

# Wasserstoffversprödung an weichem Stahl durch Laugenangriff

## 1. Vorgeschichte

Bei der Ammoniaksynthese dienen Luftstickstoff, Methan und Wasser als Ausgangsstoffe. In einem Zwischenschritt entsteht Kohlendioxid, das entfernt werden muss (Gaswäsche durch Absorption).

Die DDR hatte auf dem Weltmarkt eine Ammoniakanlage gekauft, in welcher **Arsenlauge** als Absorber diente. Etwa 15 Jahre arbeitete die Anlage zufriedenstellend, als sich in der Absorptionskolonne ein Leck bemerkbar machte. Der Riss lag im Bereich der Kolonnenanschlussnaht und war parallel zur Turmachse ausgerichtet. Die von außen erkennbare Länge betrug 30 mm. Das Leck wurde abgedichtet; man musste aber nach einem Jahr feststellen, dass es sich vergrößert hatte.

Man stellte die Anlage ab und befuhr die Kolonne. Auf der Innenwand zeigte sich ein Riss in der Länge von 140 mm. Es fanden sich weitere Risse, bei welchen die Schweißnähte eines Trageringes betroffen waren. Der Schadensbereich wurde heraus geschnitten und ein Flecken eingeschweißt.

Technische Daten:

Betriebstemperatur	118 °C
Druck	2,45 MPa
Stahl	Mb 19
Wanddicke	38 mm

## 2. Untersuchungen

### 2.1 lichtoptische Untersuchung (am Schliff)

Zu sehen sind zunächst die Makroschliffe von zwei Schadensproben (A und B). Die Risse haben jeweils etwa den halben Querschnitt durchdrungen. Bei Probe A wird deutlich, dass es sich um Einzelrisse handelt (Bild 1).

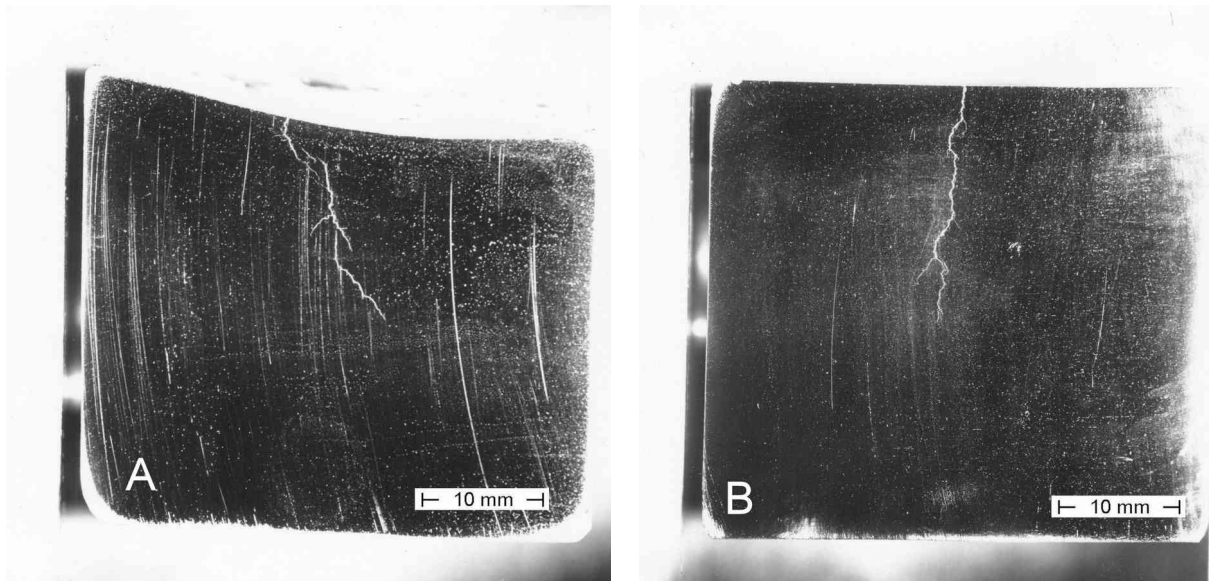


Bild 1: angeschliffene Schadensproben A und B, jeweils etwa halb vom Riss durchdrungen; isolierte Einzelrisse bei Probe A (Aufnahmen des Kunden)

Bei höherer Vergrößerung tritt der Einzelrisscharakter naturgemäß deutlicher hervor, und zwar bei beiden Proben. Weiterhin wird klar, dass die Risse transkristallin verlaufen (Bild 2).

