

Zum Wasserstoffbruch niedrigfester Stähle – Fischaugen und Blasenrisse

(Neue Hütte 9 [1984] S. 229-233)

Wasserstoff ist bekanntlich das leichteste Element. Als solches hat er auch den kleinsten Atomdurchmesser ($\approx 0,1$ nm) und ist damit im Metallgitter sehr beweglich. Das gilt besonders für das krz. Gitter, weniger für das kfz., da dies eine dichtere Packung aufweist. So haben die austenitischen Stähle einen um vier Größenordnungen niedrigeren Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff als die ferritischen.

Die Metalle lassen sich in ihrem Verhalten gegenüber Wasserstoff grundsätzlich in zwei Gruppen einteilen. In den Metallen der einen Gruppe (dazu gehören Fe, Cr, Co, Cu und Ni) löst sich der Wasserstoff unter Wärmeaufnahme, in den Metallen der anderen Gruppe (V, Mg, Li, La, Ti) unter Wärmeabgabe; hier bildet er stabile Hydride. Die Hydride bewirken als Ausscheidungen eine Versprödung [1], es ergibt sich durch dieses Phänomen aber auch eine Möglichkeit, Wasserstoff zu speichern. Allerdings kommen dafür technisch nur entsprechende intermetallische Verbindungen, wie TiFe und Mg_2Ni , in Frage [2]. Bei den Metallen der erstgenannten Gruppe – im Wesentlichen betrifft das Eisen und Stahl, in geringerem Maß Nickel und seine Legierungen – ist der Einfluss von Wasserstoff ausschließlich für die Bruch- bzw. Schadensforschung interessant.

Anfällig gegenüber Wasserstoffbruch sind besonders die hochfesten Stähle. So wurde die relativ geringe Wasserstoffmenge, die durch das Galvanisieren eingetragen wird (z. B. bei Gewindebolzen u. ä.) erst zum Problem, als man auf höhere Festigkeiten als 1250 MPa vergütete [3]. Der Bruch verläuft hier vorwiegend interkristallin. Da dies auch bei Härterissen und außerdem bei Anlassversprödung der Fall ist, ergeben sich gelegentlich Schwierigkeiten bei der Unterscheidung.

Stähle mit geringerer Festigkeit ($R_m < 1000$ MPa) brechen unter Wasserstoffeinfluss im Allgemeinen transkristallin, und zwar auf spezifische Weise, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

1. Fischaugen

Fischaugen als makroskopisch auffälligste Erscheinung des Wasserstoffbruchs finden sich auf den Bruchflächen von Schweißbiegeproben („Faltproben“), wenn die Elektroden oder das Schweißpulver nicht ordnungsgemäß getrocknet waren. Mit ihrem feinschimmernden Bruchgefüge heben sich Fischaugen vom Restbruch auch dann ab, wenn es sich bei diesem (s. *Bild 1*) um Sprödbbruch handelt. Das Zentrum von Fischaugen wird immer von gröberen Fehlstellen gebildet; im *Bild 1* sind es Bindefehler bzw. Schlackeneinschlüsse. An diesen konnte sich der Wasserstoff molekular sammeln („Speicher“).

Fischaugen entstehen erst, wenn die Fließgrenze überschritten wurde [4], [5] (*Bild 2*); ohne Fließvorgänge kann der Wasserstoff offensichtlich nicht bruchwirksam werden.

Im Raster(-elektronen-)Mikroskop zeigt sich für den Hof der Fischaugen ein transkristallines Bruchgefüge in ausgesprochen feiner Facettierung (*Bild 3a*). Ursache ist, dass die Trennung entlang von Gleitebenen ($\{110\}$ -Ebenen [6]) erfolgt. Beim normalen Sprödbbruch (Spaltbruch) liefern dagegen die Würfelebenen $\{100\}$ den Bruchpfad.

