

Bruch durch Wasserstoff – Kaltrissigkeit

Grundlagen

Martin Möser und Günther Oehmigen, Schweißtechnik, Berlin 34 (1984) 5, S. 198/199

0. Einleitung

Das allgemeine Bestreben, möglichst leicht zu bauen, hat unter anderem zur Einführung der „höherfesten schweißbaren Feinkornbaustähle“, besonders mit Festigkeiten um 600 MPa (H 60), geführt. Dabei hat sich folgendes Phänomen ergeben: Man kann z. B. einen Behälter mit großer Sorgfalt schweißen, die Nähte hundertprozentig prüfen, sie als absolut rissfrei befinden, und trotzdem ist dieser Behälter, wenn ihn der Auftraggeber in Empfang nimmt, von Rissen durchsetzt. Primäre Ursache ist der Wasserstoff, dessen Aufnahme sich beim Schweißen nie ganz vermeiden lässt. Da man sich seiner Rolle zunächst nicht voll bewusst war, andererseits die Risse gewöhnlich erst nach dem völligen Erkalten bzw. in den Tagen und Wochen danach in Erscheinung traten, hat sich hierfür der Begriff „Kaltrissigkeit“ eingebürgert. Gelegentlich gibt es diesbezüglich auch noch beim Stahl H 52 Probleme, und möglicherweise lassen sich die meisten der spektakulär gewordenen (weil kurz nach Inbetriebnahme aufgetretenen) Brüche an Schweißkonstruktionen dem Wasserstoff zuschreiben. Bekannt geworden sind diese Fälle als Sprödbrüche, und unter diesem Aspekt wurden auch die Abhilfemaßnahmen erfolgreich getroffen. Ein Sprödbruch geht meist von einem Anriss aus, der erst einmal geschaffen werden muss. So zerbrach im Januar 1943 der Tanker SCHENECTADY in zwei Teile, obwohl er erst einige Versuchsfahrten hinter sich hatte und wieder im ruhigen Wasser am Ausrüstungskai lag [1]. Das war weithin zu hören und kann als „Startknall“ für die Bruchforschung an sich gewertet werden.

1. Ursachen für die Wasserstoffaufnahme

Bekanntlich hat ein Metall in geschmolzenem Zustand ein viel höheres Aufnahmevermögen für Gase als nach dem Erstarren, und bei Raumtemperatur ist es (theoretisch) nahezu Null [1, 2, 3] (Bild 1). Während des Erstarrens können die Gase nur bedingt entweichen. Um dies zu fördern,

wird teilweise in der Stahlindustrie, besonders bei der Tiefstentschwefelung, die Schmelze einer Vakuumbehandlung (-entgasung) unterzogen. Beim Schweißen als „Kleinstmetallurgie“ ist das schwer zu bewerkstelligen und tritt als Nebeneffekt nur beim Elektronenstrahl- und Diffusions-schweißen auf, die sowieso ein Vakuum erfordern.

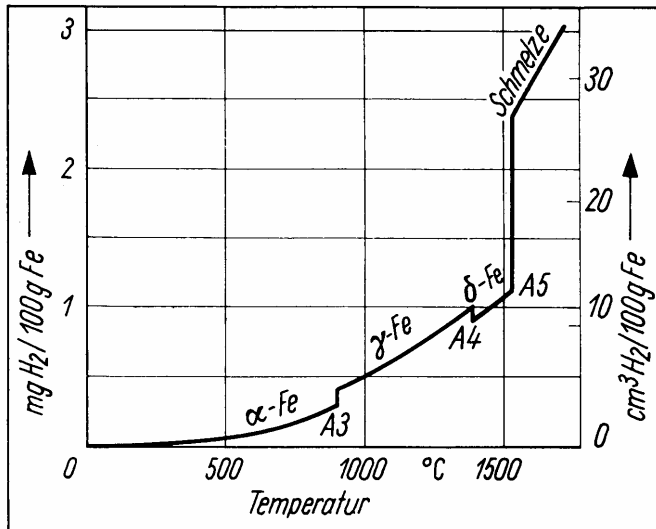


Bild 1
Aufnahmevermögen
des Eisens für
Wasserstoff in
Abhängigkeit von der
Temperatur bei einem
Wasserstoffdruck von
0,1 MPa