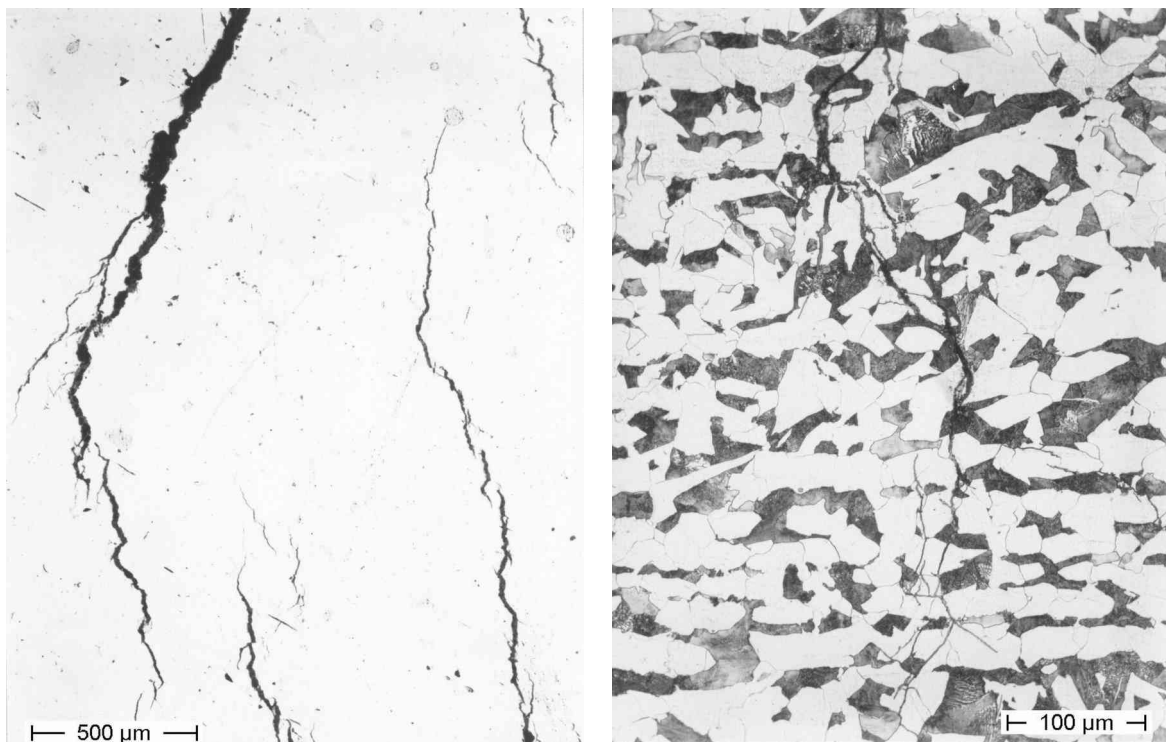


Bild 2: transkristalliner Verlauf isolierter Risse;  
links: ungeätzter Schliff von Probe A; rechts: geätzter Schliff von Probe B (Aufnahmen des Kunden)

Die Rissbildung war transkristallin und isoliert verlaufen. Man konnte somit auf einen Einfluss des Wasserstoffs schließen. Da aber als Medium eine Lauge anlag, war eigentlich ein interkristalliner Verlauf zu erwarten gewesen.