Im krz. Gitter stehen sechs $\{110\}$ -Gleitebenen mit je zwei $[111]$ -Gleitrichtungen drei Spaltebenen gegenüber. Während der Sprödbbruch kaum die einmal gewählte Kristallebene verlassen kann (und er dadurch stärker aus der Hauptspannungsebene abgedrängt wird), ist dies beim Wasserstoffbruch durch Wechsel des Gleitsystems möglich. Als Folge bilden sich je Korn statt einer durchgehenden Spaltfläche (vgl. Bild 3b) viele kleine Teilflächen aus, was durch eine diffusere Reflexion auch mit bloßem Auge sichtbar ist. Mikroskopisch sind außerdem die einzelnen Körner nicht mehr voneinander zu trennen. Ausführlichere Betrachtungen zu Fischaugen sind in [7] enthalten.



Bild 1. Zwei größere Fischaugen auf der Bruchfläche einer Schweißbiegeprobe

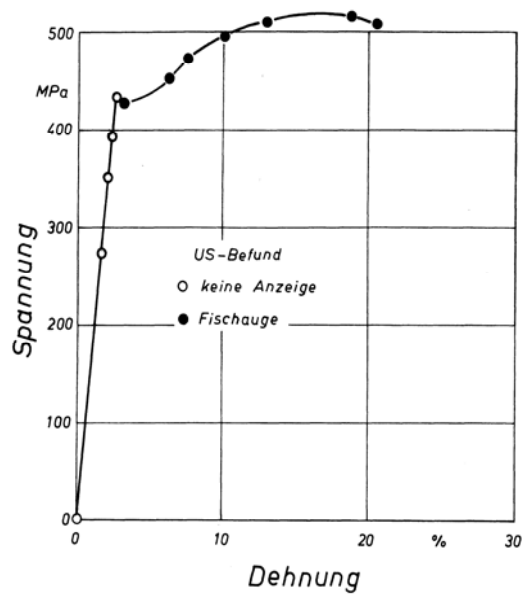


Bild 2. Schweißgut im Zugversuch: Die Fischaugenbildung setzt annähernd gleichzeitig mit dem Fließen ein (Ultraschallmessung) [5]

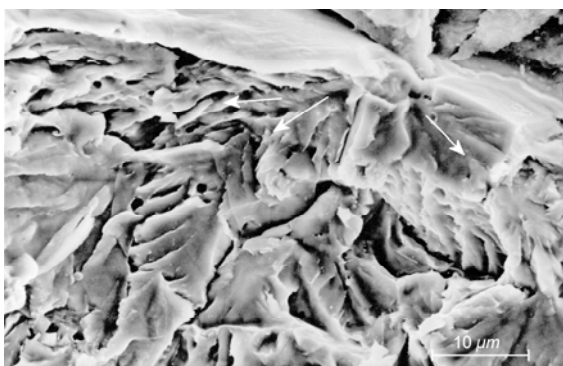
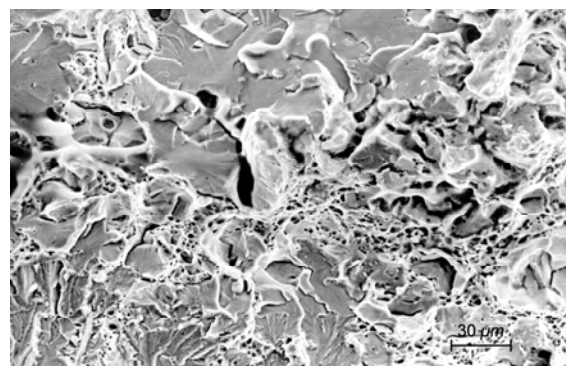


Bild 3. Fischaugen im Rastermikroskop
a) Riss-Start an der Porenwand



b) Übergang zum Sprödgewaltbruch (oben)

2. Blasenrisse

Weitere Einsichten in die Natur des Wasserstoffbruchs bringt die Blasenrissigkeit, die sich an Pipelines und Behältern einstellt, wenn das Medium (Erdöl, Erdgas) sauer ist, d. h. Schwefelwasserstoff enthält. Dieser greift Stahl nicht nur stark an ($\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2[\text{H}]$), er hindert außerdem die freigesetzten Wasserstoffatome am Zusammengehen zum Molekül („Rekombinationsgift“). Der eindiffundierende Wasserstoff rekombiniert dann teilweise an Einschlüssen und wird dadurch zum Druckgas. Als Folge davon kann die Rohr- oder Behälterwand gut sichtbare Blasen „ziehen“ (*Bild 4*). Dasselbe stellt sich auch beim Beizen ein, wenn die Inhibitorkonzentration zu niedrig ist.

