

DIE WIRKUNG EINER ZWEITPHASE AUF DIE WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG VON EISEN-LEGIERUNGEN

E. Lunarska *, A. Gachechiladze **, A. Mikeladze **, M. Moeser***

* Institut für Physikalische Chemie, 01-223 Warschau, Polen

** Institut für Metallurgie, Tbilisi, UdSSR

*** Institut für Festkörperphysik und Elektronenmikroskopie, Halle, DDR

(Tagungsband der 4. Intern. Konferenz „Wasserstoff und Materialien“, Beijing, 9.-13. Mai 1988
Hrsg.: P. Azou, N. Chen, S. 311-319)

Originaltitel: **Effect of the second phase on hydrogen embrittlement of iron alloys**

(zu finden im englischsprachigen Teil dieser Homepage)

ZUSAMMENFASSUNG

Untersucht wurde die Wirkung von Wasserstoff auf das Verformungsverhalten sowohl von hochreinem Eisen als auch Eisen, welches Teilchen von Eisenoxid, Aluminiumoxid oder auch Karbide enthielt. Die Beladung mit Wasserstoff vor oder während der Zugverformung verursachte eine stärkere Versprödung der Eisenlegierungen, welche Karbide bzw. Al_2O_3 -Teilchen enthielten, im Vergleich zum Reineisen. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Plastizität war vernachlässigbar, wenn eisenoxidhaltiges Material kaltverformt und ausgelagert wurde. Entsprechend ergab sich auch kein Einfluss auf den Bruchmodus. Die Unterschiede in der Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung werden auf die Reinheit der Matrix und den Zustand der Matrix-Teilchen-Grenzfläche zurückgeführt. Die Beständigkeit der Eisenvariante, welche Eisenoxid-Teilchen enthält, gegenüber Wasserstoffversprödung wird damit erklärt, dass sich keine Kohlenstoffatome in fester Lösung befinden und der Zusammenhalt zwischen Matrix und Oxid schwach ausgeprägt ist.

EINFÜHRUNG

Wasserstoff erzeugt komplexe Wirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von Eisen-Legierungen. Trotz umfangreicher Untersuchungen ist die Möglichkeit gering, die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung von Materialien mit einer komplexen Struktur vorherzusagen. Der Grund liegt darin, dass die Wechselwirkung von Wasserstoff mit den unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften sich auf verschiedene Weise äußern kann. Im Falle von Reineisen wurden durch Wasserstoff sowohl Härtungs- als auch Erweichungseffekte erzeugt, für welche Erklärungen vorgeschlagen wurden. Der nächste Schritt, um das Verhalten des Wasserstoffs in Legierungen zu verstehen, besteht darin, Materialien zu studieren, die

aus einer hochreinen Matrix bestehen, in welche Einschlüsse von bekannter Zusammensetzung und Morphologie eingelagert sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Wasserstoffanfälligkeit von Eisen zu messen, welches Oxide und Karbide enthält. Der Einfluss dieser Teilchen auf die entsprechende Versprödung wird ermittelt.

EXPERIMENTELLES

Die chemische Zusammensetzung, Behandlung und mechanischen Eigenschaften der Legierungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Für die Ermittlung der inneren Reibung (engl.: Internal Friction = IF) und die Zug-Tests wurde Draht im Durchmesser von 0,8 bis 1,0 mm verwendet.

Die innere Reibung wurde für Proben gemessen, die bei man bei 600 °C ausgelagert hatte, welche aber **nicht** mit Wasserstoff beladen wurden. Die Frequenz betrug etwa 1 Hz bei einem Temperaturbereich von 0 bis 400 °C.

Die Zugversuche wurden mit einer Dehngeschwindigkeit von $\dot{\varepsilon} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ entweder bei gleichzeitiger Wasserstoffbeladung oder unter Luft nach einer Vorbeladung von 17 Stunden durchgeführt. Die Beladung erfolgte in einer Lösung aus 1N H₂SO₄ + 5mg/l As₂O₃ bei einer Stromdichte von 50 mA/cm².

Die Menge an Wasserstoff, die vom Material sowohl während des Zugversuches als auch während der Beladung der unbelasteten Proben (nach unterschiedlichen Zeiten) aufgenommen wurde, ermittelte man durch Vakuum-Extraktion bei einer Temperatur von 300 °C.