## 2.2 elektronenoptische Untersuchung (Bruchfläche von Probe A)

Die Probe A wurde aufgebrochen und der jüngste Rissbereich im REM betrachtet.

In der Übersichtsaufnahme werden Einschluss-Spalten sichtbar. Sie haben als lokale Riss-Starter gedient (Bild 3).

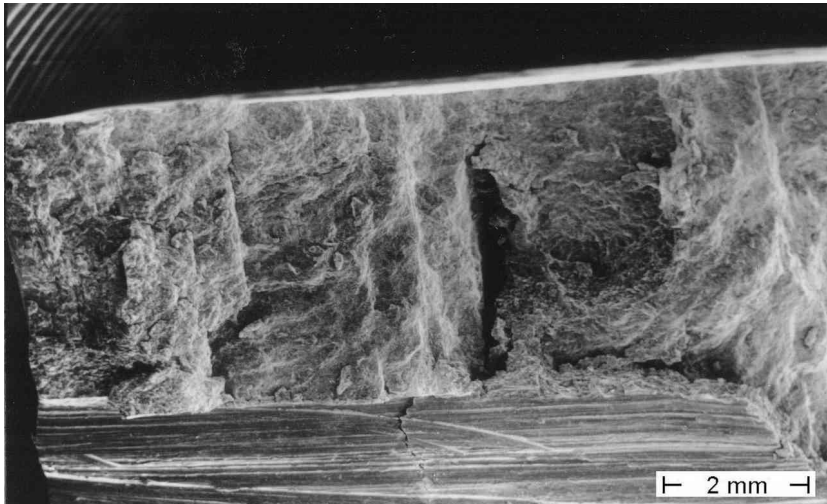


Bild 3:  
Probe A  
aufgebrochen,  
Übersichtsaufnahme;  
Einschluss-Spalten  
sichtbar;  
Riss-Spitze links  
(Schiff-Fläche oben)

Betrachtet wird der Bereich der unmittelbaren Riss-Spitze, also der Übergang zum Gewaltbruch (Restbruch). Dieser lässt sich an der Ausbildung einer Wabenstruktur erkennen (Bild 4).

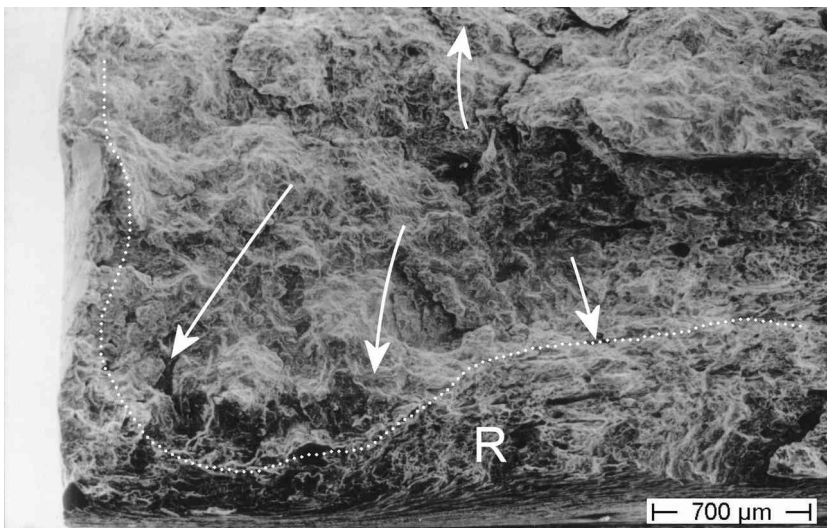


Bild 4:  
Übergang zum  
Gewaltbruch R,  
dort Waben  
(Ausschnitt aus  
Bild 3, links  
unten)

Mit zunehmender Vergrößerung werden im Anrissbereich transkristalline Facettenmuster sichtbar (Bild 5 - Bild 7).