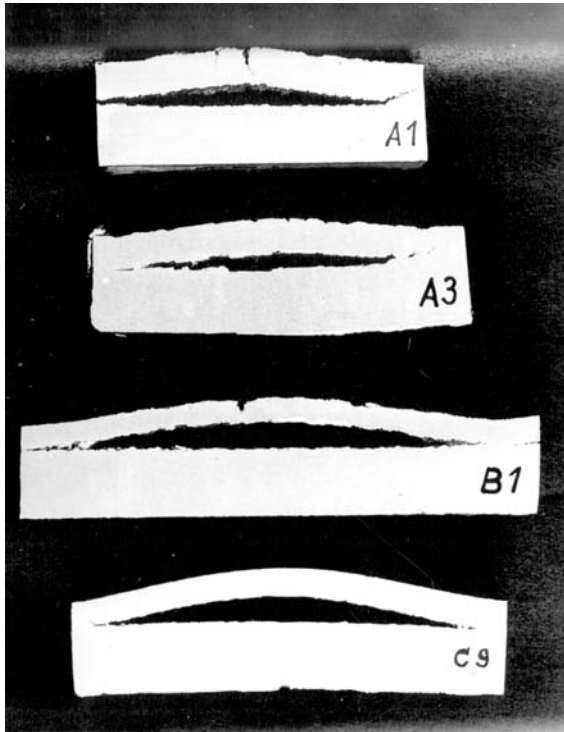


Bild 4. Blasen(-Risse) [8]

Bricht man solche Blasen auf und untersucht sie im Rastermikroskop, zeigt sich die metallische Matrix selten als geschlossener Bereich, dann eventuell mit „Minifischaugen“ (*Bild 5a*). Im Allgemeinen findet man Streifen (*Bild 5b*) oder nur Inseln (*Bild 5c*), die aber alle in der für Wasserstoffbruch typischen Weise strukturiert sind, also keine Gewaltbruchmerkmale aufweisen, wie sie *Bild 5d* für den analogen Fall des Terrassenbruchs zeigt.