Metallographische und fraktographische Untersuchung wurden mit dem Lichtmikroskop bzw. dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

ERGEBNISSE

In Tabelle 2 wird die Analyse der Ausscheidungsphasen für die untersuchten Legierungen dargestellt. Das Fe-Material war frei von Zweitphasen.

In Abb. 1 wird das IF-Spektrum der untersuchten Legierungen gezeigt. Der niedrigste IF-Hintergrund findet sich bei Fe- und FeO-Materialien. Der IF-Peak, der sich bei 40 °C für die Fe- und FeC-Materialien ergibt, stellt die Snoek-Relaxation der Kohlenstoffatome im Gitter dar. Ähnliche Peaks erscheinen bei 50 °C für das FeO-Material; sie sind mit einer Relaxation der Sauerstoffatome verbunden. Peaks bei 200 °C für jeweils das FeC- und das FeO-Al₂O₃-Material ergeben sich aus der Köster-Typ-Entspannung

der interstitiellen Atome mit Versetzungen, welche die Teilchen umgeben. Peaks bei 300°C für die FeO- und FeO-Al₂O₃-Materialien werden der Anwesenheit von Eisenoxid-Teilchen zugeschrieben.

In Abb. 2 ist die jeweilige Menge an Wasserstoff angegeben, die von den unbelasteten Proben bei verschiedenen Beladungszeiten aufgenommen wurde. Sie wird dem Volumenanteil der Teilchen in den untersuchten Legierungen gegenüber gestellt. Die dispergierten Al₂O₃-Teilchen haben kaum Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme. Die Menge an Wasserstoff, die von den Proben aufgenommen wurde, welche während des Zugversuchs beladen wurden, findet sich ebenfalls in Abb. 2 wieder.

Die Änderung der Bruchdehnung für die vorbeladenen Proben (17 Stunden) wie auch für die Proben, die während des Zugversuchs beladen wurden, ist in Abb. 3 dargestellt. Der Wasserstoff, der in die kaltverformten FeO-Proben eingebracht wurde (entweder vor oder während Zugversuchs), wirkt sich auf die Plastizität nur gering aus. Die höchste Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffversprödung weist die FeC-Legierung auf. Im Falle der FeO-Legierung wirkt sich der Wasserstoff, welcher während der Zugprüfung aufgenommen wurde, stärker aus, als jener, der vor dem Test eingebracht wurde. Bei der FeO-Al₂O₃-Legierung hatte dagegen die Vorbeladung mit Wasserstoff den stärkeren Einfluss, vgl. Abb. 3.

Alle Materialien, die [frei von Wasserstoff] unter Luft getestet wurden, versagten voll durch Verformungsbruch. An den wasserstoffhaltigen Proben fanden sich „modifizierter“ Verformungsbruch (Abb. 4), wie auch Fischaugen (Abb. 5) sowie interkristalliner und transkristalliner Sprödbruch (Abb. 6).

Die besonderen Erscheinungsformen in der Bruchausbildung von unterschiedlich wasserstoffbeladenen Legierungen sind in Abb. 3 eingetragen. Die kalt vorverformten FeO- und FeO-Al₂O₃-Legierungen weisen Verformungsbruch bei beiden Arten der Wasserstoffbeladung auf.

Bei den ausgelagerten Materialien ändert der Wasserstoff den Bruchmodus: Fischaugen fanden sich vereinzelt in FeO-Legierungen. Dagegen sah man interkristalline und transkristalline Strukturen bei der FeO-Al₂O₃-Legierung. Vollständig interkristallin versagte die FeC-Legierung bei beiden Arten der Wasserstoffbeladung.

DISKUSSION

Die mechanische Prüfung und die fraktographischen Untersuchungen zeigen, dass Eisen, welches Eisenoxidteilchen enthält, eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber Wasserstoffversprödung aufweist. Die kaltverformte FeO-Legierung, deren Festigkeit der von Baustahl nahe kommt, versagte duktil (nur geringe Abnahme der Plastizität). Das gilt trotz der Tatsache, dass die Legierung zehnmal mehr Wasserstoff aufgenommen hatte, als zur Auslösung von Sprödbruch bei der Fe- und FeC-Legierung erforderlich war, vgl. Abb. 2 und Abb. 3.