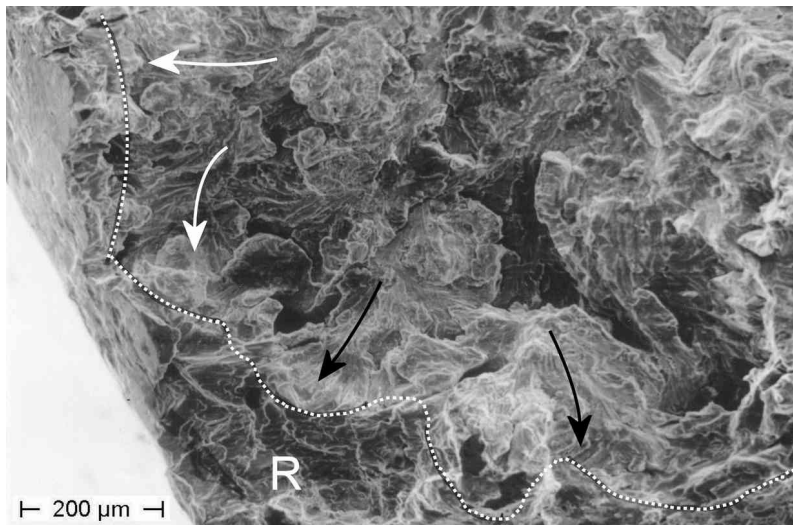


Bild 5:  
Facetten im  
Anriss vor dem  
Restbruch R  
(Ausschnitt aus  
Bild 4, links)

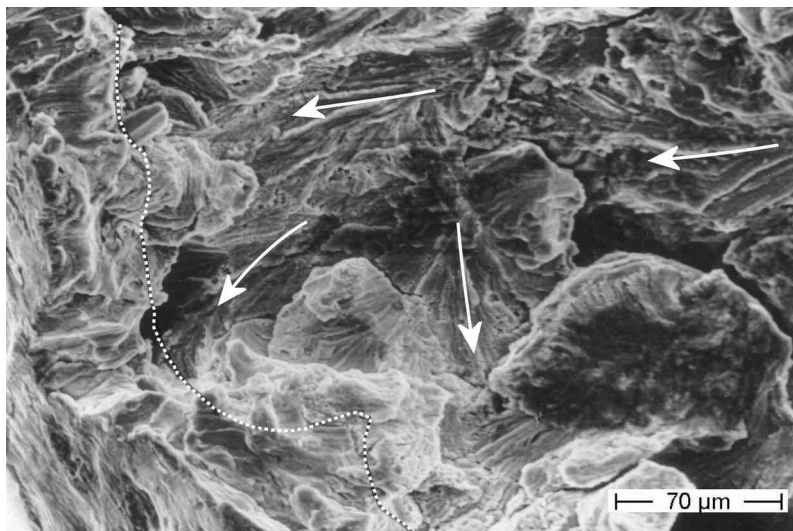


Bild 6:  
Facetten  
unmittelbar vor  
der Abreißzone  
(Ausschnitt aus  
Bild 5, links)

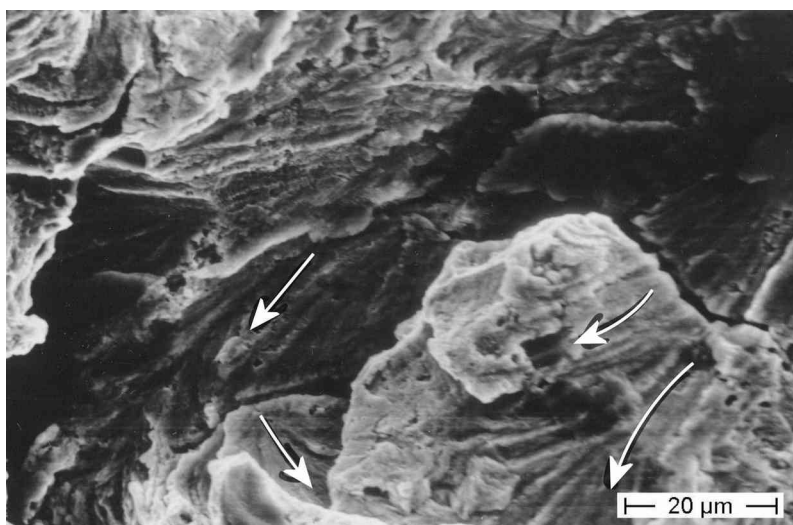


Bild 7:  
Facetten klar  
ausgeprägt  
(Ausschnitt aus  
**Bild 6**)