Beim Gießen wie beim Schweißen von Stahl ist vor allem der Wasserstoff das Gas, das Probleme bereitet. Gründe dafür sind: Das in den Zuschlagstoffen – dazu gehören beim Schweißen die Elektrodenumhüllung, das Schweißpulver und das Schutzgas – vorhandene Wasser lässt sich nur teilweise entfernen. So liegt es in den festen Zuschlagstoffen nicht nur absorbiert (als „Kapillarwasser“) und chemisch schwach gebunden (als „Kristallwasser“), sondern als „Konstitutionswasser“ (Hydroxylionen) auch chemisch stark gebunden vor. Letztgenanntes lässt sich erst oberhalb 1200 °C (wie beim Kalkbrennen) austreiben, entzieht sich somit der üblichen Trocknung [4]. Ein weiterer Wasserstofflieferant, der sich vom Schweißer nicht beeinflussen lässt, ist die Luftfeuchtigkeit.

2. Verhalten des Wasserstoffs im Stahl

Wasserstoff ist das leichteste Element; sein Atom hat einen Durchmesser von nur etwa 0,1 Nanometer. Er dringt u. U. auch bei Raumtemperatur leicht in den Stahl ein und ist dort sehr beweglich; letzteres um so mehr, je höher die Temperatur ist. Beim Schweißen diffundiert der

Wasserstoff deshalb relativ schnell aus dem Schweißgut in die hoch erhitzten Bereiche des Grundwerkstoffs ab.

Direkt im Gitter nimmt der Wasserstoff als Atom Zwischengitterplätze ein; bei $\sim 0,1$ MPa äußerem Wasserstoffdruck und Raumtemperatur können im perfekten (ungestörten) Gitter bis zu 5 Wasserstoffatome auf 10^8 Eisenatome aufgenommen werden. Das entspricht einer Konzentration von $8 \cdot 10^{-9}$ mol H/cm³ Fe [5].

Das Mol eines Gases hat unter Normalbedingungen ein Volumen von 22 400 cm³. Daraus ergibt sich als Konzentration $1,8 \cdot 10^{-4}$ cm³ H/cm³ Fe bzw. $2,3 \cdot 10^{-3}$ cm³ H/100 g Fe.

Eine Auflistung von theoretisch bestimmten Wasserstoffgehalten für unterschiedliche Temperaturen ist in [1] gegeben.

Da jedoch ein Kristall- bzw. Eisengitter niemals perfekt, sondern mehr oder weniger gestört ist, stellt sich ein zeitliches Aufnahmevermögen ein, das bis zu 5 Größenordnungen höher ist und damit ungefähr dem der Schmelze entspricht. Daraus folgt, dass der Zwang für den Wasserstoff, beim Abkühlen das Schweißgut in Richtung Atmosphäre zu verlassen, nur gering ist, weswegen er überhaupt erst „bruchaktiv“ werden kann. Bei den festeren Stählen (Bruchfestigkeit > 1000 MPa) sind dazu schon 1 bis 2 cm³ H/100 g Fe ausreichend. Bei den weniger festen Stählen wird bis zum Fünffachen davon benötigt.

Wegen ihrer Fähigkeit zur Wasserstoffspeicherung spielen also Gitterstörungen die entscheidende Rolle für das Bruchgeschehen. Dazu gehören Versetzungen, Leerstellen und Hohlräume im allgemeinsten Sinn. „Echte“ Hohlräume sind im Schweißgut z. B. Poren, Lunker, Heißrisse und Bindefehler. Als Hohlräume für den Wasserstoff werden auch Einschlüsse, Ausscheidungen und Segregationen wirksam, da sie an die metallische Matrix nur schwach oder überhaupt nicht gebunden sind. Wie sich der Wasserstoff in diesen Hohlräumen („Speichern“, „Fallen“) verhält, lässt sich am besten an einem Schadensproblem aus der Petrochemie zeigen: Erdöl und Erdgas können beträchtliche Mengen an Schwefelwasserstoff (H₂S) enthalten; sie sind dann „sauer“. H₂S greift Stahl nicht nur stark an, sondern hindert auch den dabei freigesetzten Wasserstoff an der Rekombination zum Molekül, so dass dieser ungehemmt in den Stahl eindringen kann. Das macht sich nach einiger Zeit durch die Bildung ausgeprägter Blasen (Risse) auch dem bloßen Auge bemerkbar (Bild 2).