Der Grund für die Unterschiede im Verhalten der untersuchten Legierungen und insbesondere die hohe Beständigkeit der Eisen-Eisenoxid-Legierungen gegenüber Wasserstoffversprödung liegt darin, dass Differenzen in der Reinheit bestehen. Weiterhin ist der Spannungszustand in der Metall-Teilchen-Grenzfläche von Einfluss.

Wie aus den IF-Messungen folgt, ist die Reinheit des Eisenmaterials ausreichend, um die wasserstoff-induzierte Erweichung zu erklären (niedriger Snoek-Peak, kein Köster-Peak). Allerdings ist dieser Effekt nur in der Region des Einfachgleitens zu beobachten. Im Falle einer komplexen Bewegung der Versetzungen werden diese behindert, was zur Bildung von Risskeimen in Bereichen der plastischen „Inkompatibilität“ führt, wie es für das Fe-Material gefunden wurde.

In mehrphasigen Materialien erfolgt das Einfachgleiten nur innerhalb von sehr kleinen Bereichen, insofern kann die hohe Beständigkeit des FeO-Materials gegenüber Wasserstoffversprödung auf die Gegenwart von Eisenoxiden zurückgeführt werden.

Der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) von Matrix und Einschluss beeinflusst den Zustand der Matrix-Teilchen-Grenzfläche. Das führt zur Ausbildung entweder einer lokalen Spannungskonzentration (wenn der α -Wert des Teilchenmaterials geringer ist als derjenige der Matrix) oder zur Entstehung von Hohlräumen an Einschlüssen (wenn der α -Wert für die Teilchen höher ist als für die Matrix). In Tabelle 3 sind die Werte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Phasen und der jeweilige Zustand der Grenzfläche zwischen den Einschlüssen und der α -Fe-Matrix wiedergegeben.

Bei der FeO-Legierung ist zu erwarten, dass sich Hohlräume ausbilden oder zumindest die Haftung der Eisenoxide an der Matrix des α -Eisens geschwächt wird. Im Falle einer Wasserstoffbeladung dienen diese Grenzflächen als Fallen, in denen sich Wasserstoff ansammeln kann, ohne Schaden anzurichten. Entsprechend steigt die Wasserstoffaufnahme, wenn sich der Volumenanteil der Eisenoxide erhöht, vgl. Abb. 2. Wird dieses Material vorgedehnt, wachsen die Hohlräume, d. h., die Wasserstoff-Fallen vergrößern sich. Trotz der Verfestigung des Metalls sinkt also durch die Vordehnung die Anfälligkeit gegenüber der Wasserstoffversprödung.

Im Falle der Wasserstoffbeladung von Eisen-Eisenoxid-Material während der Dehnung wird der Wasserstoff aus der Matrix in die Hohlräume geschwemmt, welche durch die plastische Verformung wachsen. Aus diesem Grund kann das Material große Mengen an Wasserstoff aufnehmen, ohne dass es zur Rissbildung kommt, vgl. Abb. 2 und Abb. 3. Das Dehnen des vorbeladenen Eisen-Eisenoxid-Materials bewirkt eine Wiederauflösung von Wasserstoff in den Gleitbändern. Daraus ergibt sich die Bildung von Fischaugen, wie es bei der ausgelagerten Fe-FeO-Legierung zu sehen war, vgl. Abb. 3. Aus der IF-Mes-

sung ergab sich, dass eine gewisse Menge an Sauerstoff in der Matrix des FeO-Materials gelöst ist, doch scheint seine Wirkung weniger schädlich zu sein als die des Kohlenstoffs.

Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, können sich an Al_2O_3 - und Fe_3C -Teilchen im α -Eisen lokale Spannungen und komplexe Versetzungsstrukturen ausbilden. Dies wird durch die IF-Messung bestätigt, welche das Auftreten von Köster-Peaks in diesen Materialien ergab, vgl. Abb. 1.