Gut entwickelte Einzelfacetten starten an irgendwelchen Störungen des Gefüges (Bild 8) oder auch an einem größeren Hohlraum (Bild 9).

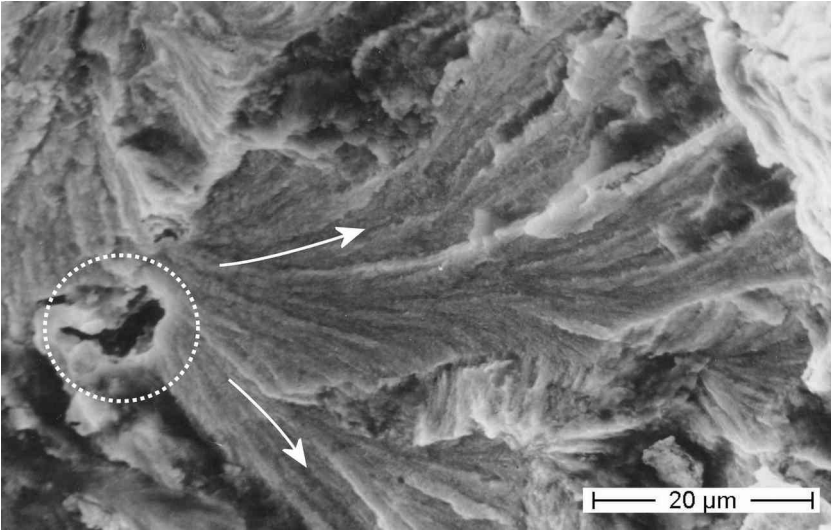


Bild 8:  
Einzelfacette,  
von kleiner  
Störung  
ausgehend

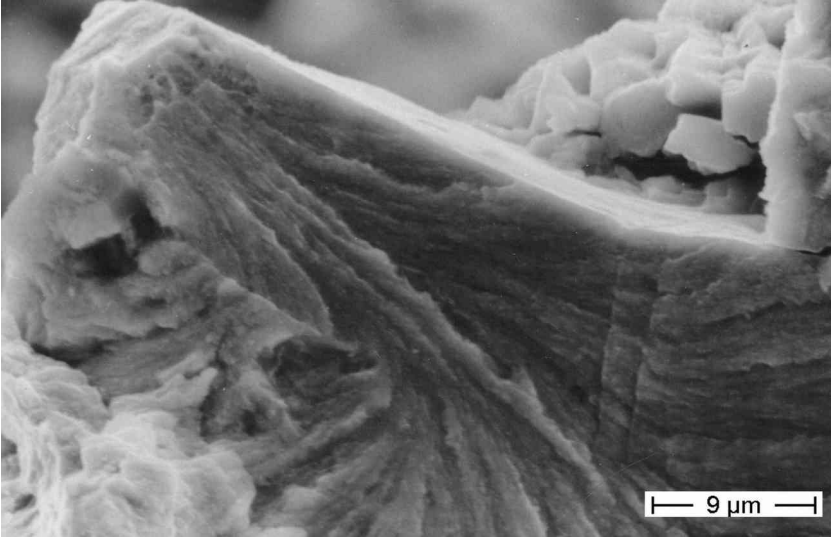


Bild 9:  
Einzelfacette,  
vom Hohlraum  
abstrahlend

Im Folgenden werden noch weitere Startgebiete gezeigt, die einen mehr konzentrischen Verlauf haben.