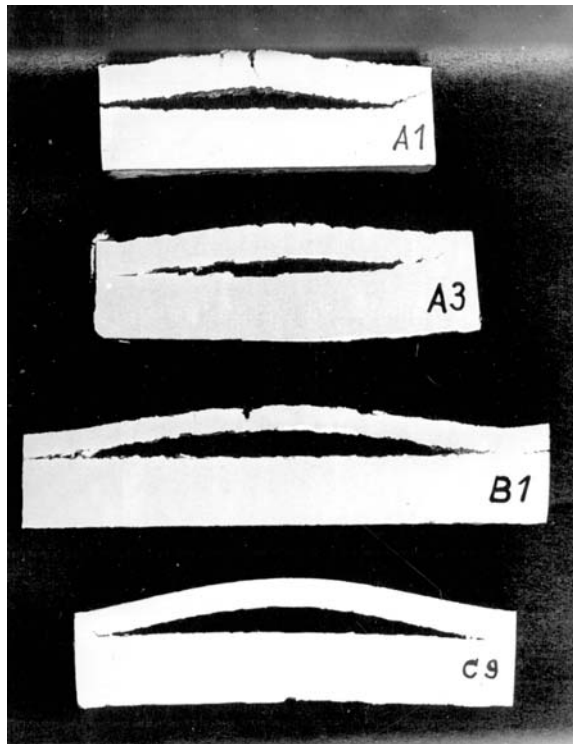


Bild 2
Blasenbildung in Behälterwand
durch H₂S-Angriff (Blasenrisse)
(Foto: Materialprüfung der
Leuna-Werke)

Im Schliff- bzw. Bruchbild [6] zeigt sich, dass diese immer von Einschlüssen bzw. Einschlussketten ausgehen. Solche Erscheinungen sind nur bei kaltgehenden Anlagen (nicht über ~70 °C) zu finden, wie allgemein der Wasserstoffbruch bei etwa 100 °C seine obere Temperaturgrenze hat. Der Wasserstoff kann demnach nur im unteren Temperaturbereich als druckerzeugendes (freies) Gas im Eisen existieren, d. h., er liegt dann molekular vor. Zur Rekombination findet er im ungestörten Gitter keinen Platz, dazu benötigt er die genannten Hohlräume. Als Druck werden mehrere 100 bzw. 1000 MPa [1] für möglich gehalten. Daraus kann sich eine beträchtliche „Innenlast“ (Kraft = Druck * Fläche) ergeben, wie die gezeigten Blasen beweisen.

Wenn nicht als Druckgas, in welcher Form wird dann bei höheren Temperaturen der Wasserstoff im Eisen gespeichert?

Es kann angenommen werden, dass er atomar die Speicherwände belegt, also adsorbiert und dissoziiert vorliegt, eine Erscheinung, die als Chemisorption bezeichnet wird. Wasserstoff verhält sich auf Metalloberflächen nicht anders als zunächst Sauerstoff; er ist nur weniger reaktiv. Die

Chemisorption des Wasserstoffs auf Metall wurde besonders für den Fall des Nickels näher untersucht [7]. Der chemisorbierte Wasserstoff kann die Speicher leicht verlassen, was technisch ausgenutzt wird: Durch ein „Glühen“ bei 200 bis 250 °C lässt sich der Wasserstoff innerhalb weniger Stunden aus Eisen bzw. Stahl austreiben. Bei Raumtemperatur entgast der Stahl ebenfalls, nur viel langsamer; im Zeitraum von Tagen und Wochen. Viel schwächer ausgeprägt als für Eisen ist offensichtlich die Chemisorption des Wasserstoffs für Aluminium. Hier kann der Wasserstoff auch bei hohen Temperaturen als Druckgas existieren, und deshalb hat der Schweißer mit Porigkeit zu kämpfen.