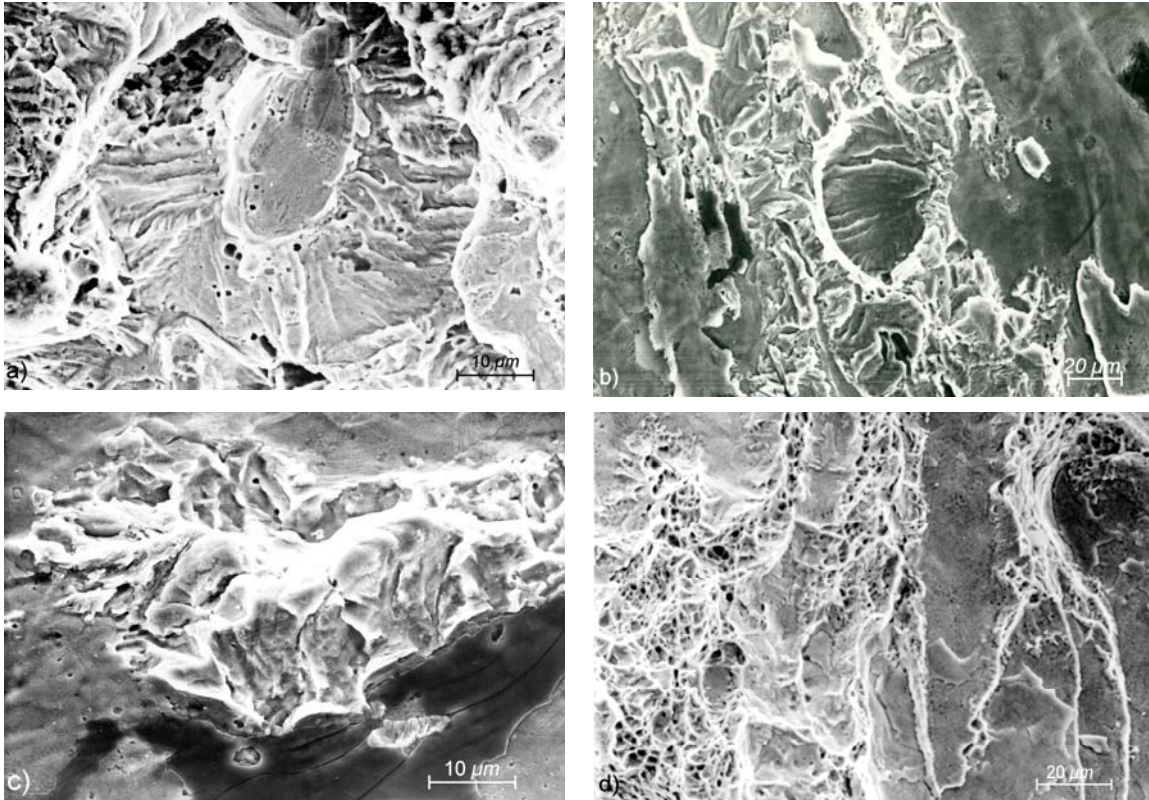


Bild 5. Aufgebrochene Blase

- a) „Minifischaug“, Einschulshohlraum als Zentrum
- b) Matrixsteg, gegenläufig gebrochen
- c) Matrixinsel als „inverses Fischaug“
- d) Terrassenbruch: Matrix als Wabenstrukturzone

Dass der Wasserstoff auch ohne äußere Belastung („Außenlast“) bruchwirksam werden kann, beschränkt sich auf die Walzebene, und zwar aus folgenden Gründen:

- Da sich Kraft aus Druck mal Fläche ergibt, wird zwangsläufig senkrecht zur Flachseite der Einschlüsse die höchste „Innenlast“ erzeugt.
- Die Einschlüsse bzw. ihre Hohlräume wirken in dieser Richtung als Innenrisse, an deren Ufern sich die Spannung „intensiviert“, d. h. der Spannungszustand wird dreiaxsig. Der zur Auslösung des Wasserstoffbruchs notwendige Betrag an lokalisierter Verformung, der den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IH} bestimmt, wird am ehesten hier aufgebracht

Blasen können mit der Zeit aufbrechen (s. Bild 4). Der eingesetzte Stahl war allerdings so stark mit Oxiden durchsetzt, dass man fast von Dopplungen sprechen kann.

Normalerweise sind die Blasenrisse kleiner und verteilen sich entsprechend der Lage der Einschlüsse (vorwiegend Sulfide) mehr über den Querschnitt (s. [9]). Deswegen sind sie nicht harmloser, denn durch ihr Wachstum bzw. die damit verbundene Aufweitung erhöht sich die Druckfläche auch in Längs- und Querrichtung, bis in Überlagerung mit der Außenlast senkrecht zu ihnen der Lokalbruch einsetzt (Bild 6).