In Bild 10 geht die Trennung von einem kleinen Hohlraum aus, der eine maximale Ausdehnung von etwa 10  $\mu\text{m}$  aufweist.

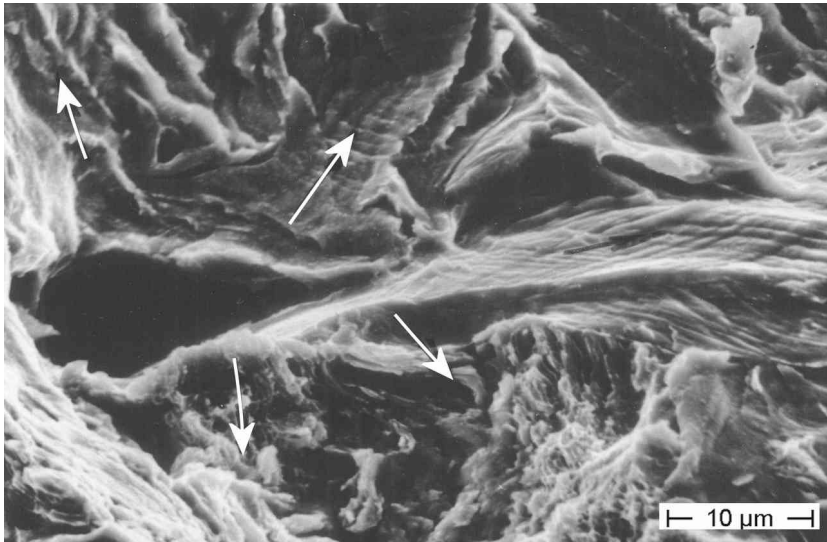


Bild 10:  
Riss-Start an  
Defekt in der  
Größe von  
10  $\mu\text{m}$

Eine linienhafte Störung (Sulfideinschluss?) findet sich in Bild 11 als Riss-Starter.

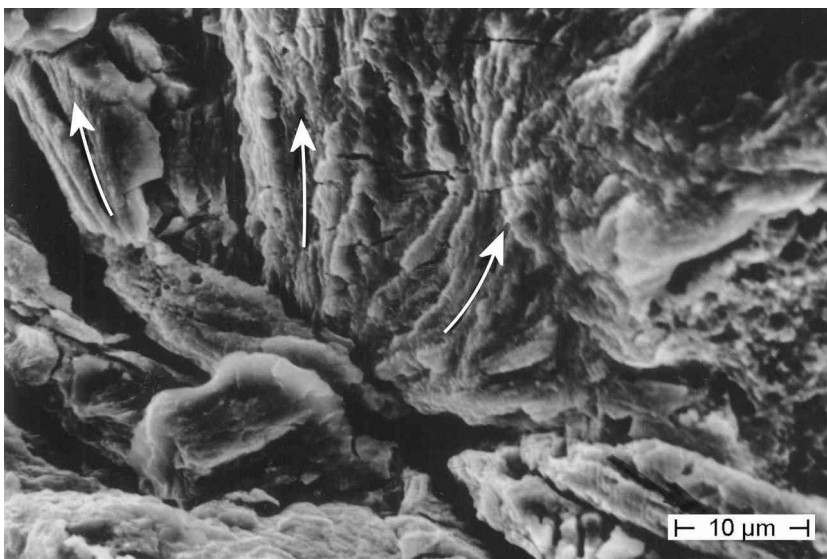


Bild 11:  
Riss-Start an  
linienhafter  
Störung

Einen kantigen Einschluss sieht man in Bild 12 als Rissausgangsgebiet. Der Form nach handelt es sich um ein Aluminiumoxidteilchen.