Beim FeC-Material diffundiert der Wasserstoff zu den Bereichen mit hoher Spannungskonzentration, gegeben durch die Grenzfläche zwischen den Karbiden und der Eisenmatrix. Der Wasserstoffgehalt, welcher zur Auslösung der Rissbildung benötigt wird, ist sehr gering, vgl. Abb. 2 und 3.

Im FeO- Al_2O_3 -Material konkurrieren die Eisenoxid- und Al_2O_3 -Teilchen miteinander. Die Eisenoxide dienen als Keimstellen für Hohlräume. Dagegen beeinflussen die Al_2O_3 -Teilchen, welche mit Durchmessern von weniger als 100 Å sehr klein sind, die Versetzungsbewegung und somit die plastische Verformung bereits in einer wasserstoff-freien Matrix. Wird das FeO- Al_2O_3 -Material während der Verformung mit Wasserstoff beladen, wirken sich die Eisenoxide stärker aus, was besonders für das vorgedehnte Material gilt. Entsprechend fällt die Neigung zur Wasserstoffversprödung gering aus.

Das Al_2O_3 -haltige Material wird stärker versprödet, wenn die Proben bereits vor dem Verformungstest beladen werden, bedingt durch die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit einer komplexen Versetzungsstruktur, die sich ihrerseits aus der Anwesenheit der Al_2O_3 -Teilchen ergibt.

SCHLUSSFOLGERUNG

Die hohe Beständigkeit von Eisen-Eisenoxid-Material gegenüber Wasserstoffversprödung ist darauf zurückzuführen, dass sich keine Kohlenstoffatome in fester Lösung befinden und dass der Zusammenhalt zwischen den Oxiden und der Matrix schwach ist.

LITERATUR

[1] Brooksbank, D.; Andrews, K. W.: J. Iron Steel Inst. 210 (1972) 246.

[2] Kubaschewski, O.; Hopkins, B. E.: "Oxidation of Metals and Alloys", Butterworths, 1962

siehe auch eine spätere und ausführlichere Darstellung des Themas:

Lunarska, E.; Mikeladze, A.: Effect of second phase particles on hydrogen embrittlement of iron alloys. International Journal of Hydrogen Energy, 22 [1997] 131-139

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung, Behandlung und mechanische Eigenschaften der verwendeten Legierungen

Legierung	chemische Zusammensetzung	H ₂ ppm	Behandlung	ϵ_f	σ_m MPa
Fe	5.6 ppm C+N	0.1	bei 600 °C	0.38	102
FeO	0.18 wt % O	0.7	kaltverformt bei 600 °C ausgelagert	0.075 0.47	980 470
FeO+ Al ₂ O ₃	wie oben + 4 wt % Al ₂ O ₃	0.2	kaltverformt bei 600 °C ausgelagert	0.084 0.275	804 230
FeC	0.68 wt % C+ 0.008 wt % N		bei 600 °C ausgelagert	0.242	580

Tabelle 2

Analyse der Zweitphasen der untersuchten Legierungen

Legierung	Volumenanteil	Durchmesser μm	Zusammensetzung, ermittelt durch EDS
FeO	0.064	4.6	Fe(Cr)-Oxide
FeO kaltverformt	0.04	5.0	Fe(Cr)-Oxide
FeO-Al ₂ O ₃	0.016	4.6 0.1	Fe(Cr)-Oxide Al ₂ O ₃
FeO-Al ₂ O ₃ , kaltverformt	0.017	4.4 0.1	Fe(Cr)-Oxide Al ₂ O ₃
FeC	0.21	1.8	Fe ₃ C rundlich

Tabelle 3

Elastische Eigenschaften der Phasen

	α -Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₃ C
Koeffizient der thermischen Ausdehnung $\alpha \cdot 10^6$	11.46	14.2	12.2	8.0	6.3
Zustand der Grenzfläche zwischen Matrix und Teilchen	–	Hohlraum	Hohlraum	Verspannung	Verspannung
Quelle	[1]	[2]	[2]	[1]	[1]