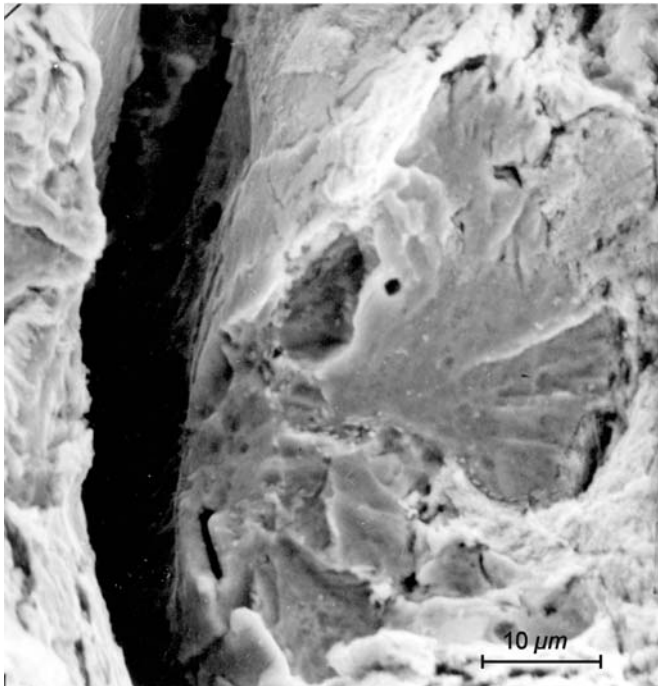


Bild 6. Längsprobe: Blase als Riss-Starter

Bei hoher Außenlast bzw. fortgeschrittenem Risswachstum bilden sich Einzelfischaugen auch an Blasenrissen bzw. an Einschlusshohlräumen, die kaum aufgeweitet sind (*Bild 7*). Durch dieses Querlaufen der Blasenrisse verliert der Stahl in Längsrichtung ungefähr die Hälfte seiner Tragkraft, in Querrichtung, auf die es bei einem Rohr ankommt (sie nimmt die Umfangsspannung auf), sogar drei Viertel davon [9]. Für diese Schädigungsart, d. h. Bruch ohne sichtbare Blasenbildung, hat sich die Bezeichnung „wasserstoffinduzierte Spannungsrissskorrosion“ eingebürgert, in der allerdings Ursache und Wirkung vertauscht sind (wasserstoffinduzierte (...) -Korrosion?).

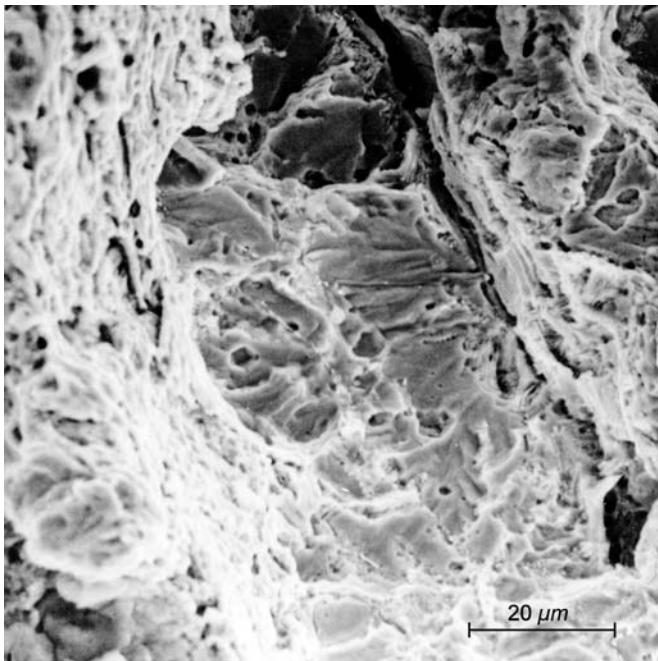


Bild 7. Querprobe: Fischauge an kaum aufgeweitetem Einschlusshohlraum

Wir hatten festgestellt, dass Wasserstoffbruch immer von Speichern her einsetzt, im mikroskopischen Bereich wie im makroskopischen, weswegen auch der Begriff Fischaugbeibehalten wurde („Fischaugeneffekt“). Verfolgt man das Risswachstum mit dem Stereomikroskop, was besonders gut an Proben möglich ist, die mit einem Keil verspannt wurden (DCB-Probe, große Messlänge), stellt man fest, dass das Risswachstum äußerst diskontinuierlich und evtl. auch hörbar abläuft. Nach dem hier vorgestellten Modell lässt sich das dadurch erklären, dass die Speicher erst dann auf vollen Druck kommen, wenn sie vom Spannungsfeld des Risses erfasst werden, sich also im Bereich stark dreiachsigen Spannungszustands befinden.

Handelt es sich um einen Innenriss, wie das in der Praxis im Allgemeinen gegeben ist, zieht sein Wachstum einen Verlust an (Innen-)Druck nach sich, weil u. a. das vom Riss umschlossene Volumen zunimmt. Der Rissfortschritt kommt also zum Stillstand. Dies erfolgt meist an einer Einschlusspalte, da die Rissspitze durch sie abgestumpft wird. Der Riss muss nun selbst erst durch nachdiffundierenden Wasserstoff aufgefüllt werden. Die zwischen Einschluss und Riss befindliche Matrix gerät dabei zunehmend unter Spannung, bis sie zu fließen beginnt und der Fischaugeneffekt ausgelöst wird. Das kann sowohl vom Einschluss als auch vom Riss bzw. von beiden gleichzeitig her geschehen.