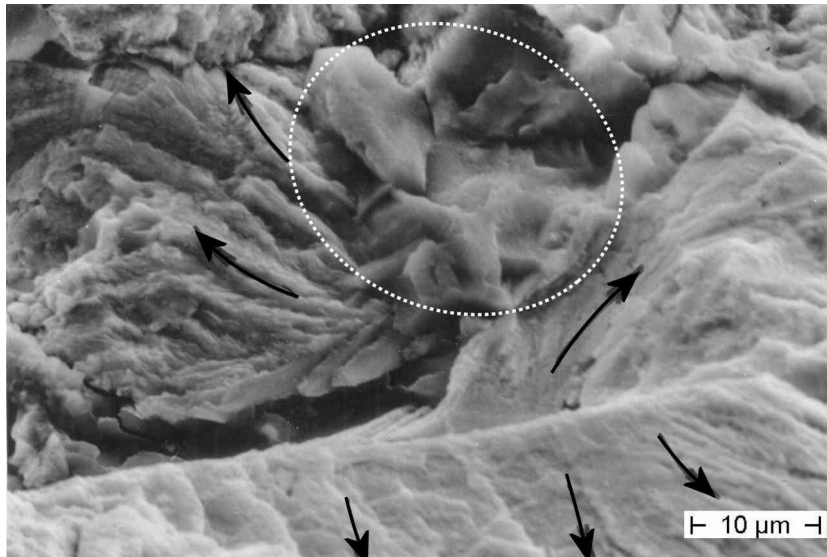


Bild 12:  
Riss-Start an  
einem kantigen  
Einschluss  
(Ausschnitt aus  
Bild 11)

### 3. Diskussion

Festzustellen ist:

- Das Bruchgefüge ist feinfacettiert-transkristallin ausgebildet.
- Fehlstellen (Einschlüsse, Hohlräume) dienen als Riss-Starter.

Das Facettengefüge und die Ausbildung lokaler Riss-Startgebiete sind typisch für die Wasserstoffversprödung weicher Stähle (Minifischaugen).

Damit ergibt sich folgender Ablauf der Schädigung:

Während des Betriebes entsteht als Folge von Korrosion und Triboreaktionen an der sich dehnenden Behälterwand (Druckschwankungen und Eigenspannungen) atomarer Wasserstoff. Das Arsen im Medium hemmt die Rekombination zum Molekül (Rekombinationsgift). So gelangt relativ viel Wasserstoff in den Stahl, wo er zunächst harmlos ist, da die Anlage warm geht (über 100°C). Beim Abkühlen diffundiert der Wasserstoff zu Einschluss Hohlräumen und anderen Defekten. Er rekombiniert dort zum Molekül, wobei sich ein Innendruck aufbaut.

Nach dem völligen Auskühlen kommt der Bruchmechanismus in Gang. Unter dem Einfluss von Fließvorgängen, bedingt durch den Abbau von Eigenspannungen, Druckproben und Belastung beim Wiederanfahren, wird der Wasserstoff dissoziiert und atomar in die umliegende Matrix zurück gepumpt. Nach erneuter Rekombination – in Form submikroskopischer Druckblasen – kann der Wasserstoff die Gleitung blockieren. Als Folge reißen die Gleitebenen ( $\{100\}$ -Ebenen) auf, siehe [1].

Die Wirkung des Arsens als Rekombinationsgift für Wasserstoff hat also den Einfluss der Basizität aufgehoben.

Es wurde empfohlen, bei weiteren Abfahrten die Kolonne auf Betriebstemperatur zu halten. Die Anlage war noch mehrere Jahre in Betrieb, ohne dass weitere Lecks gefunden wurden.

#### **4. Zusammenfassung**

Mit feinfacettierten Bruchhöfen (Minifischaugen) fand sich ein Bruchgefüge, welches die Wasserstoffversprödung weicher Stähle kennzeichnet. Die Aufnahme des Wasserstoffes erfolgte während des Betriebes, die Rissbildung während des Stillstandes. Die Abhilfe bestand darin, die Kolonne während der Betriebspausen warm zu halten.

- [1] Möser, M.: Schäden an einem Rohrbogen einer Äthylenanlage. VDI Berichte Nr. 902, 1991; S. 281-304 (auch in dieser Homepage)

Martin Möser, 02. August 2012