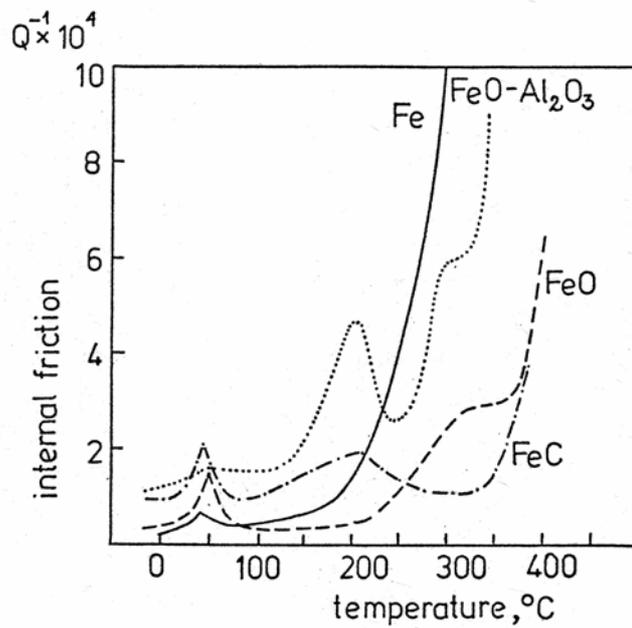


Abb. 1: Spektrum der inneren Reibung für die untersuchten Legierungen nach Alterung bei 600°C

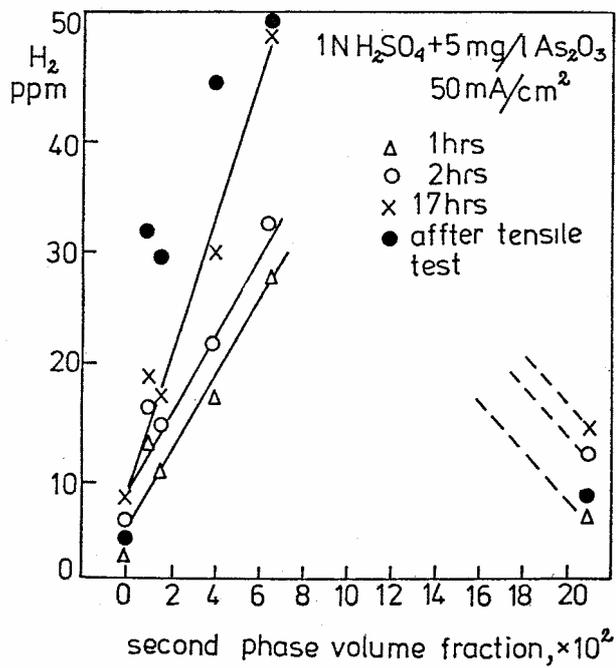


Abb. 2: Menge des aufgenommenen Wasserstoffs in unbelasteten Proben nach verschiedenen Beladungszeiten, weiterhin in Proben bei Beladung während des Zugversuchs; jeweils in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Teilchen

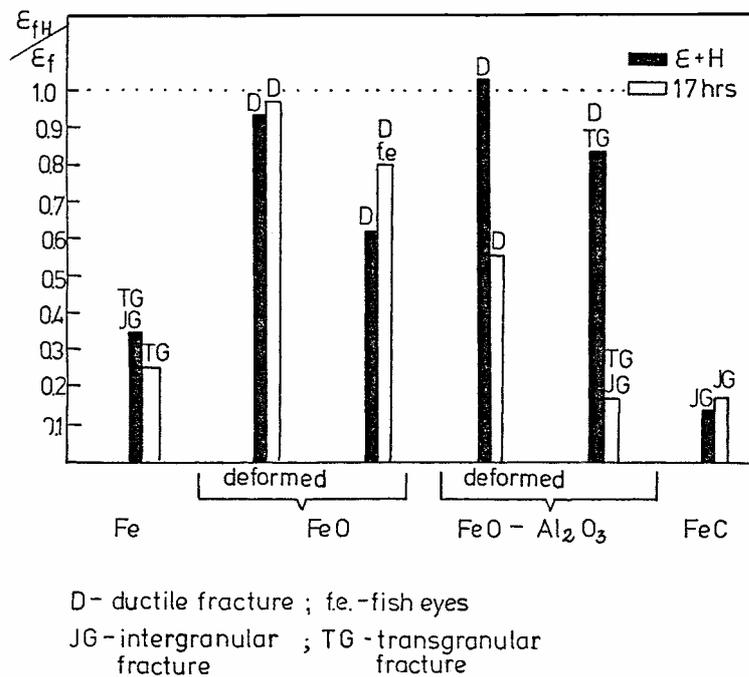


Abb. 3: Auswirkung einer Vorbeladung (für 17 Stunden) sowie einer Beladung während des Zugversuchs auf die Bruchdehnung der verschiedenen Legierungen