Was lässt sich gegen diese Art der Schädigung tun? Die entscheidende Maßnahme besteht darin, den Kerbeffekt der Einschlüsse zu mildern, sie globular „einzuformen“. Üblicherweise erfolgt dies durch Zugabe von Kalzium [10], praktisch als Nebeneffekt der Entschwefelung [11]. Das lässt sich auch erreichen, indem nicht mit Aluminium, sondern nur mit Silizium desoxidiert wird [12], [13]. Die Sulfide scheiden sich dann, wie bei der Kalziumzugabe, schon in der Schmelze aus und nicht erst auf den Primärkristallen. Auch durch eine Langzeitglühung können Sulfide eingeformt werden; günstigenfalls sind 30 h bei 925°C ausreichend [14].

Die Tatsache, dass der Wasserstoff allein nur an flachen Einschlüssen bzw. Hohlräumen („Flachspeicher“) Rissbildung auszulösen vermag, nicht aber an globularen („Kugelspeicher“), führt zu der Frage nach der Höhe des Innendrucks.

3. Höhe des Innendrucks

Dafür haben sich bereits in den zwanziger Jahren *Bardenheuer* u. *Thanheiser* [15] angesichts der von ihnen untersuchten Beizblasen interessiert. Sie versahen einen kleinen, rohrartigen Behälter mit einem Manometer, tauchten ihn in verdünnte Schwefelsäure und schalteten ihn als Kathode. Der Druck stieg relativ schnell; bei ~30 MPa wurde der Versuch vorsichtshalber abgebrochen.

Ebenfalls bei elektrolytischer Beladung hat *Rößler* [16] später an überschweißten Kleinbohrungen Drücke von max. 55 MPa ermittelt, indem er die Menge des austretenden Wasserstoffs bestimmte.

Auf wesentlich höhere Drücke ist man bei theoretischen Betrachtungen gekommen. Eine solche lässt sich überschlagsmäßig leicht anstellen [17]: Grundlage ist das Sievertsche (Quadratwurzel)-Gesetz, das besagt, dass sich bei gegebener Temperatur die Löslichkeit des Wasserstoffs im Gitter mit der Quadratwurzel seines Drucks ändert. Im vorliegenden Fall interessiert die Umkehrung dessen, dass sich nämlich der Druck quadratisch zum Angebot an atomarem Wasserstoff verhält. Wird z. B. ein Bauteil, das weitgehend frei von Einschlüssen usw. ist, bei 1200 °C und Normaldruck (0,1 MPa) unter Wasserstoff genügend

lange geglüht, werden $7,5 \text{ cm}^3 \text{ H}$ je 100 g Fe aufgenommen (*Bild 8*). Bei Raumtemperatur liegt die Löslichkeit des idealen Gitters um vier Größenordnungen niedriger, um die es nach dem Abschrecken übersättigt ist. Da sich dies in den Druck quadratisch umsetzt, müsste dieser für hinreichend kleine Speicher um acht Größenordnungen steigen, von $0,1$ auf 10^7 MPa .

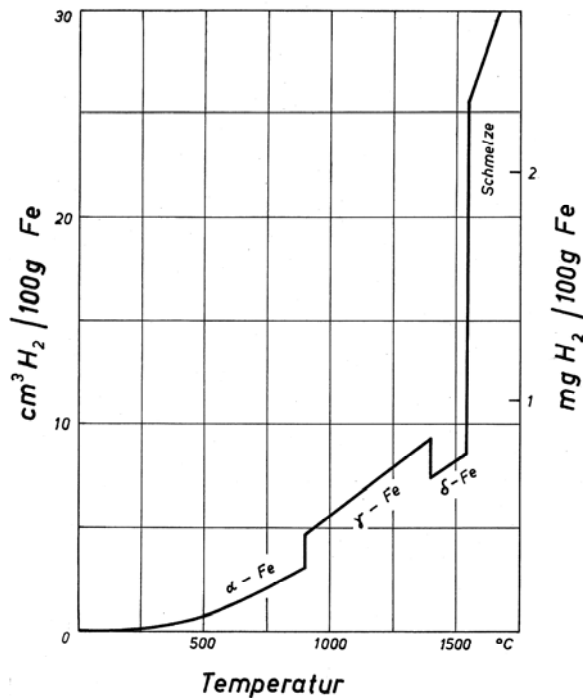


Bild 8. Löslichkeit von Wasserstoff in Stahl bei einem äußeren Druck von $0,1 \text{ MPa}$