Zu fragen wäre noch nach der Rolle von Leerstellen und Versetzungen: Bei einem Durchmesser von $0,1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$ hat das Wasserstoffatom ein Volumen von $0,5 \text{ \AA}^3$. Das Wasserstoffmolekül besteht aus zwei Atomen, die sich mit ihren Elektronenschalen teilweise durchdringen (σ -Bindung), sein Volumen ist also etwas weniger als doppelt so groß als das des Atoms: etwa 1 \AA^3 . Für eine Leerstelle kann man das Volumen des abwesenden Eisenatoms ansetzen, das bei einem Durchmesser von $2,5 \text{ \AA}$ etwa 8 \AA^3 beträgt. Damit ist durchaus Raum zur Rekombination gegeben, und es lässt sich eine solche Leerstelle als Druckblase betrachten, die eine entsprechende Verzerrung der benachbarten Gitterbereiche bewirkt. Da sich dabei auch eine Druckspannungskomponente einstellt (radial), und komprimierte Gitterbereiche für den Wasserstoff schwerer durchdringbar sind, erklärt sich, warum mit zunehmender Leerstellendichte die Wasserstoffdiffusion behindert wird. Für Versetzungen ist dies nicht gefunden worden (siehe [8]). Sie kommen demnach nur als Fallen für atomaren Wasserstoff in Frage.

Kaltverformung erhöht sowohl die Versetzungs- als auch Leerstellendichte, so dass die Löslichkeit für Wasserstoff stark zunimmt [8], und offenbar über die an den Leerstellen erzeugte Innenlast kann es in kaltgewalztem Reineisen durch Wasserstoff auch ohne äußere Last zur Riss- bzw. Blasenbildung kommen [5], ähnlich dem beschriebenen Fall der Sauer gasbeaufschlagung. Mit dem Abbau der Leerstellen zwischen 300 und 500 °C sinkt das Aufnahmevermögen für Wasserstoff (bei diesen Temperaturen) beträchtlich und unterscheidet sich bei 500 °C nicht allzusehr von dem des Ausgangszustands [9].

3. Zusammenfassung

Die gefürchteten „Kaltrisse“ haben bei Baustählen ihre Hauptursache im Wasserstoff, dessen Eintrag über die Schmelze sich beim Schweißen nie ganz vermeiden lässt. Im Stahl diffundiert der Wasserstoff atomar zu Hohlräumen (Speichern) und rekombiniert dort unter Druckaufbau, woraus eine gewisse Innenlast resultiert. Als kleinste Speichereinheit werden dafür wahrscheinlich Leerstellen wirksam.

Literatur

- [1] Fast, J. D.: Interaction of metals and gases, Vol. 1, Thermodynamics and phase relations. (Wechselwirkung von Metallen und Gasen, Bd. 1, Thermodynamik und Phasenbeziehungen). Eindhoven: Philips Technical Library 1965.
- [2] Schumann, H.: Metallographie. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 10. Aufl., S. 339-341.
- [3] Gnirss, G.: Wasserstoff und seine Wirkung beim Schweißen. Technische Überwachung, Düsseldorf 17 (1976) 11, S. 367-377 u. 12, S. 414-424.
- [4] Ruge, J.; Schröder, G.: Zusammenhang zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt von basischen Stabelektroden und dem Gehalt an diffusiblem Wasserstoff im Schweißgut. Arch. Eisenhüttenwes., Düsseldorf 52 (1981) 6, S. 243-250.
- [5] Riecke, E.: Wasserstoff in Eisen und Stahl. Arch. Eisenhüttenwes., Düsseldorf 49 (1978) 11, S. 509-520.
- [6] Möser, M.: Zur Wasserstoffrissigkeit nach dem Schweißen. ZIS-Mitt., Halle/S. 25 (1983) 3, S. 261-268 ¹⁾.
- [7] Wedler, G.: Adsorption. Weinheim: Verlag Chemie 1970.
- [8] Dahl, W.; Lange, K.-W.; Hwang, S.-H.: Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung von Stahl. Opladen: Westdeutscher Verlag 1979 (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen)
- [9] Naeser, G.; Dautzenberg, N.: Der Einfluss des Kaltwalzgrades auf die Wasserstoffaufnahme von weichem Eisen zwischen 200 und 1000 °C und ihre Veränderung durch geringe Kohlenstoffgehalte. Arch. Eisenhüttenwes., Düsseldorf 36 (1965) 3, S. 175-181.

¹⁾ zur Druckentwicklung von Wasserstoff im Stahl siehe:

M. Möser: Zum Wasserstoffbruch niedrigfester Stähle – Fischaugen und Blasenrisse. Neue Hütte 9 (1984) S. 229-233