenstoffarmem Stahl bei Wasserstoffbeladung und plastischer Verformung. Arch. Eisenhüttenwes., Düsseldorf 44 (1973) 9, S. 685-690.
- [16] Bastien, P.; Azou, P.: Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension (Einfluss des Wasserstoffes auf das Verformungs- und Bruchverhalten von Eisen und Stahl unter Zugbeanspruchung). Proc. of the First World Metallurgical Congr.; American Society for Metals, Cleveland, OH (1951) S. 535-552; auch in: Hydrogen damage, ed. C. D. Beachem, American Society for Metals 1977, S. 76-92.
- [17] Fricke, E.: Plastische Verformung und Wasserstoffaufnahme von Stahl in Druckwasserstoff bei Raumtemperatur. Diss. TH Braunschweig, 1970.
- [18] Bischof, F.: Über Flecken beim Lichtbogenschweißen mit Handelektroden. Werkstatt u. Betrieb, München 82 (1949) 11, S. 397-400.