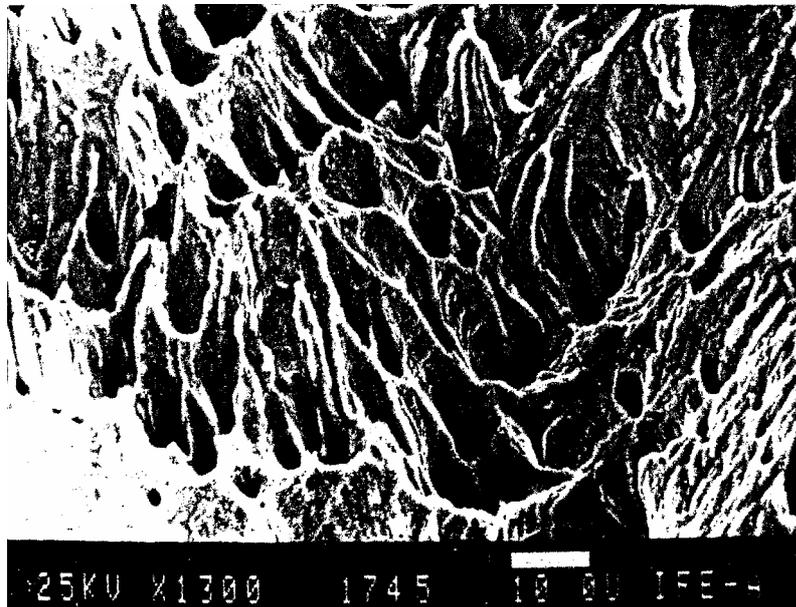


Abb. 4: Modifizierter Verformungsbruch einer kaltverformten FeO-Al₂O₃-Probe bei Wasserstoffbeladung während des Zugversuchs

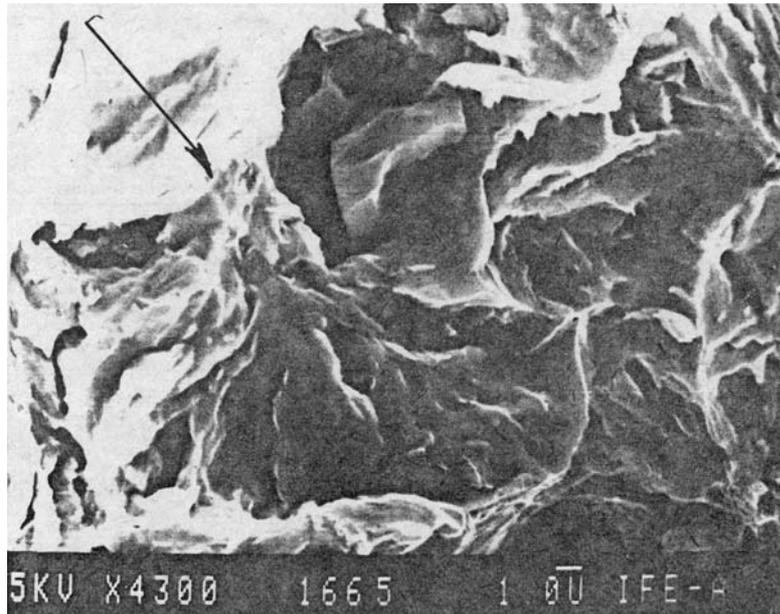


Abb. 5: Fischaugen auf der Bruchfläche einer ausgelagerten und mit Wasserstoff vorbeladenen FeO-Probe