Die ersten Berechnungen lagen mit $7 \cdot 10^5 \text{ MPa}$ [18], [19] auch nicht wesentlich unter diesem Wert. Aufgrund von Durchtrittsmessungen ermittelten *Naumann* u. *Carius* [20] für H_2S -Angriff ein Wasserstoffangebot auf der Probenoberfläche, das einem Druck von max. 10^5 MPa entspricht. Diesen „Angebotsdruck“ (engl. fugacity) hielten sie, da sich ja ein Gleichgewicht einstellen muss, auch als Innendruck für möglich. Auf eine Größenordnung weniger, also 10^4 MPa , kamen hierfür in einer neueren Arbeit *Wilde* u. a. [13]. Sie fanden außerdem, dass bei einem Angebotsdruck $<1000 \text{ MPa}$ kein Bruch mehr allein über die Innenlast zu erzeugen ist.

Nach einem Ansatz von *Phragmén* [21], in dem der Wasserstoff als „reales“ Gas behandelt wird, errechneten *de Kazinczy* [22], *Vibrans* [23] und *Pobinger* [24] Maximaldrücke für Hohlräume von etwas mehr als 10^3 MPa . Letztgenannter ließ für einen Gussblock, der durch Poren usw. zu $0,1\%$ hohl geworden ist, aber zwangsläufig nur über einen begrenzten Wasserstoffvorrat verfügt, einen Druck von max. 240 MPa zu. Das liegt noch wesentlich über den experimentellen Ergebnissen, speziell denen von *Rößler* [16] mit 5 MPa , die sich immerhin auf ein unendliches Angebot bezogen.

Man kann sich dem Problem auch von der Tatsache her nähern, dass, wie bereits diskutiert, der Wasserstoff bei Stählen mit globularen Einschlüssen harmlos ist, weil er die Hohlraumwände nicht ausreichend zum Fließen bringen kann. Dazu dürfte schon ein Druck genügen, der zwei Drittel der Fließgrenze entspricht [25]. Die weichsten Stähle haben eine

Fließgrenze von 190 MPa, den entsprechenden Zweidrittelwert von 130 MPa erreicht der Wasserstoff, jedenfalls für Kugelspeicher, mit Sicherheit nicht.

Spontane Rissbildung beim Beladen wurde dagegen für Reineisen gefunden [26], [27], dessen Fließgrenze bei ≈ 100 MPa liegt. Die dazu erforderlichen ≈ 70 MPa Druck kann der Wasserstoff, globulare Speicher vorausgesetzt, offenbar aufbringen (erinnert sei auch an die „Wasserstoffkrankheit“ von Kupfer und Silber). Bei einem Mittelwert von 100 MPa bleibt zu den theoretisch bestimmten Werten ein Unterschied von mindestens einer Größenordnung. Als Erklärung wäre denkbar, dass die Speicherwände mit steigendem Druck gegenüber dem andiffundierenden Wasserstoff abgedichtet werden, und zwar weil sich radial eine Druckspannungskomponente aufbaut. Um diese zu kompensieren, bedarf es eines äußeren Spannungsfelds mit möglichst ausgeprägter Dreiachsigkeit.

Zusammenfassung

Am Beispiel von Fischaugen bzw. Blasenrissen konnte Folgendes gezeigt werden:

- Der Wasserstoff diffundiert im Stahl zu Hohlräumen (Speichern) und rekombiniert dort unter Druckaufbau (Innenlast).
- Wenn an diesen Speichern die Fließgrenze überschritten wird, setzt von dort her der Bruch ein.
- Bei flach ausgebildeten Speichern bedarf es aufgrund ihrer großen Druckfläche und ihrer Kerbwirkung nicht unbedingt einer Außenlast zur Bruchauslösung.
- Bei anliegender Außenlast in Längs- und/oder Querrichtung dienen die Blasenrisse als primäre Riss-Starter; sie kennzeichnen damit das Anfangsstadium der „wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion“.
- Der erreichbare Innendruck dürfte für unverspannte Bereiche ≈ 100 MPa betragen; zumindest gilt das für globulare Speicher.
- Da sich das Bruchbild im mikroskopischen Bereich nicht prinzipiell von dem unterscheidet, wie es an Fischaugen dem bloßen Auge sichtbar wird, bietet sich für den Bruchvorgang allgemein die Bezeichnung „Fischaugeneffekt“ an.

Literatur

- [1] Zwicker, U.: Werkstofftechn. 5 (1974) 5, S. 233-284
- [2] Wicke, E.: Chem.-Ing.-Techn. 54 (1982) 1, S. 41-52
- [3] Steinhauser, W.: Luftfahrttechnik – Raumfahrttechnik 10 (1964) 4, S. 93-100
- [4] Erdmann-Jesnitzer, F. u. H. Kowalkowski: Arch. Eisenhüttenwes. 24 (1953) 7/8, S. 361-368
- [5] Valanti, V.: IIW-Doc. (Doc. Intern. Inst. Weld.) 11-21-58
- [6] Kikuta, Y., T. Araki u. T. Kuroda in: Fractography in failure analysis. ASTM STP 645, Philadelphia 1978, S. 107-127
- [7] Möser, M.: Bruch durch Wasserstoff – Kaltrissigkeit. Teil 2: Mechanismus des Wasserstoffbruchs: Fischaugen (-Effekt). Schweißtechnik, Berlin 34 [1984], S. 521-523
- [8] Rüdiger, H.: Prüfber., Leuna-Werke „W. Ulbricht“ (1977)
- [9] Pöpperling, R., u. W. Schwenk: Werkst. u. Korros. 31 (1980) 1, S. 15-20
- [10] –: BRD-Pat. 27 57 825 (1977)
- [11] Haastert, P.: Thyssen Techn. Ber. 11 (1980) 1, S. 8-12
- [12] Moore, E. M., u. J. J. Warga: Mater. Perform. 15 (1976) 6, S. 17-23
- [13] Wilde, B. E., C. D. Kim u. E. H. Phelps: Corros. 36 (1980) 11, S. 625-632
- [14] McFarland, W. H., u. J. T. Cronn: Metall. Trans. 12A (1981) 5, S. 1981-1985

- [15] *Bardenheuer, F., u. G. Thanheiser.*: Mitt. K.-W.-Inst. f. Eisenforsch. 10 (1928), S. 323-442
- [16] *Rößler, K.*: Neue Hütte 12 (1967) 2, S. 91-94
- [17] *Fast, J. D.*: Interaction of metals and gases, Vol. I. Philips Techn. Libr. Eindhoven 1965
- [18] *Luckemeyer-Hasse, L., u. H. Schenck*: Arch. Eisenhüttenwes. 6 (1932/1933), S. 209-214
- [19] *Schrader, H., u. V. G. Paranjpe*: Tisco 1 (1954) 1, S. 13-29
- [20] *Nauman, F. K., u. W. Carius*: Arch. Eisenhüttenwes. 30 (1959) 6, S. 361-370
- [21] *Phragmén, G.*: Jernkont. Ann. 128 (1944), S. 537-552
- [22] *de Kazinczy, F. J.*: Acta Met. 7 (1959) 6, S. 525-527
- [23] *Vibrans, G.*: Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961) 10, S. 667-673
- [24] *Pobinger, P. R.*: Arch. Eisenhüttenwes. 43 (1972) 7, S. 577-581
- [25] *Hill, R.*: The mathematical theory of plasticity. Clarendon Press, Oxford 1950, S. 98
- [26] *Van Ooijen, D. J., u. J. D. Fast*: Acta Met. 11 (1963) 3, S. 211-216
- [27] *Kusch, H.-G.*: Tag.-Bd. Spannungsrisskorrosion und Wasserstoffversprödung, Dresden 1975; S. 71-84

Anmerkung: Seiten- und Spaltenumbruch weichen vom Original ab.