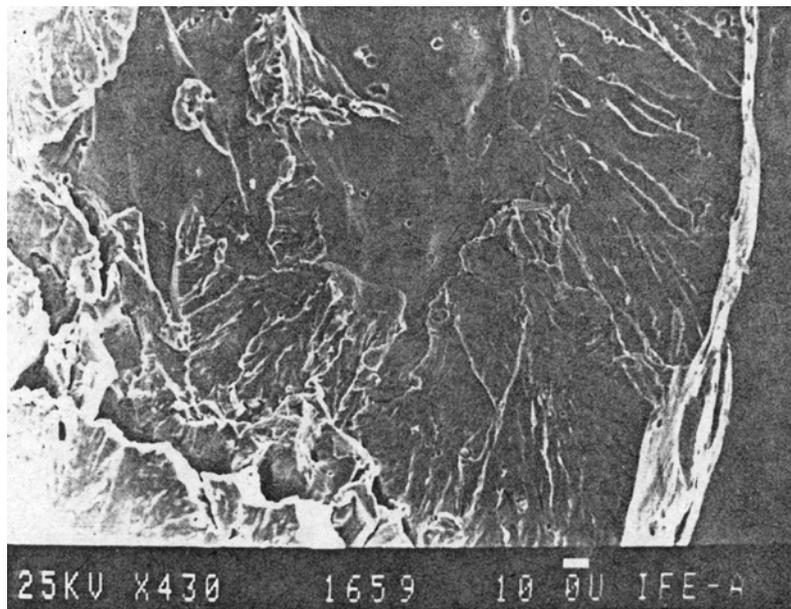


Abb. 6: Interkristalline und transkristalline Bruchflächenanteile bei einer ausgelagerten und vorbeladenen FeO-Al₂O₃-Probe

POSTLECTURE

Frage: M. HABASHI

Ich denke, dass der große Unterschied zwischen den Ausdehnungskoeffizienten Matrix / Oxid nicht den einzigen Faktor hinsichtlich der Wasserstoffversprödung darstellt. Weiterhin können auch Form und Verteilung dieser Oxide wesentlich sein, um eine Wasserstoffversprödung auszulösen.

Antwort: E. LUNARSKA

Zweifellos beeinflussen sowohl die Form und als auch die Verteilung der Teilchen der Zweitphase die Empfindlichkeit gegenüber der Wasserstoffversprödung stark. Allerdings enthalten alle untersuchten Materialien ausschließlich Teilchen von rundlicher Form (nichtgelängt), welche homogen in der Masse verteilt sind, so dass in diesem Fall die Unterschiede in der Anfälligkeit nur durch die Kräfte der Phasenbindung bestimmt werden.

Frage: C. ALTSTETTER

Ich verstehe Ihre Erklärung so, dass die Wirkung von Teilchen darin besteht, dass an ihnen Hohlräume entstehen können und diese Hohlräume dann als harmlose Senken für H_2 dienen. Würden Sie darin zustimmen, dass die kleinen Inseln von γ , wie sie in Dualphasenstählen vorliegen, die gleiche positive Wirkung entfalten?

Antwort: E. LUNARSKA

Da die Löslichkeit der γ -Phase für den Wasserstoff höher ist als die der α -Phase, ist es durchaus möglich, dass diese Inseln im Dualphasenstahl als harmlose Wasserstoffsinken dienen.

Frage: F. MOUSSY

Werden irgendwelche Hohlräume an den Zweitphasenteilchen während der Warm- und Kaltverformung Ihres Grundmaterials erzeugt?

Antwort: E. LUNARSKA

Die Hohlräume (oder zumindest die Schwächung des Grenzflächen-Zusammenhalts) an Eisenoxidteilchen in Eisen bilden sich während jeder Behandlung aus, die mit einer Erwärmung und Abkühlung des Materials verbunden ist: Verfestigung, Sintern, Schmieden, Wärmebehandlung. Durch das Kaltwalzen von reinem Eisen werden diese Hohlräume vergrößert, wie im vorliegenden Fall zu sehen war.

Frage: M. HABASHI

Wie haben Sie die Wasserstoffgehalte in Ihren Materialien gemessen? War es am Schmelzpunkt?

Antwort: E. LUNARSKA

Um den Gehalt an Wasserstoff in den entsprechend beladenen Proben zu ermitteln, wurde die Vakuum-Extraktion bei 300 °C eingesetzt.